

Быстрый метод изучения влияния температуры на скорость химических реакций

Сокращает продолжительность эксперимента по изучению кинетики за счет использования четырех независимых температурных зон одновременно



Авторы

Kevin Grant и Matt Quinn
Agilent Technologies,
Австралия

Введение

Во многих областях химии и медико-биологических наук необходимо глубоко понимать кинетику химических процессов. На скорость реакции могут сильно влиять разнообразные факторы, такие как температура, значение pH, давление и присутствие дополнительных химических соединений и макромолекул. Понимание того, как эти параметры влияют на кинетику, абсолютно необходимо в ряде областей, включая исследования ферментов, химический синтез, производство продуктов питания, а также те области промышленности, в которых необходимо обеспечить оптимальные условия хранения для достижения максимальной стабильности продукции. Чтобы четко описать и исследовать кинетику химических реакций зачастую применяются спектрофотометры видимого и ультрафиолетового диапазона (УФ-Вид), которые позволяют непрерывно измерять изменение степени поглощения света и, как следствие, концентрации веществ во времени.

Изучение влияния различных температур на скорость протекания химической реакции не только отнимает много времени, так как эксперимент надо повторять много раз при различных температурах, но и требует установки дополнительного оборудования в кюветное отделение спектрофотометра. Такое дополнительное оборудование зачастую использует проточную воду для поддержания заданной температуры образцов. Это привносит в эксперимент риски по утечке охлаждающей жидкости в спектрофотометр, дополнительный шум и проблемы с обслуживанием.

Последние разработки в области спектрофотометрического оборудования, которое используется для изучения влияния температуры на скорости протекания химических реакций, позволяют значительно сократить временные затраты и более точно контролировать температуру в кюветом отделении. Многозональный УФ-Вид спектрофотометр Agilent Cary 3500 Multizone позволяет измерять поглощение света четырех образцов при четырех различных температурах в одном эксперименте. Для высокоточного контроля температуры растворов в ходе эксперимента спектрофотометр Cary 3500 оборудован встроенными термодатчиками, погружаемыми в кюветы, а также позволяет регулировать температуру в каждой кювете, что хорошо подходит для проведения статических экспериментов при различных температурах. Встроенный многокюветный держатель прибора поддерживает температуру проб в диапазоне от 0 до 110 °С с помощью элемента Пельтье без охлаждающей жидкости, но с воздушным охлаждением.

В данном исследовании было изучено, насколько методика измерения скорости протекания химической реакции при четырех различных температурах одновременно позволяет сократить затраты времени на кинетические исследования. Для этой цели была использована реакция гидролиза пара-нитрофенилацетата (pNPA). Данная реакция хорошо изучена. Скорость ее протекания зависит от температуры.

Экспериментальная часть

В щелочных растворах пара-нитрофенилацетат легко гидролизуется до пара-нитрофенола. Пара-нитрофенилацетат имеет максимум поглощения на длине волны 270 нм, а пара-нитрофенол – в диапазоне от 405 до 410 нм в зависимости от температуры. Для одновременного определения скорости расхода пара-нитрофенолацетата и накопления пара-нитрофенола в ходе реакции применялся метод периодического сканирования всего диапазона длин волн. Эксперимент проводился при значении pH 7. В эксперименте определялась скорость протекания реакции при температуре 80 °С.

Образцы

Раствор 0,0001 моль/л пара-нитрофенолацетата в метаноле. Фосфатный буферный раствор, содержащий 100 ммоль/л хлорида натрия, 0,1 ммоль/л ЭДТА и 10 ммоль/л ортофосфата натрия, значение pH доводилось до 7,0.

Неразведенный буферный раствор использовался для определения базовой линии и в качестве раствора сравнения при проведении эксперимента. Для проведения эксперимента применялись стандартные кварцевые кюветы объемом 3,5 мл с длиной оптического пути 10 мм, снабженные звездообразной магнитной мешалкой со скоростью 500 об/мин.

Оборудование и методика выполнения эксперимента

Все измерения проводились на спектрофотометре видимого и ультрафиолетового диапазона Cary 3500 Multizone (рис. 1). Параметры методики приведены в табл. 1.



Рис. 1. Отсек для образцов УФ-Вид спектрофотометра Cary 3500 Multizone со встроенным многокюветным держателем. Держатель позволяет поддерживать для каждой пары измеряемого раствора и раствора сравнения различные температуры.

Табл. 1. Параметры прибора.

Параметр	Установленное значение
Диапазон длин волн (нм)	От 220 до 520 нм (сканирование)
Скорость сканирования (нм/мин)	1200
Ширина полосы спектра (нм)	5
Время усреднения сигнала (с)	0,1
Диапазон данных (нм)	2
Скорость вращения мешалки (об/мин)	500
Число температурных режимов	4
Температура (°С)	20, 40, 60, 80
Контроль температуры	Блочный

В каждую кювету вносилось 2980 мкл буферного раствора, после чего кювета помещалась в держатель (рис. 1). Через 10 минут, после уравнивания температуры, в кювету добавлялось 20 мкл раствора пара-нитрофенолацетата в метаноле.

Сканирование спектров поглощения раствора в диапазоне длин волн от 220 до 520 нм выполнялось каждые 30 секунд в течение 30 минут. Эти измерения выполнялись одновременно для каждой заданной температуры. Для построения кинетической кривой и определения скорости протекания реакции применялась встроенная функция кинетического исследования ПО Cary UV Workstation.

Результаты

В ходе гидролиза пара-нитрофенолацетата в щелочной среде происходит отщепление ацетатной группы. При значительном избытке воды в реакционной смеси реакцию можно считать протекающей по первому порядку. Однако при значении pH фосфатного буфера равном 7 скорость реакции значительно ниже, и она протекает в основном по второму порядку.

Влияние температуры

Результаты сканирования диапазона длин волн реакции гидролиза пара-нитрофенолацетата при четырех различных температурах показаны на рис. 2. Из рисунка очевидна связь между температурой пробы и скоростью протекания реакции, определенной из скорости накопления пара-нитрофенола (рис. 2). При температуре 80 °С на рисунке явно выделяются изобестические точки, что указывает на то, что при этой температуре происходит прямое превращение пара-нитрофенолацетата в пара-нитрофенол. На основе кинетических данных, полученных из отсканированных спектров поглощения при температуре 80 °С, по пику поглощения пара-нитрофенола при длине волны 408 нм строился график изменения поглощения во времени (рис.3). Постоянная скорости реакции второго порядка $k = 883,194$ (1/[мин*моль]) рассчитывалась с помощью встроенной функции анализа реакций второго порядка ПО Cary UV Workstation.

Спектры поглощения в диапазоне длин волн

Периодическое сканирование спектра поглощения в диапазоне длин волн позволяет одновременно наблюдать за расходом пара-нитрофенолацетата и за накоплением пара-нитрофенола (рис. 2). Спектр поглощения в диапазоне длин волн предоставляет дополнительную информацию, которая была бы потеряна при наблюдении на одной длине волны. Эта информация включает в себя существование возможных промежуточных продуктов реакции, а также незначительные изменения в составе пробы и возможность определения изобестических точек, как показано на рис. 2.

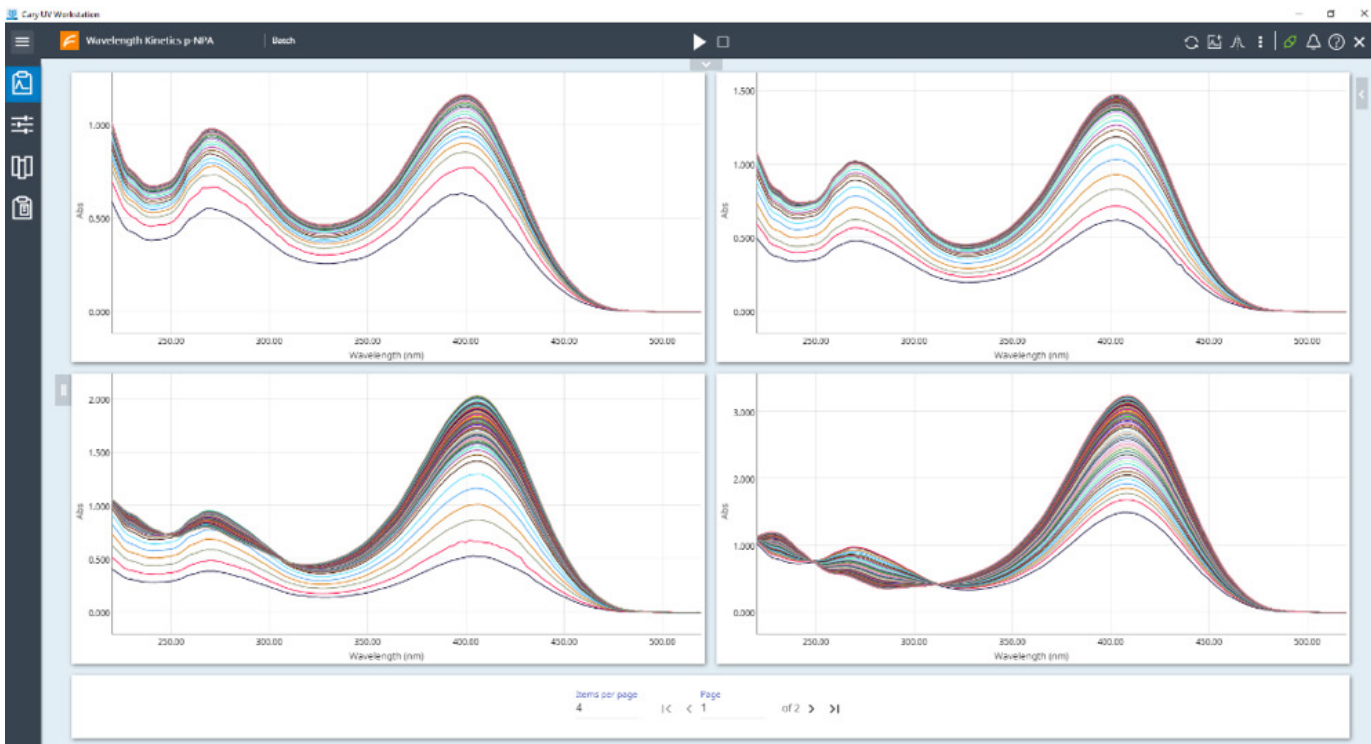


Рис. 2. Спектры поглощения в диапазоне длин волн от 220 до 520 нм, собранные в течение 30 минут после начала реакции при смешивании двух реагентов. Вверху слева – при 20 °С, вверху справа – при 40 °С, внизу слева – при 60 °С, внизу справа – при 80 °С.

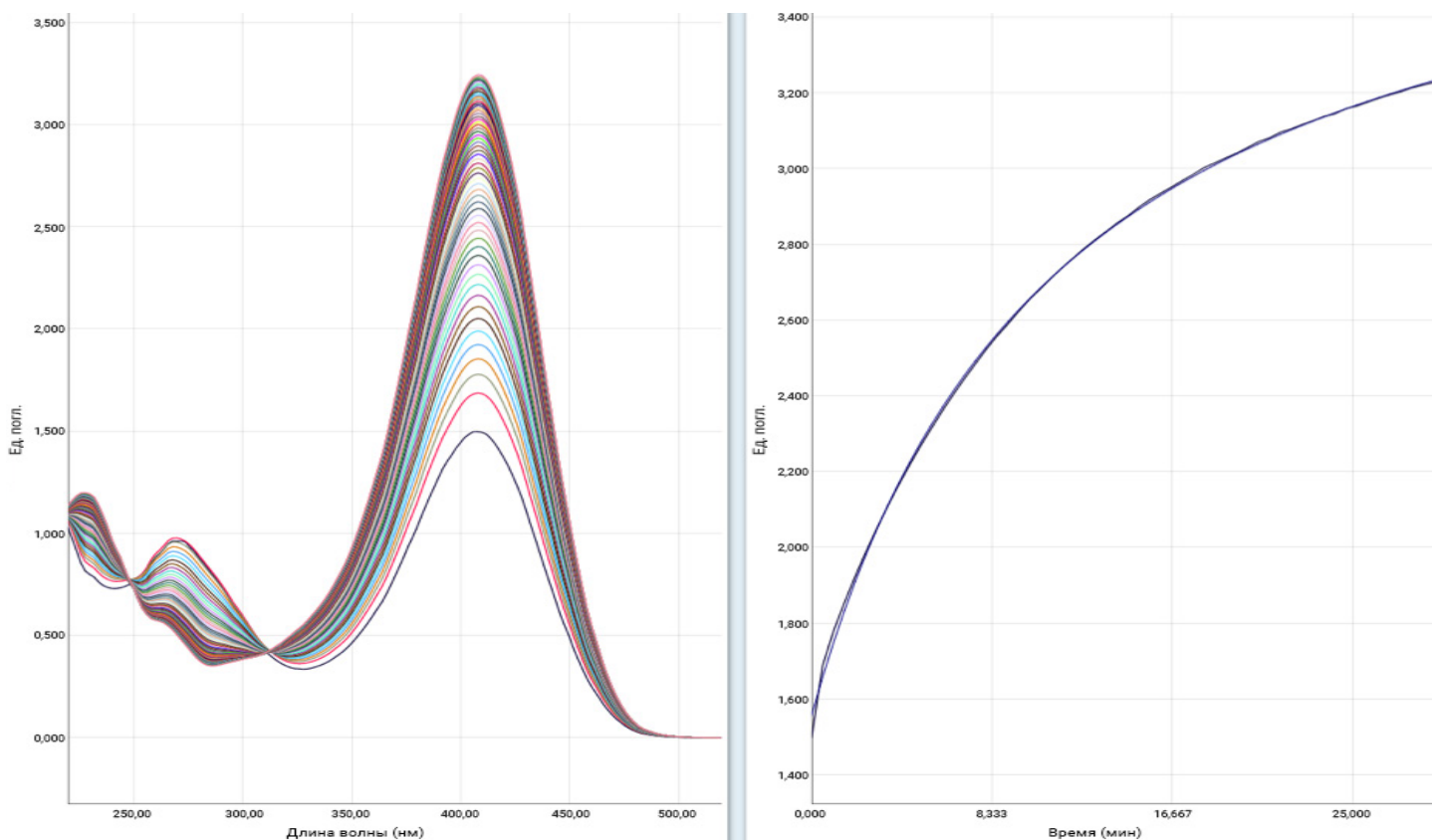


Рис. 3. Спектры поглощения реакционной смеси при 80 °С с характеристическими изобестическими точками (слева). Для определения скорости протекания реакции средствами ПО Cary UV Workstation строился график зависимости поглощения на длине волны 408 нм от времени.

Выводы

Многозональный УФ-Вид спектрофотометр Cary 3500 Multizone позволяет наблюдать за гидролизом четырех образцов паранитрофенолацетата при четырех различных температурах в одном эксперименте. Эксперимент продемонстрировал влияние температуры на скорость протекания реакции при температурах 20 °С, 40 °С, 60 °С и 80 °С одновременно в одном эксперименте, который занял 30 минут.

Быстрый сбор спектров поглощения в ходе эксперимента позволил интерпретировать результаты эксперимента на разных длинах волн. Хотя скорость протекания реакции можно определить для любой из четырех температур, механизм этой реакции для разных температур может отличаться. Спектры поглощения реакционной смеси в диапазоне длин волн позволяют сделать вывод о механизме реакции.

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

Для лучшего понимания химических взаимодействий и реакций абсолютно необходимо лучшее понимание кинетики химических реакций. Тщательные эксперименты для исследования зависимости скорости и механизма протекания реакции от температуры дают много необходимых данных, однако также отнимают много времени. Уникальная функция исследования нескольких проб при разных температурах УФ-Вид спектрофотометра Agilent Cary 3500 Multizone позволяет собирать данные о кинетике реакции в четыре раза быстрее, чем на традиционном спектрофотометре, что позволяет лаборатории выполнить исследование значительно быстрее.



Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.