LÜHITEATEID * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
SHORT COMMUNICATIONS

https://doi.org/10.3176/chem.1987.2.11

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-ALKÜÜL-AKRÜÜLAMIIDIDE 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

$$CH_2{=}CHX + \gtrsim NH \rightarrow \gtrsim NCH_2CH_2X, \qquad (1)$$

где $X = CO_2Me$, CN, $CONH_2$, $PO(OEt)_2$, CO_2Ph и др., $\gtrsim$NH-группа в составе морфолина и пирролидина [1];
$X = CO\ NH_2$, $\gtrsim$NH в составе алифатических аминов [2];
$X = CO\ NH_2$, $\gtrsim$NH в составе белков [3];
$X = CO\ NH_2$, CO_2CH_3, CN, $\gtrsim$NH в составе аминокислот [4–6];
$X = CN$, $\gtrsim$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 pH реакционной среды и константой скорости. Ими получена формула

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

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

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

$$\mathrm{RNH\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + H_2NCH_2CH_2COO^- \longrightarrow RNH\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_2NHCH_2CH_2COO^-}, \qquad (3)$$

где R — алкильные радикалы с углеродной цепью C_8, C_{10}, C_{12}, 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 °С. 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 °С 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 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

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-56*М*.

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

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

где C_0 — 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 k_2 вычисляли по формуле

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

где C_2 — концентрация вещества, взятого в избытке, в данном случае концентрация N-алкилакриламида.

Для N-октилакриламида определяли энергию активации по прямой в координатах — $\lg k_2$ и $(T)^{-1}$, используя уравнение Аррениуса

$$\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{Ea}{RT^2}. \qquad (6)$$

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±0,12*
2	$C_8H_{17}NHCOCH{=}CH_2$	70,0	3,18±0,18
3	$C_8H_{17}NHCOCH{=}CH_2$	60,0	1,80±0,07
4	$C_8H_{17}NHCOCH{=}CH_2$	50,0	0,935±0,11
5	$C_8H_{17}NHCOCH{=}CH_2$	80,0	6,13±0,51
6	$C_8H_{17}NHCOCH{=}CH_2$	80,0	5,63±0,31
7	$C_{10}H_{21}NHCOCH{=}CH_2$	70,0	3,35±0,10
8	$C_{10}H_{21}NHCOCH{=}CH_2$	70,0	3,43±0,10
9	$C_{12}H_{25}NHCOCH{=}CH_2$	70,0	3,40±0,13
10	$C_{12}H_{25}NHCOCH{=}CH_2$	70,0	3,32±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±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 акриланилиду. — Реакц. способн. орг. соед., 1979, **16**, № 4, 439—444.
3. *Данилевичюте М. В., Адоменене О. К., Денис Г. И.* Кинетика взаимодействия акриламида с аминогруппами 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 алифатичесеких 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