LÜHITEATEID * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ SHORT COMMUNICATIONS

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1987, 36, 2

УДК 541.127+547.466

В. АЛЛИКМАА, А. КУУСК

КИНЕТИКА ПРИСОЕДИНЕНИЯ β -АЛАНИНА К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ N-АЛКИЛАКРИЛАМИДОВ

V. ALLIKMAA, A. KUUSK. β -ALANIINI LIITUMISE REAKTSIOONI KINEETIKA N-ALKUUL-
AKROÜLAMIIDIDE KAKSIKSIDEMELE

V. ALLIKMAA, A. KUUSK. KINETICS OF ADDITION OF β -ALANINE TO DOUBLE BOND OF
N-ALKYLACRYLAMIDES

(Представил О. Эйзен)

Целью настоящего исследования является изучение кинетики присоединения β -аланина к N-алкилакриламидам в синтезах амфолитных поверхностно-активных веществ.

В литературе имеются данные по кинетике реакции

где $\text{X}=\text{CO}_2\text{Me}$, CN , CONH_2 , $\text{PO}(\text{OEt})_2$, CO_2Ph и др.,

>NH -группа в составе морфолина и пирролидина [1];

$\text{X}=\text{CO NH}_2$, >NH в составе алифатических аминов [2];

$\text{X}=\text{CO NH}_2$, >NH в составе белков [3];

$\text{X}=\text{CO NH}_2$, CO_2CH_3 , CN , >NH в составе аминокислот [4-6];

$\text{X}=\text{CN}$, >NH в составе аминов [7, 8].

Однако данные о реакционной способности N-замещенных акриламидов в литературе отсутствуют.

М. Фридман и Дж. Уоль [6], изучая кинетику реакций аминокислот с акрилонитрилом, нашли зависимость между рН реакционной среды и константой скорости. Ими получена формула

$$k_{A^-} = k_2 \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right), \quad (2)$$

где k_2 — измеряемая константа скорости второго порядка, зависящая от рН; $[\text{H}^+]$ — концентрация водород-ионов; K_2 — константа диссоциации — NH_3^+ -группы аминокислоты; k_{A^-} — константа скорости реакции присоединения аниона аминокислоты, независящая от рН.

Исходя из этой формулы можно сделать вывод, что при значениях рН, более чем на две единицы превышающих pK_2 , скорость реакции практически не зависит от рН. Для β -аланина $pK_2=10,06$ [6]. Нами кинетические измерения проведены при $\text{pH} \geq 12$.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. N-алкилакриламиды получали амидированием галогенангидридов акриловой кислоты соответствующими аминами по

методике [9] и очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Остальные реактивы применяли без предварительной очистки. Использовали β-аланин и NaOH ч. д. а. Растворы готовили в бидистиллированной воде.

Кинетические измерения. Кинетику реакции

где R — алкильные радикалы с углеродной цепью C₈, C₁₀, C₁₂, изучали в 70%-ном этаноле при pH 12. Эксперименты проводили при температурах 50,0±0,1; 60,0±0,1; 70,0±0,1; 80,0±0,1 °C. Начальные концентрации N-алкилакриламида и β-аланина — 0,1 и 0,001 М соответственно. Пробы по 2 мл отбирали из реакционной смеси через определенные интервалы времени и выдерживали их при -5 °C до анализа. Пробы анализировали по методике [10], используя нингидриновую реакцию. Для этого готовили два раствора.

А — буферный раствор, pH 5. 21,008 г лимонной кислоты растворяли в 200 мл 1 М раствора NaOH и доводили объем раствора дистиллированной водой до 500 мл. Затем растворяли 0,8 г SnCl₂ · 2H₂O.

Б — 20 г нингидрина растворяли в 500 мл метилцеллозольва.

Оба раствора смешивали в равных объемах. Полученный раствор хранили в темной склянке в атмосфере азота.

Каждую пробу в количестве 0,5 мл смешивали с 2 мл раствора нингидрина, после чего плотно закрытые пробками пробирки держали 20 мин на кипящей водяной бане, добавляли по 5 мл 50%-ного изопропанола и измеряли оптическую плотность при 582±10 нм на фотоэлектрическом колориметре ФЕК-56М.

Провели два параллельных измерения. Константу скорости псевдопервого порядка вычисляли по формуле

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{(D - D')_0}{(D - D')_t}, \quad (4)$$

где C₀ — начальная концентрация аминокислоты; C_t — концентрация кислоты в момент времени t; D — оптическая плотность измеряемой пробы, обработанной нингидрином; D' — оптическая плотность пробы 0,1 М N-алкилакриламида, без добавления β-аланина, обработанной нингидрином.

Константу второго порядка k₂ вычисляли по формуле

$$k_2 = k_1 / C_2, \quad (5)$$

где C₂ — концентрация вещества, взятого в избытке, в данном случае концентрация N-алкилакриламида.

Для N-октилакриламида определяли энергию активации по прямой в координатах — lg k₂ и (T)⁻¹, используя уравнение Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

Реакция (3) практически необратима и описывается уравнением второго порядка.

Из полученных констант скоростей (таблица) видно, что для гомоло-

**Константы скоростей реакций присоединения
Na-соли β-аланина к N-алкилакриламидам**

Номер опыта	N-алкилакриламид	Температура реакции, °C	$k_2 \cdot 10^4$, л/моль · с
1	$C_8H_{17}NHCOCH=CH_2$	70,0	$3,30 \pm 0,12^*$
2	$C_8H_{17}NHCOCH=CH_2$	70,0	$3,18 \pm 0,18$
3	$C_8H_{17}NHCOCH=CH_2$	60,0	$1,80 \pm 0,07$
4	$C_8H_{17}NHCOCH=CH_2$	50,0	$0,935 \pm 0,11$
5	$C_8H_{17}NHCOCH=CH_2$	80,0	$6,13 \pm 0,51$
6	$C_8H_{17}NHCOCH=CH_2$	80,0	$5,63 \pm 0,31$
7	$C_{10}H_{21}NHCOCH=CH_2$	70,0	$3,35 \pm 0,10$
8	$C_{10}H_{21}NHCOCH=CH_2$	70,0	$3,43 \pm 0,10$
9	$C_{12}H_{25}NHCOCH=CH_2$	70,0	$3,40 \pm 0,13$
10	$C_{12}H_{25}NHCOCH=CH_2$	70,0	$3,32 \pm 0,16$

* Среднее квадратическое отклонение 8—14 точек.

гов алкилакриламида с алкильной цепью C_8 , C_{10} , C_{12} константа скорости, в среднем равная $3,33 \pm 0,13$ л/моль · с, практически не изменяется. Для N-октилакриламида вычислена и энергия активации — 56,9 кДж/моль.

Кинетику реакций измеряли до степени превращения 50—75%. Дальнейшим измерениям мешала слишком большая относительная ошибка в определении концентрации аминокомпонента, вызванная гидролизом N-алкилакриламида и конечного продукта.

Два эксперимента провели и с акриламидом, однако из-за значительного гидролиза в области высоких значений pH удовлетворительной кинетической кривой получить не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shenhav, H., Rappoport, Z., Patai, S. Nucleophilic attack on carbon-carbon double bonds. XII. Addition of amines to electrophilic olefines and reactivity order of the activating groups. — J. Chem. Soc. (B), 1970, N 3, 469—476.
2. Данилевичюте М. В., Денис Г. И., Адоменене О. К. Кинетика нуклеофильного присоединения алифатических аминов к акриламиду и акриланлиду. — Реакц. способн. орг. соед., 1979, 16, № 4, 439—444.
3. Данилевичюте М. В., Адоменене О. К., Денис Г. И. Кинетика взаимодействия акриламида с аминокгруппами некоторых белков. — Реакц. способн. орг. соед., 1981, 18, № 2, 212—219.
4. Friedman, M., Wall, J. S. Additive free-energy relationships in reaction kinetics of amino groups with α , β -unsaturated compounds. — J. Org. Chem., 1966, 31, 2888—2894.
5. Friedman, M., Wall, J. S., Cavins, J. F. Relative nucleophilic reactivities of amino groups and mercaptide ions in addition reactions with α , β -unsaturated compounds. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 16, 3672—3682.
6. Friedman, M., Wall, J. S. Application of Hammett—Taft relation to kinetics of alkylation of amino acid and peptide model compounds with acrylonitrile. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 18, 3735—3741.
7. Денис Г. И., Кунскайте Л. Ю., Вайткевичюс А. К., Климавичюс А. В. Кинетика нуклеофильного присоединения алифатических аминов к активированной этиленовой связи. — Реакц. способн. орг. соед., 1975, 12, № 1, 275—282.
8. Денис Г., Архипова Л., Пупените Р., Данилевичюте М., Кунскайте Л. Ю. Кинетика присоединения пиперидина к α -замещенным акрилонитрилам. — Реакц. способн. орг. соед., 1972, 9, № 2, 345—348.
9. Oda, R., Ito, I., Kavada, M. — Yukagaku, Jap. Oil Chem. Soc., 1961, 10, N 8, 494—498. РЖ хим., 1963, 1 Ж, 167. Синтезы поверхностно-активных реагентов. VI. Реакция N-алкилакриламидов и алкилакрилатов с хлоргидратами третичных аминов.
10. Moore, S., Stein, W. H. Photometric ninhydrin method for use in the chromatography of amino acids. — J. Biol. Chem., 1948, 176, N 1, 367—388.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/X 1986