

КРИОХИМИЧЕСКИЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ МЕНШУТКИНА

А.С. Кизилова

kizilova.arina@yandex.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрены особенности криохимических процессов. На основании модели химического процесса, а также изученных кинетики и механизма реакций различного типа в замороженных растворах представлены кинетические криохимические параметры реакции Меншуткина

Ключевые слова

Кинетика, анализ, реакция, замороженный раствор, скорость процесса

Поступила в редакцию 12.12.2016

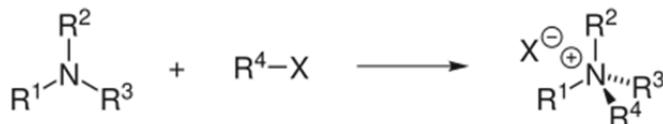
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Классическая теория кинетики химических реакций предполагает, согласно уравнению Аррениуса,

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right),$$

экспоненциальную зависимость кинетических параметров химических реакций от температуры. В тоже время, как было показано в [1], в определенных условиях наблюдается аномальное отклонение от общепринятых представлений. Методы математического моделирования также отмечают случаи эмпирического доказательства, аномального поведения кинетики реакции разложения диацетонного спирта в замороженных растворах [2].

Для уточнения температурных зависимостей химических реакций в экстремальных криоскопических условиях выбрана достаточно изученная реакция Меншуткина, которая включает в себя алкилирование третичных аминов алкилгалогенидами с образованием четвертичных аммониевых солей:



Реакция была открыта русским химиком Николаем Александровичем Меншуткиным в 1890 г. Обычно она проводится в полярных растворителях. Скорость реакции Меншуткина зависит от природы заместителей на азоте и галогена. Эмпирически показано, что скорость реакции Меншуткина уменьшается с увеличением объема заместителей [3]:

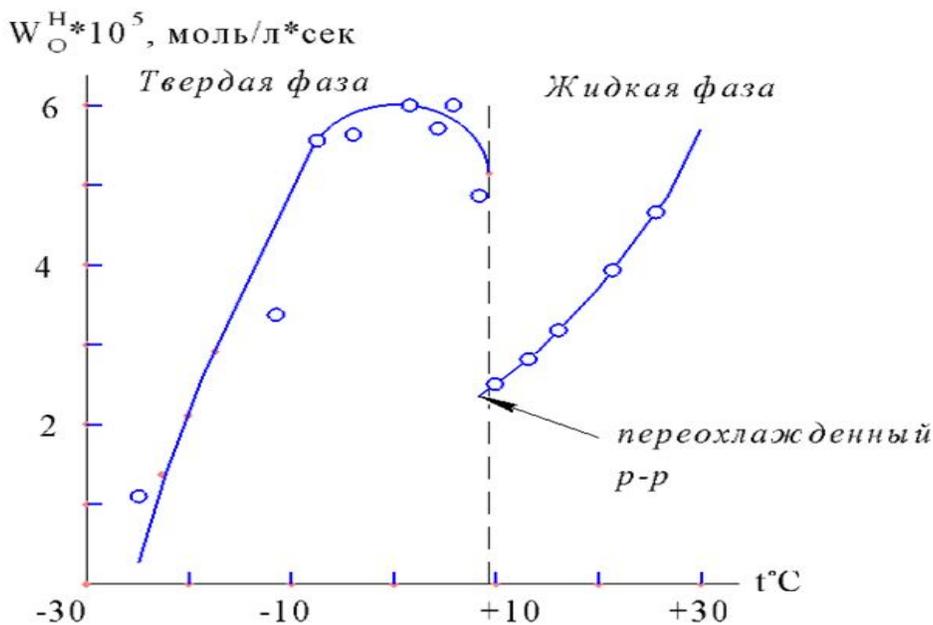


и в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$.

В качестве реагентов — третичных аминов и алкилгалогенидов — выбраны триэтиламин ($(C_2H_5)_3N$) и иодистый метил CH_3I .

Методом контроля скорости протекания реакции в растворах в криохимических условиях, выбран метод потенциометрического титрования. Потенциометрический метод основан на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала электрода, реагирующего на изменение активности того или иного компонента или продукта реакции. Методика проведения эксперимента не отличалась от описанной ранее [4]. Первоначально на основании экспериментально полученных кинетических кривых были рассчитаны начальные скорости реакции W Меншуткина (на примере реакции триэтиламина ($(C_2H_5)_3N$) с иодистым метилом CH_3I) от температуры растворителя. Указанную реакцию осуществляли в растворе, замороженном в жидком азоте, в различных по своей природе растворителях. В качестве растворителей выбраны нитробензол, диоксан и вода.

Значение температуры, при котором реально наблюдаемые значения начальных скоростей реакции W триэтиламина ($(C_2H_5)_3N$) с иодистым метилом CH_3I (в различных по своей природе растворителях) в растворе максимальны (табл. 1), выбрано $-5\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок). Экстремальная зависимость скорости реакции от температуры наблюдалась во всех изученных растворителях.



Зависимость начальных скоростей реакции W от температуры растворителя t

На основании приведенных ниже эмпирических данных, в дальнейшем температура проведения реакции Меншуткина выбрана равной $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Итоговые значения теоретически рассчитанных значений начальных скоростей реакции W с использованием уравнения Аррениуса и реально наблюдаемые значения

начальных скоростей реакции W реакции триэтиламина $(C_2H_5)_3N$, с иодистым метилом CH_3I в различных по своей природе растворителях при температуре $-5\text{ }^\circ\text{C}$ приведены в табл. 2.

Значения температур, при которых значения начальных скоростей максимальны

Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$
Бензол	- 5
Нитробензол	-5
Диоксан	- 6
Вода	- 8

Таблица 1

Наблюдаемые и рассчитанные значения начальных скоростей реакции триэтиламина с иодистым метилом в различных растворителях и величина ускорения реакции

Растворитель	$W_0^H, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \times \text{С}}$	$W_0^P, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \times \text{С}}$	$\frac{W_0^H}{W_0^P}$
Бензол	$4,4 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-8}$	50
Нитробензол	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$	> 10
Диоксан	$1,8 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-7}$	50
Вода	$5,7 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-9}$	1000

Триэтиламин легко алкилируется, образуя четвертичные аммониевые соли. Из таблицы видно, что величина ускорения реакции Меншуткина зависит от природы растворителя и варьируется от одного до трех порядков. Наибольшее ускорение реакции Меншуткина при выбранной температуре наблюдается при использовании в качестве растворителя воды.

Величина относительного ускорения реакции Меншуткина в указанных условиях также сильно зависит от начальных концентраций реагентов.

Наблюдаемые и рассчитанные значения начальных скоростей реакции триэтиламина с иодистым метилом в бензоле при температуре $-5\text{ }^\circ\text{C}$ для различных начальных концентраций реагентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Наблюдаемые и рассчитанные значения начальных скоростей реакции триэтиламина с иодистым метилом в бензоле для различных начальных концентраций реагентов и величина ускорения реакции

$[(C_2H_5)_3N]_0 = [(CH_3I)]_0, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$W_0^H, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \times \text{С}}$	$W_0^P, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \times \text{С}}$	$\frac{W_0^H}{W_0^P}$
0,2	$6,2 \times 10^{-5}$	$9,2 \times 10^{-6}$	7
0,02	$4,4 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-8}$	50

Из данных табл. 2 следует, что эффект аномального поведения кинетических параметров реакции Меншуткина тем выше, чем ниже исходные концентрации реагентов. Последнее отличается от общепринятых представлений о влиянии концентраций реагентов на кинетические параметры химических реакций [5].

Выявленные закономерности свидетельствуют о наблюдаемом аномальном поведении кинетических параметров реакции Меншуткина в замороженных растворах. Вместе с тем, возникает необходимость проведения дополнительных исследований с применением других, независимых методов, что позволит подтвердить существующие теоретические предположения или выдвинуть иные механизмы и направления исследований криохимических реакций в растворах.

Выражаю благодарность научным руководителям за возможность проведения математической обработки экспериментальных данных.

Литература

1. Степанов М.Б., Волков А.А. К вопросу о протекании криохимических реакций в растворах Постановка задачи // Science Time. 2016. № 5. С. 634–638.
2. Кизилова А.С. Анализ кинетики реакции разложения диацетонового спирта в замороженных растворах // Молодежный научно-технический вестник. № 9.
URL: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/849499.html> (дата обращения: 01.12.2016).
3. Вацуро К.В., Мищенко Г.П. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. 528 с.
4. Степанов М.Б. Кинетика и механизм некоторых химических реакций в замороженных растворах. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 1973. 133 с.
5. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н., Мингулина Э.И., Филиппов Э.Л. Курс общей химии. М.: Высшая школа, 1990. 446 с.

Кизилова Арина Сергеевна — студентка кафедры «Экология и промышленная безопасность», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва Российская Федерация.

Научные руководители — М.Б. Степанов, канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация; А.А. Волков, канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

CRYOCHEMICAL KINETIC PARAMETERS OF A MENSHUTKIN REACTION

A.S. Kizilova

kizilova.arina@yandex.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The article deals with the specifics of cryochemical processes. We present cryochemical kinetic parameters of a Menshutkin reaction based on a chemical process model and on the kinetics and reaction mechanisms studied for various types of reactions in refrigerated solutions

Keywords

Kinetics, analysis, reaction, refrigerated solution, process rate

© Bauman Moscow State Technical University, 2017

References

- [1] Stepanov M.B., Volkov A.A. On question of chemical reaction behavior in solvents. Problem setting. *Science Time*, 2016, no. 5, pp. 634–638 (in Russ.).
- [2] Kizilova A.S. Reaction kinetics analysis of diacetone decomposing in frozen solutions. *Molodezhnyy nauchno-tekhnicheskiy vestnik* [Electronic Periodical Youth Scientific and Technical Bulletin], no. 9. URL: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/849499.html> (accessed 01.12.2016) (in Russ.).
- [3] Vatsuro K.V., Mishchenko G.P. *Imennye reaktsii v organicheskoy khimii* [Nominal reactions in organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 528 p. (in Russ.).
- [4] Stepanov M.B. *Kinetika i mekhanizm nekotorykh khimicheskikh reaktsiy v zamorozhennykh rastvorakh*. Dis. kand. khim. nauk [Kinetics and mechanism of some chemical reactions in frozen solutions. Kand. tech. sci. diss.]. Moscow, Lomonosov MSU Publ., 1973. 133 p. (in Russ.).
- [5] Korovin N.V., Maslennikova G.N., Mingulina E.I., Filippov E.L. *Kurs obshchey khimii* [General chemistry course]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990. 446 p. (in Russ.).

Kizilova A.S. — student of Ecology and Industrial Safety Department, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — M.B. Stepanov, Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation; A.A. Volkov, Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.