УДК 547.233.4

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. А. Г. Ахмадуллина^{*a*, *}, Р. М. Ахмадуллин^{*a*}, А. С. Газизов^{*b*}, А. Т. Губайдуллин^{*b*}, А. В. Лисин^{*c*}

^{*a}</sup> НТЦ «AhmadullinS – Наука и Технологии» – ИП Ахмадуллина А.Г.,* 420029, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, Сибирский тракт 34, к. 10</sup>

^b Институт Органической и Физической Химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «ФИЦ «Казанский научный центр РАН»,

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова 8

^с ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет», 420015, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса 68

*e-mail: ahmadullins@gmail.com

Поступила в редакцию 28 мая 2019 г. После доработки 18 октября 2019 г. Принята к публикации 24 октября 2019 г.

Изучена новая гомогенная реакция диметилформамида (ДМФА) с акриловой кислотой. В результате реакции образуется новая кристаллическая внутренняя соль четырехзамещенного аммониевого основания 3-[2-карбоксиэтил(диметил)азаниумил]пропаноат и монооксид углерода. Строение аммониевого основания подтверждено методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии, рентгеноструктурным и элементным анализами. Выделение газообразного монооксида углерода подтверждено хроматомасс-спектроскопией. Установлен общий порядок реакции, равный 3. Определены кинетические параметры реакции.

Ключевые слова: диметилформамид, акриловая кислота, внутренняя соль, четырехзамещенное аммониевое основание, кинетика реакции.

DOI: 10.1134/S0514749219120085

Тетраалкиламмониевые соли, имеющие в своём составе карбоксильную группу, известны своими поверхностно-активными [1], бактерицидными и противомикробными [2, 3] свойствами, могут быть использованы для создания гидрофильных покрытий [4] и стабилизации различных наночастиц [5, 6]. Методы синтеза подобных соединений основаны на взаимодействии галогензамещённых карбоновых кислот с третичными аминами [7]; алкилгалогенидов с аминокислотами, содержащими третичную аминогруппу [8]; лактонов с третичными аминами [9]. Кроме того, описано присоединение третичных аминов к акриловой кислоте (аза-реакция Михаэля) [10]. В то же время возможность протекания реакций диметилформамида (ДМФА, 1) с непредельными кислотами с образованием тетразамещённых аммониевых оснований в литературе не описана.

В настоящей работе была изучена жидкофазная реакция ДМФА (1) с акриловой кислотой (2). Оказ-

алось, что продуктом этой реакции является ранее неизвестное бетаиновое соединение – 3-[2-карбоксиэтил(диметил)азаниумил]пропаноат (3). Соединение 3 образуется в результате взаимодействия 1 моль ДМФА (1) с 2 молями акриловой кислоты (2) с выделением монооксида углерода (4) в соответствии со схемой 1. Можно предположить, что первоначальной стадией реакции является термическое декарбонилирование диметилформамида (1) с образованием диметиламина. Взаимодействие диметиламина с акриловой кислотой и последующее присоединение промежуточной 3-(N,N-диметиламино)пропионовой кислоты по кратной связи второй молекулы акриловой кислоты 2 приводит к конечному продукту 3.

Полученный продукт **3** представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 146–148°С, хорошо растворимый в воде. Выделение газообразного монооксида углерода (**4**) было идентифицировано методом хроматомасс-

Схема 1.



спектроскопии: основной пик $[CO]^+ = 28 m/z$, два слабых пика $[O]^+ = 16 m/z$ и $[C]^+ = 12 m/z$.

Образование внутренней соли **3** подтверждено ЯМР^{1} Н и ЯМР^{13} С спектроскопией.

Спектр ЯМР ¹Н (D₂O), δ, м.д.: 5.19–5.28 м (C³), 5.48 м (C⁴), 5.98–6.02 м (C²), 7.24 с (1H, OH).

Спектр ЯМР ¹³С (D₂O), δ, м.д.: 29.19–30.11 (C⁴), 50.35–50.42 (C²), 60.44 (C³), 174.86–175.97 (C¹).

Окончательное строение полученного продукта доказано методом рентгеноструктурного анализа. Согласно проведенному рентгеноструктурному эксперименту установлено, что соединение **3** действительно кристаллизуется в моноклинной сингонии в виде внутренней соли. Структура решена и уточнена в пространственной группе Cc с одной независимой молекулой соединения в асимметрической части элементарной ячейки (рис. 1). Следует отметить, что молекула **3** обладает собственной симетрией C_{2v} , и структура соли может быть



Рис. 1. Геометрия молекулы соединения 2 в кристалле с частичной схемой нумерации атомов. Неводородные атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%), атомы водорода – сферами произвольного радиуса. Избранные длины связей в молекуле: $O^{l}-C^{7}$ 1.215(5), $O^{2}-C^{7}$ 1.274(6), $O^{3}-C^{8}$ 1.313(5), $O^{4}-C^{8}$ 1.233(6), $N^{l}-C^{l}$ 1.510(7), $N^{l}-C^{3}$ 1.515(5), $N^{l}-C^{4}$ 1.512(5), $N^{l}-C^{2}$ 1.489(7) Å.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 12 2019

ошибочно описана в пространственной группе с более высокой симметрией С_{2/с} (анализ погасаний для исходного набора отражений указывает на наличие псевдо-элементов симметрии, в этом случае в асимметрической части ячейки была бы только половина молекулы соединения). Однако в данном случае выбор пространственной группы определяется не только наилучшей сходимостью уточнения данных, но и тем фактом, что данная молекула не может находиться в частном положении, так как одна из карбоксильных групп находится в депротонированном состоянии. Установлено, что в пределах экспериментальных погрешностей одна из 4-х связей N-C молекулы заметно отклоняется по величине от 3 остальных, а длина связи $C^8 - O^3$ в гидроксильной группе позволяет уверенно ее идентифицировать.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристалле соединения **3** указывает на то, что супрамолекулярная структура в кристалле определяется не только наличием классической O–H…O водородной связи, но и более слабых связей C–H…O типа, параметры взаимодействий приведены в таблице. За счет классической водородной связи между атомом кислорода O² и атомом водорода H³ наблюдается формирование в кристалле базовой супрамолекулярной структуры – зигзагообразной H-цепочки молекул, располагающейся вдоль диагонали aOc (рис. 2).

При этом атомы кислорода O³ и O² участвуют в обычной и бифуркатной C–H…O водородных связях



Рис. 2. Зигзагообразная одномерная цепочка молекул, образованная в кристалле **3** за счет классических водородных связей О–Н···О (пунктирные линии).

1					
D–H…A	D–H, Å	H…A, Å	D…A, Å	Угол DHA, град	Операция симметрии
$O^3-H^3\cdots O^2$	0.94(6)	1.50(6)	2.436(5)	175(5)	-1/2+x, $5/2-y$, $-1/2+z$
C^{1} - H^{13} ···· $O^{3'''}$	0.96	2.36	3.298(6)	167	x, -1+y, z
$C^2-H^{23}-O^{2'''}$	0.96	2.38	3.323(6)	167	x, -1+y, z
C^{I} - H^{II} ···· $O^{2'}$	0.96	2.33	3.262(6)	163	-1/2+x, -1/2+y, z
C^2 - H^{21} ···· O^{3*}	0.96	2.34	3.265(6)	162	1/2+x, -1/2+y, z
$C^{l}-H^{l2}\cdots O^{4''}$	0.96	2.49	3.178(6)	129	x, 1–y, 1/2+z
C^2 - H^{22} ···O ^{1**}	0.96	2.51	3.203(6)	129	x, 1-y, -1/2+z

Параметры межмолекулярных взаимодействий в кристалле соединения **3** по данным рентгеноструктурного эксперимента.

(см. таблицу) с атомами водорода H¹³ и H²³ метильных групп соседней молекулы, связанной с исходной трансляцией по оси 0b, объединяя таким образом Н-цепочки в 2D-супрамолекулярные структуры – слои связанных молекул, располагающихся параллельно кристаллографической плоскости [–101] (рис. 3а).

В целом кристаллическая структура характеризуется параллельной укладкой подобных 2Dсупрамолекулярных структур в направлении (–101) (рис. 3b), при этом возникают стабилизирующие данную упаковку дополнительные водородные связи С–Н…О типа. При таком взаимном расположении молекул достигается достаточно плотная упаковка, рассчитанный коэффициент упаковки равен 73.2% и приближается к верхней границе диапазона значений, характерных для кристаллов органических соединений (65–75%), и в элементарной ячейке кристалла отсутствуют потенциально доступные для молекул растворителя пустоты.

Изучение кинетики гомогенной реакции жидкофазного взаимодействия ДМФА (1) с акриловой кислотой (2) дифференциальным методом показало 2-й порядок реакции по акриловой кислоте (2) в избытке ДМФА (1) при различных начальных концентрациях акриловой кислоты (2) (рис. 4а). Кинетические кривые строили по изменению давления СО (4) в реакторе. Тангенс угла наклона логарифмической зависимости начальной скорости реакции от исходной концентрации акриловой



Рис. 3. Две проекции системы межмолекулярных взаимодействий О–Н…О (пунктиры желтого цвета) и С–Н…О типов (пунктиры красного и синего цветов) в кристалле соединения 2: (а) вид вдоль кристаллографического направления (–101); (b) вид вдоль оси 0b.



Рис. 4. Кинетические кривые выделения СО (4) при различных исходных концентрациях акриловой кислоты (2): (а) логарифмическая зависимость начальной скорости реакции от исходной концентрации акриловой кислоты (2); (b) температура реакции 180°С, количество ДМФА (1) 1.29 моль. Количество акриловой кислоты (2): 1 - 0.69 моль, 2 - 0.56 моль, 3 - 0.42 моль, 4 - 0.28 моль, 5 - 0.14 моль.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 12 2019



Рис. 5. Кинетические кривые выделения СО (4) при различных исходных концентрациях ДМФА (1): (а) логарифмическая зависимость начальной скорости реакции от исходной концентрации ДМФА (1); (b) температура реакции 180°С, количество акриловой кислоты (2) 1.39 моль. Количество ДМФА (1): 1 - 0.35 моль, 2 - 0.28 моль, 3 - 0.21 моль, 4 - 0.14 моль, 5 - 0.07 моль.

кислоты (2) равен 1.98 (рис. 4b). Конечный продукт 3 в избытке ДМФА (1) выкристаллизовывался при охлаждении.

Аналогично был установлен первый порядок реакции по ДМФА в избытке акриловой кислоты (рис. 5а). Тангенс угла наклона логарифмической зависимости начальной скорости реакции от исходной концентрации ДМФА равен 0.74 (рис. 5b). Конечный продукт **3** в избытке акриловой кислоты (**2**) при охлаждении не выкристаллизовывался.

Общий порядок реакции равен 3. Кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$v = k \left[C_3 H_7 NO \right] \cdot \left[C_3 H_4 O_2 \right]^2,$$

где *v* – скорость реакции, *k* – константа скорости реакции.

Кинетические кривые реакции при эквимолярном соотношении реагентов 1 и 2 при различных температурах приведены на рис. 6а. Расчет констант начальных скоростей проводили по формуле реакции 3-го порядка:

$$K = \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right) (\pi^2 \text{ моль}^{-2} \text{ c}^{-2}).$$

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель определены по графику в координатах lnk от 1000/T (рис. 6b). Тангенс угла наклона кривой равен E_a/R , точка пересечения с осью ординат соответствует значению lnA, где E_a – энергия акти-



Рис. 6. Кинетические кривые выделения CO (4) в реакции эквимолярного взаимодействия ДМФА (1) и акриловой кислоты (2) при различных температурах (а) зависимость lnk от 1000/*T*; (b) количество ДМФА (1) 0.278 моль, акриловой кислоты (2) 0.555 моль. Температура: $I - 150^{\circ}$ С, $2 - 160^{\circ}$ С, $3 - 170^{\circ}$ С, $4 - 180^{\circ}$ С.

вации, *R* – универсальная газовая постоянная 8.3144 Дж/(моль·К), *A* – предэкспоненциальный множитель.

С учетом энергии активации изучаемой реакции, вычисленной по уравнению Аррениуса в интервале температур 150–180°С, концентрации исходного компонента 1 0.278 моль, компонента 2 0.555 моль, равной 102.05 кДж/моль, и величины предэкспоненциального множителя $6.2 \times 10^7 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-2}$ расчетное уравнение для вычисления скорости реакции имеет следующий вид:

$$v = 6.2 \times 10^7 \cdot \exp(102050/RT) \cdot [C_3H_7NO] \cdot [C_3H_4O_2]^2$$

где *R* – универсальная газовая постоянная 8.3144 Дж/(моль·К), *T* – температура (К).

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые показана возможность взаимодействия ДМФА (1) и акриловой кислоты (2) с получением четырехзамещенного аммонийного основания 3. Ранее подобные реакции в литературе описаны не были. Продукт 3 получается в одну стадию и с высоким выходом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР ¹Н записан на спектрометре Bruker Avance 600 (400 МГц) (Германия) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (D₂O). Спектр ЯМР ¹³С записан на спектрометре Bruker Avance 600 (100.6 МГц) (Германия) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (D₂O).

Рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения 3 проведен в федеральном спектроаналитическом центре коллективного пользования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН на базе Лаборатории дифракционных методов исследования. Рентгеноструктурный анализ монокристалла внутренней соли 3 выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker Kappa Apex II ССД (Германия) (МоКа, графитовый монохроматор, $\lambda 0.71073$ Å, $\omega/2\theta$ -сканирование, область измерений: $-20 \le h \le 18, -10 \le k \le 10, -18 \le l \le 18, 3.52^{\circ} \le$ θ ≤ 36.95°). Параметры ячейки и интенсивности 4716 отражений, 3227 независимых [R_{int} 0.0332], 2641 из которых с $I \ge 2\sigma(I)$, измерены при температуре 23°C.

Кристаллы соединения **3** (0.26×0.39×0.68 мм), С₈Н₁₅NO₄, являются моноклинными, параметры ячейки при 23°С: а 12.5996(8) Å, b 6.5432(4) Å, c 11.1421(7) Å, β 97.923(3)°, V 909.8(1) Å³, Z 4, пространственная группа *Сс*, *d*_{выч} 1.381 г/см³, м.м. 189.21. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарных ячеек выполнены по программе APEX2 [11]. Учет поглощения выполнен (µМо 0.110 мм^{-1}) с использованием программы SADABS [12]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием программ SHELXL [13]. Координаты атомов водорода при атомах азота (аминных групп) выявлены из разностных рядов Фурье и уточнены изотропно, остальные атомы водорода выявлены из разностных рядов электронной плотности и уточнены по модели «наездника». Окончательные значения факторов расходимости R 0.0432, R_w 0.1036 по 3227 отражениям с $F^2 \ge 2\sigma$, и R 0.0558, R_w 0.1125 по всем независимым отражениям. Goodness-of-fit paвен 1.031, число уточняемых параметров 122, максимальный и минимальный пики в разностном ряду электронной плотности равны 0.397 и -0.210 e Åсоответственно. Все расчеты проведены на персональном компьютере с использованием программы WinGX [14]. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [15] и Mercury [16]. Координаты атомов и структурные параметры соединения 3 депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 1914538) и могут быть свободно получены по запросу на сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/ data_request/cif.

Температуру плавления кристаллического порошка определяли на приборе Buchi M-560 (Швейцария). Качественный анализ выделяющегося газа проводили на газожидкостном хроматографе Маэстро-IL (Россия) с масс-селективным детектором Agilent 5975, с программным обеспечением Agilent GC/MSD ChemStation.

Элементный анализ выполнен на приборе Euro EA 3000 (Италия), продукт **3**: C₈H₁₅NO₄.

Вычислено, %: С 57.78; Н 7.99; N 7.40; О 33.82. Найдено, %: С 55.92; Н 7.99; N 7.09.

В работе использовали *N*,*N*-диметилформамид химически чистый по ГОСТ 20289-74, акриловую кислоту Acros Organics, CAS номер: 79-10-7.

3-[2-Карбоксиэтил(диметил)азаниумил]пропаноат (3). Реакцию проводили на установке, состоящей из автоклава, представляющего собой металлический цилиндрический сосуд из нержавеющей стали емкостью 250 мл, манометра, термопары, датчика регулирования температуры и магнитной мешалки MR-Hei-Standard фирмы Heildolf с функциями обогрева и регулирования скорости перемешивания реакционной массы. В автоклав загружали в условиях избытка ДМФА (1): 94.4 г (1.292 моль) ДМФА и от 10.0 г (0.139 моль) до 50.0 г (0.694 моль) акриловой кислоты (2); в условиях избытка акриловой кислоты: 100.0 г (1.388 моль) акриловой кислоты и от 5.3 г (0.073моль) до 20.3 г (0.278 моль) ДМФА. Реакцию вели в автоклаве от 75 до 440 мин при 150-190°С, давление в автоклаве увеличивалось максимально до 4.0 МПа. По окончании опыта выключалась магнитная мешалка с обогревом. При достижении 30°С стравливали давление в автоклаве до атмосферного, автоклав охлаждали до 10°С, открывали. В случае проведения реакции в избытке ДМФА осадок образовавшегося аммонийного основания отделяли от углеводородной фазы фильтрованием, промывали петролейным эфиром, сушили в течение 24 ч при комнатной температуре.

При проведении реакции в избытке ДМФА 94.4 г (1.292 моль) и 52.5 г (0.729 моль) акриловой кислоты в автоклаве в течение 2 ч при 170°С с последующим охлаждением выход конечного кристаллического продукта **3** составил 53.28 г (77.4% от теоретического). При этом в ходе реакции давление в автоклаве увеличилось до 4.5 МПа.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 12 2019

При проведении реакции в эквимолярном соотношении в реактор загружали 20.3 г (0.278 моль) ДМФА 1 и 40.0 г (0.555 моль) акриловой кислоты (2). Выход конечного продукта 3 при 190°С через 10 мин составил 47.3 г (92.0% от теоретического).

Для перевода давления СО в концентрацию использовали уравнение состояния идеального газа (закон Клапейрона–Менделеева):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

где p – давление СО (Па), V – объем газа (м³), R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/К моль), T – температура газа (К), n – число молей газа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen X., Xin Y., Yu F., Lan Z. J. Surfactants Deterg. 2017, 20, 1121. doi 10.1007/s11743-017-1987-z
- Chen Shi., Chen Sha., Jiang S., Mo Y., Tang J., Ge Z. Surface Sci. 2011, 605, 25. doi 10.1016/ j.susc.2011.03.013
- Li L., Zhao Y., Zhou H., Ning A., Zhang F., Zhao (Kent) Z. *Tetrahedron Lett.* 2017, 58, 321. doi 10.1016/ j.tetlet.2016.12.021
- Zhang S., Yang X., Tang B., Yuan L., Wang K., Liu X., Zhu X., Li J., Ge Z., Chen S. *Chem. Eng. J.* 2018, *336*, 123. doi 10.1016/j.cej.2017.10.168

- Cai C., Li X., Wang Y., Liu M., Shi X., Xia J., Shen M. Chem. Eng. J. 2019, 362, 842. doi 10.1016/ j.cej.2019.01.072
- Zhao G., Dong X., Sun Y. *Langmuir*. 2019, 35, 1846. doi 10.1021/acs.langmuir.8b01921
- Hussain S.M.Sh., Kamal M.Sh., Fogang L.T. J. Mol. Liquids. 2018, 266, 43. doi 10.1016/ j.molliq.2018.06.031
- Zhen-Jie M., Xuesong D., Zhi-Yan C., Bao-Hang H. ACS Appl. Mat. Interfaces. 2018, 10, 41350. doi 10.1021/acsami.8b14671
- Wang M., Xiao Y., Lin L., Zhu X., Du L., Shi X. Bioconjugate Chem. 2018, 29, 1081. doi 10.1021/ acs.bioconjchem.7b00747
- Rumyantsev M.S., Kazantsev O.A., Rumyantsev S.A., Kalagaev I.Yu. *Comput. Theor. Chem.* 2018, *1129*, 16. doi 10.1016/j.comptc.2018.02.017
- APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), Bruker Advanced X-ray Solutions. Bruker AXS Inc., Wisconsin, Madison, 2006.
- 12. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Empirical X-ray Absorption Correction. Delft: Bruker-Nonius, 2004.
- Sheldrick G.M. SHELXTL, Structure Determination Software Suite, v. 6.1. Bruker AXS Inc., Wisconsin, Madison, 2000.
- Farrugia L.J. J. Appl. Cryst. 1999, 32, 837. doi 10.1107/ S0021889899006020
- Spek A.L. J. Appl. Cryst. 2003, 36, 7. doi 10.1107/ S0021889802022112
- Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. J. Appl. Cryst. 2006, 39, 453. doi 10.1107/ S002188980600731X

A New Reaction of Dimethylformamide with Acrylic Acid

A. G. Akhmadullina^{*a*}, *, R. M. Akhmadullin^{*a*}, A. S. Gazizov^{*b*}, A. T. Gubaidullin^{*b*}, and A. V. Lisin^{*c*}

^a R & D "AhmadullinS – Science and Technology" – PE Akhmadullina A.G., 420029, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, Sibirskiy Tract 34, k. 10

^b A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Subdivision of the Federal State Budgetary Institution of Science "Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences", 420088, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, ul. Arbuzova 8

^c Kazan National Research Technological University, 420015, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, ul. Karla Maksa 68 *e-mail: ahmadullins@gmail.com

Received May 28, 2019; revised October 18, 2019; accepted October 24, 2019

This paper aims to investigate the new homogeneous reaction of dimethylformamide (DMFA) with acrylic acid. The research results point out that a new crystalline inner salt of quaternary ammonium base 3-[2-carboxyethyl-(dimethyl)azaniumyl]propanoate and carbon monoxide is formed as a result of the reaction. Ammonium base structure was confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, X-ray structural and elemental analyzes. Carbon monoxide gas emission was confirmed by chromatography-mass spectroscopy. Results show that reaction has a first and second order to dimethylformamide and acrylic acid respectively. The kinetic parameters of the reaction were determined.

Keywords: dimethylformamide, acrylic acid, inner salt, quaternary ammonium base, reaction kinetics