

Вайке ЛААН, С. ФАЙНГОЛЬД

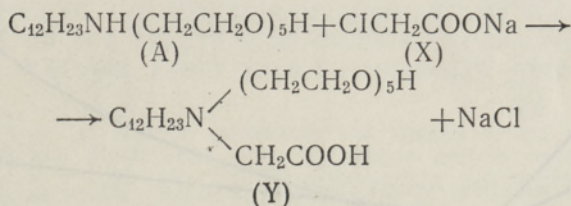
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ N-ПЕНТАЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ДОДЕЦИЛАМИНА С ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Представлена О. Эйзенем

Интерес представляют поверхностно-активные вещества типа натриевых солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-карбоновых кислот [1, 2].

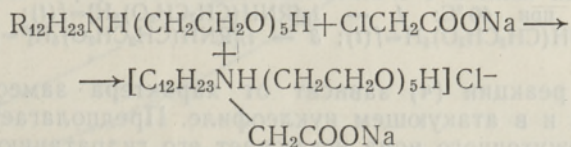
Гомологический ряд веществ этого типа был синтезирован авторами настоящей статьи. Исследование их свойств показало, что они весьма перспективны в ряде отраслей народного хозяйства, так как обладают высокими показателями смачиваемости, диспергирования и пенообразования [3, 4].

Механизм и кинетические закономерности реакции образования натриевых солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-карбоновых кислот исследовались на примере присоединения хлоруксусной кислоты или ее соли по суммарной реакции

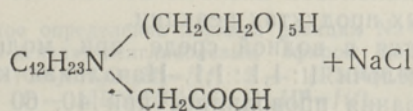


Предполагается, что реакция протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$.

Отщепляемая электроотрицательная группа обуславливает появление новой связи и образование комплекса



Этот комплекс при распаде дает



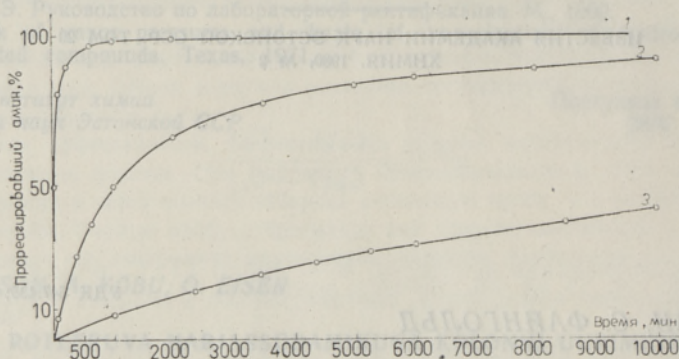


Рис. 1. Зависимость количества прореагировавшего додециламино-N-пентаэтиленгликолевого эфира при реакции с хлоруксусной кислотой от температуры и времени: 1 — при 90 °C; 2 — 60 °C; 3 — 40 °C.

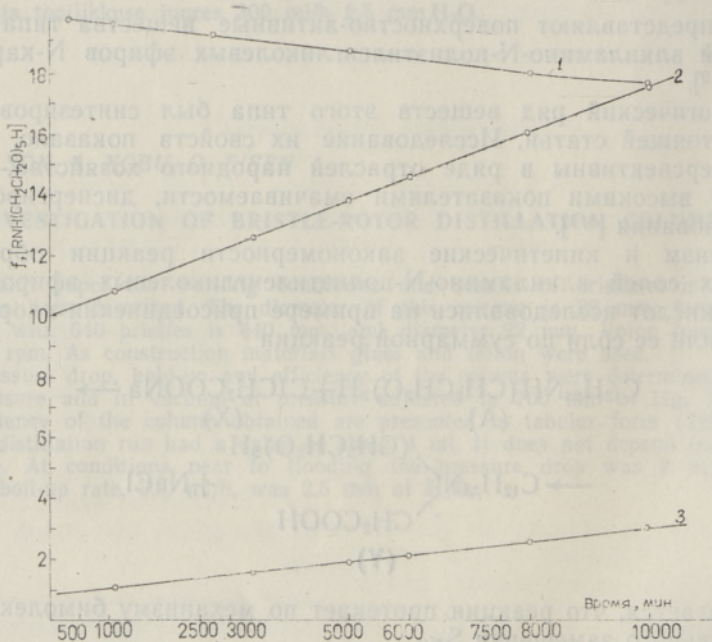


Рис. 2. Графическое определение порядка реакции Na-соли хлоруксусной кислоты с N-пентаэтиленгликолем при 40 °C: 1 — $\lg[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}] = f(t)$; 2 — $1/\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} = f(t)$; 3 — $1/[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}]^2 = f(t)$.

Длительность реакции (τ) зависит от характера заместителя как в субстрате, так и в атакующем нуклеофиле. Предполагается, что образование промежуточного иона исключает его гидратацию и обуславливает преимущественное протекание реакции по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму. Образования спиртов и гликолевой кислоты не наблюдается ни в промежуточных, ни в конечных продуктах реакции.

Реакция проводится в водной среде при мольных соотношениях амина, кислоты и щелочи 1:1,1:1,1. Начальная концентрация амина 0,5 моль/л. Исследования проводились при 40, 60 и 90 °C. Для изме-

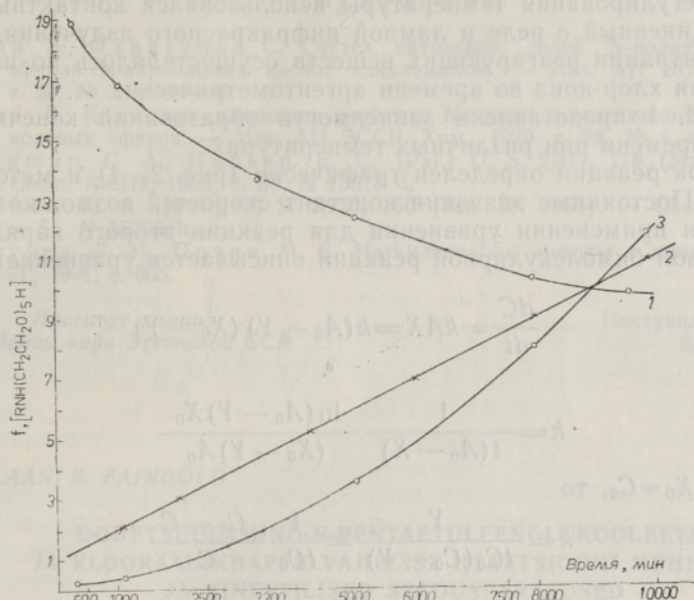


Рис. 3. Графическое определение порядка реакции Na-соли хлоруксусной кислоты с N-пентаэтиленгликолевым эфиром додециламина при 60 °C: 1 — $\lg[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}] = f(t)$; 2 — $1/[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}] = f(t)$; 3 — $1/[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}]^2 = f(t)$.

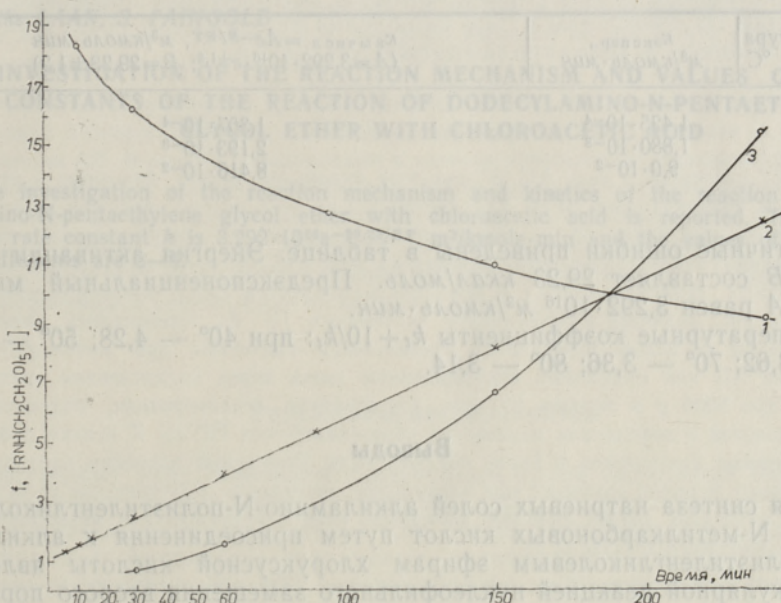


Рис. 4. Графическое определение порядка реакции Na-соли хлоруксусной кислоты с N-пентаэтиленгликолевым эфиром додециламина при 90 °C: 1 — $\lg[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}] = f(t)$; 2 — $1/[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}] = f(t)$; 3 — $1/[\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}]^2 = f(t)$.

нения и регулирования температуры использовался контактный термометр, соединенный с реле и лампой инфракрасного излучения. Измерение концентрации реагирующих веществ осуществлялось по изменению содержания хлор-иона во времени argentометрически.

На рис. 1 представлена зависимость образования конечного продукта во времени при различных температурах.

Порядок реакции определен графически (рис. 2—4) и методом подстановки. Постоянные значения констант скоростей возможно получить только при применении уравнения для реакции второго порядка. Скорость данной бимолекулярной реакции описывается уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = kAX = k(A_0 - Y)(X_0 - Y)$$

или

$$k = \frac{1}{t(A_0 - X)} \frac{\ln(A_0 - Y)X_0}{(X_0 - Y)A_0}$$

Если $A_0 = X_0 = C_0$, то

$$k = \frac{Y}{tC_0(C_0 - Y)} = \frac{1}{tC_0} \frac{C_0 - C}{C}$$

Экспериментально константы скорости определялись методом наименьших квадратов [5]. Зависимость константы скорости от температуры выражается законом Аррениуса $k = Ae^{-B/RT}$. Экспериментально найденные константы скорости при различных температурах и вычисленные

Константы скорости при различных температурах
и вычисленные квадратичные ошибки коэффициентов

Температура реакции, °C	$k_{\text{экспер.}}$ $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$	$k_{\text{вычисл.}} = Ae^{-B/RT}$, $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$ ($A = 3,292 \cdot 10^{16} \cdot e^{\pm 1,8}$; $B = 29,23 \pm 1,2$)
40	$1,425 \cdot 10^{-4}$	$1,307 \cdot 10^{-4}$
60	$1,880 \cdot 10^{-3}$	$2,193 \cdot 10^{-3}$
90	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$8,416 \cdot 10^{-2}$

квадратичные ошибки приведены в таблице. Энергия активации реакции $-B$ составляет 29,23 ккал/моль. Предэкспоненциальный множитель $-A$ равен $3,292 \cdot 10^{16} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$.

Температурные коэффициенты $k_t + 10/k_t$: при 40° — 4,28; 50° — 3,92; 60° — 3,62; 70° — 3,36; 80° — 3,14.

Выводы

Реакция синтеза натриевых солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-метилкарбоновых кислот путем присоединения к алкиламино-N-полиэтиленгликолевому эфирам хлоруксусной кислоты является бимолекулярной реакцией нуклеофильного замещения второго порядка. Константа скорости этой реакции составляет

$$k = 3,292 \cdot 10^{16} e^{-29,23/RT} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин.}$$

Температурные коэффициенты колеблются в пределах 3—4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаан В., Файнгольд С. Синтез натриевых солей N-полиэтиленгликолевых эфиров N-карбоновых кислот алкиламинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 84—90.
2. Лаан В. Коллоидно-химические свойства Na-солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 272—277.
3. Bergman, C. A., Hansen, E. C. [Pat.] U. S. 2,877, 178 (Mar. 10, 1959). — Chem. Abstrs, 1959, v. 53, N 13618 d.
4. Walker, R. A. [Pat.] U. S. 2,970, 160 (Jan. 31, 1961). — Chem. Abstrs, 1961, v. 55, N 15965 h.
5. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л., 1971, с. 665.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/IV 1979

Vaike LAAN, S. FAINGOLD

**DODETSÜULAMINO-N-PENTAETÜLEENGLÜKOOLEETRI
JA KLOORÄADIKHAPPE VAHELISE REAKTSIOONI MEHHAANISM
JA KINEETILISED SEADUSPÄRASUSED**

Käsitletud reaktsioon on 2. järku bimolekulaarne nukleofiilne asendusreaktsioon, mille kiiruskonstandi k väärtus on $3,292 \cdot 10^{16} e^{-29,23/RT}$ $m^3/kmol \cdot min$ ja temperatuurikoefitsiendid kõiguvad 3—4 vahel.

Vaike LAAN, S. FAINGOLD

**INVESTIGATION OF THE REACTION MECHANISM AND VALUES OF RATE
CONSTANTS OF THE REACTION OF DODECYLAMINO-N-PENTAETHYLENE
GLYCOL ETHER WITH CHLOROACETIC ACID**

The investigation of the reaction mechanism and kinetics of the reaction of dodecylamino-N-pentaethylene glycol ether with chloroacetic acid is reported. The value of the rate constant k is $3.292 \cdot 10^{16} e^{-29,23/RT}$ $m^3/kmole \cdot min$ and the values of temperature coefficients are 3—4.