

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.09>

УДК 541.127

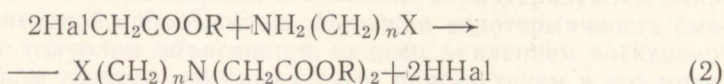
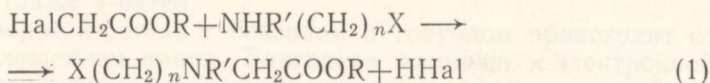
Х. КИИК, Резт ИООНСОН, С. ФАЙНГОЛЬД

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛКИЛ-N-(СУЛЬФОЭТИЛ)- И -N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)-АМИНОАЦЕТАТОВ

4. Кинетические показатели

(Представил О. Эйзен)

В сообщениях [1, 2] приведены результаты синтеза ПАВ путем конденсации amino- и аминосульфокислот (глицина, саркозина, таурина, метилтаурина) с одной и двумя молекулами эфира галоидуксусной кислоты:

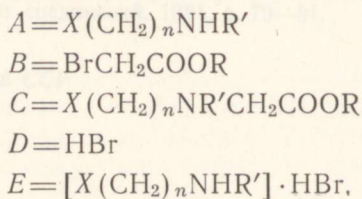


где R=втор.С₆—С₁₄; R'=H или —СН₃; X=—COONa или —SO₃Na; n=1 или 2.

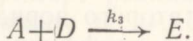
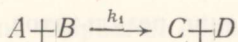
Эти реакции, представляющие собой замещение галоида, расположенного рядом с карбонильной группой, первичными и вторичными аминами, содержащими кислотную группу, сопровождаются протекающей в большом объеме побочной реакцией аминолитиза сложноэфирной связи [3], поэтому замещение такого галоида изучалось ранее в основном на примере галоидокетонов [4]. Однако у таких эфиров как бром-ацетаты со вторичным алкильным радикалом [3] доля аминолитиза незначительна (2—5%) и данные могут быть получены с достаточной точностью.

В настоящем сообщении приведена кинетика образования моноацетатов в реакции (1) в 70%-ном спирте (гомогенная смесь) с использованием в качестве эфиров вторичного октил- и додецилбром-ацетата. Также приведена динамика образования диацетатов в реакции (2) в негомогенной (водной) среде. В обоих случаях для связывания освобождающегося в реакции HBr используется эквимолекулярное количество соли amino- или аминосульфокислоты.

Моноацетаты. Обозначим компоненты реакции (1):



Тогда схема реакции следующая:



Поскольку $k_2 \gg k_1$, то можно применять условия стационарности по отношению к концентрации компонента D ; в этом случае дифференциальное уравнение реакции будет иметь вид:

$$\frac{d[E]}{d\tau} = k_1([A_0] - 2[E])([B_0] - [E]).$$

Так как для исследуемых реакций применяют начальные концентрации

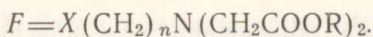
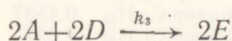
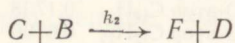
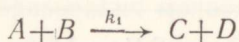
$$[A_0] = 2[B_0],$$

то константа скорости выразится следующим образом:

$$k_1 = \frac{[E]}{2\tau[B_0]([B_0] - [E])}.$$

Для вычисления энергии активации и температурных коэффициентов использовали уравнение Аррениуса [5].

Диацетаты. Реакция (2) имеет следующую схему:



Для приблизительной оценки реакционных способностей эфира бромуксусной кислоты (B) по отношению к аминосульфокислоте (A) и к монозамещенному продукту (C) использовали методику измерения максимальной концентрации компонента (C) [5]:

$$[C]_{\max} = [B_0] \cdot \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}, \text{ где } \gamma = \frac{k_2}{k_1}.$$

Экспериментальная часть

Получение кинетических кривых. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и контактным термометром, внесли нужное количество 0,1 н. раствора NaOH в 70%-ном этаноле в случае моноацетатов или 1,0 н. раствора NaOH в воде в случае диацетатов и amino- или аминосульфокислоту. После растворения последней при нужной температуре прибавили сложный эфир и проследили за ходом реакции путем определения в пробах, взятых из реакционной смеси, бром-иона.

Определение содержания моно- и диацетата. Пробу, взятую из реакционной смеси, быстро охладили и сразу же экстрагировали из нее активное вещество. Соотношение моно- и диацетата в последнем определили титрованием *n*-толуолсульфокислотой в хлороформе, как описано в [2].

Обсуждение результатов

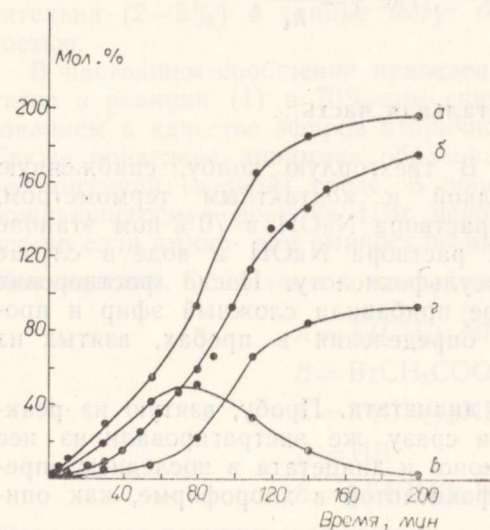
Константы скорости моноацетатов второго порядка при 30, 50 и 70 °С, энергии активации и температурные коэффициенты приведены в таблице. Константы скорости были неизменными во всей протяженности реакции, что подтверждает правильность схемы реакции. То обстоятельство, что освобождающийся НВг связывается практически только солью amino- или аминосульфокислоты, а не продуктом замещения, объясняется меньшей основностью последнего.

Что касается влияния на скорость реакции структуры реагируемых веществ, то при переходе от amino- или аминосульфокислот с первичным азотом к кислотам со вторичным процесс ускоряется в несколько раз (таблица, № 2, 3, 5, 6). Очевидно и то, что на скорость реакции может оказать существенное влияние длина алкильного радикала (таблица, № 1, 2).

Константы скорости, энергия активации и температурные коэффициенты реакции образования моноацетатов из эфиров бромуксусной кислоты и amino- и аминосульфокислот (среда 70%-ный этанол)

№ п/п	Кислота	Эфир	Константа скорости $\times 10^{-2}$, л/моль ⁻¹ ·сек ⁻¹			E, ккал/моль	α_{100}
			t=30°	t=50°	t=70°		
1	NaO ₃ SCH ₂ CH ₂ NH ₂	BгCH ₂ COO-втор.С ₈ H ₁₇	1,648	7,144	24,18	13,86	2,09
2	NaO ₃ SCH ₂ CH ₂ NH ₂	BгCH ₂ COO-втор.С ₁₂ H ₂₅	0,1738	0,6692	2,184	13,06	2,00
3	NaO ₃ SCH ₂ CH ₂ NH(CH ₃)	BгCH ₂ COO-втор.С ₁₂ H ₂₅	0,6706	2,98	8,625	13,19	2,01
4	NaOOCCH ₂ NH ₂	BгCH ₂ COO-втор.С ₈ H ₁₇	0,3988	1,732	6,891	14,71	2,18
5	NaOOCCH ₂ NH ₂	BгCH ₂ COO-втор.С ₁₂ H ₂₅	0,4537	1,996	4,101	14,71	2,18
6	NaOOCCH ₂ NH(CH ₃)	BгCH ₂ COO-втор.С ₁₂ H ₂₅	2,037	12,08	30,0	13,89	2,09

Превращение эфира, образование-исчезновение моноацетата и образование диацетата при синтезе диацетатов приведены на рисунке. Вид кривых превращения объясняется ускорением реакции вследствие того, что реакционная смесь становится более гомогенной после образования некоторого количества продукта (особенно дипродукта — эмульгатора). Скорость реакции также сильно зависит от длины алкильного радикала эфира (рисунок, кривые а, б).



Кривые образования NaO₃SC₂H₄NHCH₂COOR и NaO₃SC₂H₄N(CH₂COOR)₂ при реакции вторичных бромацетатов с таурином в воде (концентрация таурина 1 г-экв/л); а — появление бром-иона в реакции вторичного гексилбромацетата (при 60 °С); б — появление бром-иона в реакции вторичного октилбромацетата (при 70°); в — образование-исчезновение моноацетата (эфир — вторичный гексилбромацетат, 60°); г — образование диацетата (эфир — вторичный гексилбромацетат, 60°).

Интересно сравнение скоростей образования моно- и диацетата, которое приведено на примере реакции вторичного гексилбромацетата с таурином (рисунок, кривые *в*, *г*). Вычисление по максимальной концентрации моноацетата дает значение $\gamma=1,467$, т. е. скорость образования моноацетата примерно в $\sim 1,5$ раза меньше чем диацетата. Это не имеет силы при использовании в качестве растворителя 70%-ного спирта, так как в этом растворе (при данных соотношениях реагентов) образуется практически только моноацетат. Также очевидно, что скорость возможного образования из диацетата вещества бетаинного типа (триацетата) должна быть гораздо меньше скорости образования диацетата, так как продуктом реакции является диацетат, не содержащий триацетата.

Выводы

1. Изучена кинетика образования алкил-N-(2-сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминомоноацетатов и динамика образования диалкил-N-(2-сульфоэтил)-аминодиацетатов.
2. Установлено, что кинетику образования алкил-N-(2-сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминомоноацетатов можно описать уравнением реакции второго порядка.
3. Определены энергии активации, температурные коэффициенты и константы скоростей образования моноацетатов.
4. Найдено, что скорость образования моноацетата при синтезе диацетатов примерно в 1,5 раз меньше, чем образования диацетата.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоонсон Р., Киик Х. Синтез и свойства алкил-N-(сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминоацетатов. 2. Моноацетаты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 161—165.
2. Киик Х., Иоонсон Р., Файнгольд С. Синтез и свойства алкил-N-(сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминоацетатов. 3. Диацетаты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 4, с. 292.
3. Киик Х., Иоонсон Р., Файнгольд С. Синтез и свойства алкил-N-(сульфоэтил)- и -N-(карбоксиметил)-аминоацетатов. 1. Реакция галоацетатов с амино- и аминсульфокислотами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 80—83.
4. Литвиненко Л., Попов А., Гельбина Ж. О механизме реакции аминов с α -галогенкетонами. — Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 3, с. 546—549.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1962.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/X 1980

H. KIIK, Reet JOONSON, S. FAINGOLD

ALKÜÜL-N-(SULFOETÜÜL)- JA ALKÜÜL-N-(KARBOKSUMETUÜL)- AMINOETANAATIDE SÜNTEES JA OMADUSED

4. Kineetilised näitajad

Artiklis on käsitletud 1) monoatsetaatide moodustumist sekundaarse oktüül- ja dodetüülbromoetanaadi ning tauriini, metüültauriini, glütsiini ja sarkosiini vahelises reaktsioonis homogeenses keskkonnas ja 2) diatsetaatide moodustumist sekundaarse heksüül- ja oktüülbromoetanaadi ning tauriini vahelises reaktsioonis mittehomoogeenses keskkonnas. On esitatud monoatsetaatide kiiruskonstandid, aktivatsioonienergiad ja temperatuurikoeffitsiendid.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N-(SULPHOETHYL)- AND N-(CARBOXYMETHYL)-AMINOACETATES

4. Kinetic indexes

The kinetics of the formation of monoacetates from secondary octyl- and dodecyl-bromoacetate and taurine, methyltaurine, glycine and sarcosine in homogeneous medium, and the dynamics of the formation of diacetates from secondary hexyl- and octyl-bromoacetate and taurine in heterogeneous medium were investigated. The rate constants, activation energies and temperature coefficients of monoacetates are presented.

Table with 3 columns: 1. Name of the compound, 2. Rate constant (k), 3. Activation energy (E_a). The table contains data for various aminoacetic acid derivatives and their corresponding monoacetates.

