

ISPITIVANJE PROCESA OKSIDATIVNE KONDEZACIJE ALIFATIČNIH AMINA POMOĆU NATRIJUM-HIPOHLORITA

Mr.sc. Suad Obradović,
Prof. dr. Azra Jaganjac

Internacionalni univerzitet Travnik, Ekološki fakultet, BiH
Kontakt: 061-372-028, e-mail: obradovicsuad@gmail.com

Sažetak: Proučavan je mehanizam stvaranja S-N veze u reakciji između tiazolil- disulfida i morfolina. Većina reakcija je izvedena u vodenoj suspenziji s natrij-hipohloritom i morfolinom. Potvrđeno je da stvaranje S-N veze u reakciji između morfolina i tiazolil-disulfida nije reakcija od dva koraka, poput S_N1 reakcije, te da se može objasniti kao nuklofilna substitucija di-koordinativnog sumpora potpomognutog efektom elektrofila.

U prvom koraku reakcije, elektrofil napada disulfidni lanac formirajući kompleks koji trpi nuklofilni napad od strane morfolina. Data je struktura kompleksa i stanje tranzicije za nukleofilno premještanje na di-koordinativnom atomu sumpora, u skladu s teorijom „tri atoma u liniji“ (N,S,S).

Ključne riječi: morfolin, elektrofil, kompleks, alifatični amini

EXAMINATION OF THE PROCESS OF OXIDATIVE CONDENSATION OF ALIPHATIC AMINES USING NATRIUM- HYPOCHLORITE

Abstrac: The mechanism of the S-N bond formation in the reaction between thiazolyl disulphide and morpholine has been studied. Most of the reactions were performed in aqueous suspension of thiazolyl disulphides with sodium hypochlorite and morpholine.

It was confirmed that the S-N bond formation in the reaction between morpholine and thiazolyl disulphide is not a two-steps, S_N1 like reaction, and that the heterolytic breaking of the S-S bond in disulphide is not the first step of the reaction. The S-N bond formation can be explained as nucleophilic substitution of di-coordinated sulphur assisted by the effect of the electrophile. In the first step of the reaction, the electrophilic species attacks the disulphide bond forming a complex which undergoes nucleophilic attack by morpholine. The structure of the complex and the transition state for nucleophilic displacement at the di-coordinated sulphur atom are given, according to the „three atoms in line“ (S,N,N) theory.

Key words: morpholine, electrophilic, complex, aliphatic amines

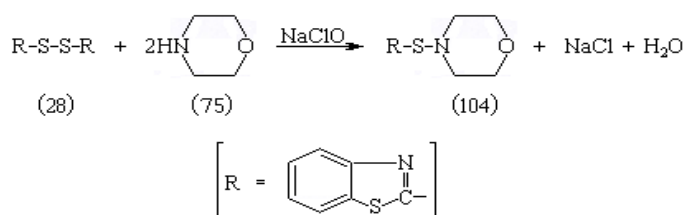
UVOD

Izvršeno je proučavanje uslova reakcije i parametara reakcije u formiranju S-N veze između 2,2'-benzotiazolil disulfida i morfolina, odnosno preciznije, uticaja koncentracije morfolina, prisustvo neorganskih soli u reakcionom sistemu, uticaju temperature i pH vrijednosti na prinos proizvoda. Ovaj rad je pokušaj da se detaljnije istraži proces oksidativne kondezacije,

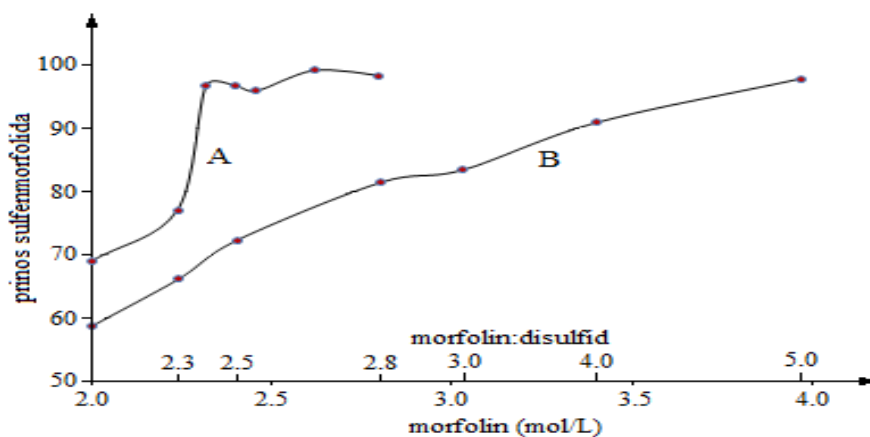
obzirom da bi ovo potvrdilo proces formiranja S-N veze, kao i da se odrede povoljniji uslovi reakcije. Osnova istraživanja je U.S. patent²⁾, vezan za proizvodnju sulfenmorfolida. U našem istraživanju je izvršeno nekoliko srija eksperimenata koji su se bavili s: 1. Uticajem koncentracije morfolina na prinos reakcije, 2. Uticajem neorganskih soli na prinos reakcije, 3. Uticajem temperature, i 4. Uticajem pH vrijednosti reakcije na prinos proizvod.

1. UTICAJ KONCENTRACIJE MORFOLINA I NEORGANSKIH SOLI NA PRINOS REAKCIJE

Stehiometrijski molarni odnos morfolin-tiazolil disulid jeste 2:1, što u ispitivanoj reakciji (Šema 1) predstavlja koncentraciju morfolina od 2 mol/L. Uticaj promjene koncentracije morfolina na prinos sulfenmorfolida ispitivan je praćenjem promjene prinosa sulfenmorfolida pri povećanju koncentracije morfolina od 2 mol/L do 3,97 mol/L (molski odnos morfolin – tiazilil disulfid 5:1) zadržavajući ostale parametre reakcije konstantnim (0,2 mola tiazolil disulfida, 0,42 mola natrijum sulfata , 165 mL vode). U svim eksperimentima utrošena je približno jednaka količina oksidansa. Dobiveni rezultati prikazani su u Tabeli 1 i Slici 1.



Šema 1



Slika 1. Ovisnost prinosa sulfenmorfolida od koncentracije morfolina

Iz Tabele 1 i Slike 1 može se vidjeti da sa povećanjem koncentracije morfolina raste i prinos sulfenmorfolida i to od 60% (za koncentraciju morfolina od 2 mol/L) do 98% (za koncentraciju morfolina od 3,97 mol/L) kod reakcija koje su izvođene bez prisustva natrijum-sulfata (Slika 1, kriva B). Porast u prinosu sulfenmorfolida proporcionalan je koncentraciji morfolina i, prema Slici 1 kriva B može se reći da je ta zavisnost linearna. Drugačija situacija je primjećena kod reakcija koje su izvođene u prisustvu natrijum-sulfata (Tabela 1 i Slika 1, kriva A). Pri nižim koncentracijama morfolina (od 2 mola /L do 2,24 mol/L) također je primjećeno povećanje prinosa sulfenmorfolida, ali približno 10% veće nego povećanje kod reakcija koje su izvođene bez prisustva natrijum-sulfata (krive A i B, Slika 1). Sa daljim povećanjem molarne koncentracije morfolina (2,24 mol/L do 2,35 mol/L) dolazi do naglog povećanja prinosa sulfenmorfolida i ono iznosi približno 200% u odnosu na povećanje pri nižim koncentracijama morfolina. Povećanje koncentracije morfolina iznad 2,35 mol/L nema značajnijeg uticaja na prinos sulfenmorfolida koji, pod datim uslovima, iznosi 95-98%.

Tabela 1. Prinos sulfenmorfolida u zavisnosti od koncentracije morfolina

RB	Morfolin		Morfolin:disulfid	Prinos (%)	
	(g)	(mol/L)	(molski odnos)	sa Na ₂ SO ₄	bez Na ₂ SO ₄
1	34,8	2,00	2,0:1	69,05	58,92
2	40,0	2,24	2,3:1	77,14	66,34
3	41,7	2,32	2,4:1	96,88	-
4	43,5	2,40	2,5:1	96,83	72,4

2. UTICAJ KONCENTARCIJE NATRIJUM-SULFATA NA PRINOS REAKCIJE

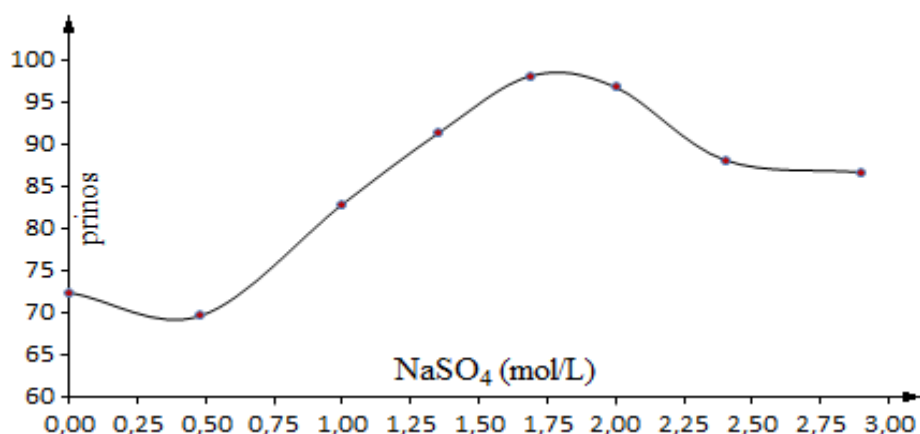
Očigledno je da natrijum-sulfat ima pozitivan efekat na brzinu reakcije morfolina i tiazolil-disulfida, taj efekat je već opisan u literaturi^{2,4)}. Međutim, primjećeni skok u porastu prinosa sulfenmorfolida (Slika 1, Kriva A) nije do sada opisan. U američkom patentu 2,419,283 navodi se da „disulfidi najlakše reaguju sa nerastvornim aminima, i očigledno je da alkalno metalni sufati omogućavaju isoljavanje amina, iz vodenog rastvora u cilju optimalnog

formiranja sulfenamida.“. Međutim, ni ovdje nije prikazan pomenuti skok u povećanju prinosa sulfenmorfolida. Ako se pođe od pretpostavke da natrijum-sulfat ne učestvuje u reakciji i da se njegovo „katalitičko“ dejstvo ispoljava preko isoljavanja amina iz vodenog rastvora i/ili preko povećanja jonske jačine rastvora, moglo bi se očekivati da povećanje prinosa sulfenmorfolida bude isto pri svim koncentracijama morfolina, tj. da kriva A i B (Slika 1) budu približno paralelne. Međutim, naši radovi demantuju ovakvu pretpostavku. Mogućnost isoljavanja amina iz vodenog rastvora odbačena je kao alternativa nakon eksperimenata u kojima je u rastvor morfolina u vodi dodavan natrijum-sulfat. Izdvajao se bijeli talog za koga je, analizom IR spektra, utvrđeno da predstavlja hidrat natrium-sulfata. Isti talog je dobiven rastvaranjem natrium-sulfata u vodi na 76°C, pa dodavanjem morfolina. Ni u jednom eksperimentu nije primjećeno formiranje emulzije morfolina. Međutim, taloženje hidrata natrium-sulfata povećava stvarnu koncentraciju morfolina što ima uticaja na povećanje prinosa sulfenamida. Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 2 i Slici 2.

*Tabela.2 Uticaj promjene koncentracije natrijum-sulfata na prinos
sulfenmorfolida*

RB	Na ₂ SO ₄)		Sulfenmorfolid
	(mol)	(mol/L)	(%)
1	0,00	0,00	72,40
2	0,10	0,48	69,60
3	0,21	1,00	82,90
4	0,28	1,35	91,35
5	0,35	1,69	98,20
6	0,42	2,00	96,83
7	0,50	2,40	88,15
8	0,60	2,90	86,69

Najbolji rezultati dobiveni su pri koncentraciji natrijum-sulfat od 1,7 mol/L. Povećanjem koncentracije natrium-sulfata iznad pomenute vrijednosti dolazi do laganog opadanja prinosa sulfenmorfolida.



Slika 2 Uticaj promjene koncentracije natrijum-sulfata na prinos sulfenmorfolida

Iz priloženih rezultata može se vidjeti da natrijum-sulfat nema skoro nikakav efekat do koncentracije od 0,48 mol/L, a zatim prinos sulfenmorfolida naglo raste. Ovakvo ponašanje dosta liči na „specijalni efekat soli“ koji je primjećen kod nskih supsticionih reakcija.

3. UTICAJ TEMPERATURE NA PRINOS REAKCIJE

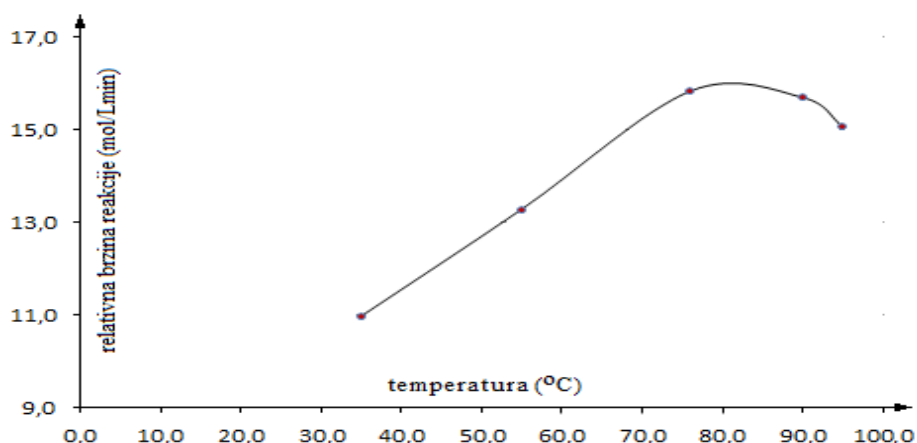
Prinosi sulfenmorfolida (odnosno relativna brzina reakcije) u zavisnosti od temperature izvođenja reakcije dati su u Tabeli 3 i Slici 3. Svi eksperimenti izvođeni su sa standardnim sastavom reakcione mase (0,5 molova morfolina, 0,2 mola tiazolil-disulfida, 0,42 mola natrijum-sulfata i 165 mL vode).

Tabela.3 Uticaj temperature na prinos sulfen morfolida

RB	Temp (°C)	Sulfenmorfolid		Relat.brzin.reakcije (mol/L·min)
		(%)	(mol/L)	
1	35	68,7	1,32	10,98 x 10 ⁻³
2	55	81,3	1,59	13,29 x 10 ⁻³
3	76	96,8	1,85	15,48 x 10 ⁻³

4	90	98,2	1,88	$15,70 \times 10^{-3}$
5	95	98,2	1,81	$15,07 \times 10^{-3}$

Pokazalo se da je temperatura izvođenja reakcije vrlo važan faktor za dobivanje visokog prinosa sulfenmorfolida. Kako su tiazolil-disulfid i sulfenmorfolid nerastvorni u vodi, reakcija predstavlja dvofazni sistem tiazolil-disulfida suspendovanog u vodenom rastvoru morfolina i natrijum-hlorida. Za uspješno izvođenje reakcije potrebno je formirani sulfenmorfolid održavati u tečnom stanju da bi cjelokupan tiazolil-disulfid mogao da izreaguje. Ukoliko u toku reakcije dođe do kristalizacije sulfenmorfolida (što se dešava na nižim temperaturama reakcije) dolazi do okludovanja čestica tiazolil-disulfida kristalima sulfenmorfolida što smanjuje prinos reakcije. Obzirom da se u svin reakcijama troši približno jednaka količina oksidansa, smanjenje prinosa sulfenmorfolida pri nižim temperaturama reakcije može se pripisati okludovanju tiazolil-disulfida sulfenmorfolidom koji je djelimično iskristalisao. Iz Slike 3 vidi se da temperatura od oko 80°C predstavlja optimum za izvođenje reakcije.



Slika 3. Uticaj temperature reakcije na prinos sulfenmorfolida

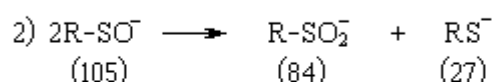
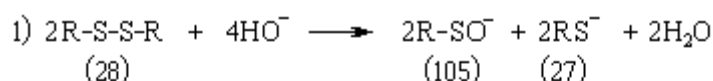
4. UTICAJ pH VRIJEDNOSTI REAKCIONE SREDINE NA PRINOS REAKCIJE

Ispitivanje pomenute reakcije obuhvatilo je i ispitivanje uticaja promjene pH vrijednosti reakcione sredine na prinos sulfenmorfolida.

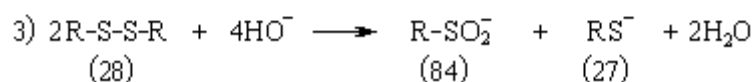
Tabela 4. Promjena pH vrijednosti reakcione sredine

Rastvor NaOCl (mL)	pH	Primjedba
0	8,6	t = 76°C 0,2 mola disulfida 0,5 molova morfolina 0,42 mola Na ₂ SO ₄
50	9,6	
100	9,6	
150	9,3	
170	8,7	

Iz prezentiranih rezultata, može se vidjeti da pH vrijednost reakcione sredine raste nakon dodavanja prve količine oksidirajućeg sredstva, i da onda ima tendenciju opadanja. Ovo je u suprotnosti sa osnovnim principima oksidacije pomoću natrijum-hipohlorita, u kom slučaju pH vrijednost reakcione mase treba lagano da raste. Korigiranjem pH vrijednosti s sumpornom kiselinom (1:1) na pH vrijednost od 8,9, dobijen je prinos sulfenmorfolida od 64,5%, dok je količina neizreagovanog tiazolil-disulfida bila 34,6%. Održavanjem pH vrijednosti reakcione mase na 9,6-10 (dodavanjem 45%-nog vodenog rastvora natrijum-hidroksida) ostvaren je prinos sulfenmorfolida 88%, bez tragova tiazolil-disulfida, dok pri pH vrijednosti 11 dobiveno je 17% sulfenmorfolida. Ostatak tiazolil-disulfida prelazi u vodi u rastvorene proizvode. Prikazani rezultati pokazuju da se reakcija najbolje izvodi pri pH vrijednosti reakcione mase od 9-9,6. Pri nižim pH vrijednostima ne izreaguje sav tiazolil-disulfid, dok pri višim pH vrijednostima dolazi do njegovog razlaganja, kako je prikazano na Šemi 2.



Ukupna reakcija



Šema 2

Sulfenska kiselina (105), koja se u početku formira, premješta se u sulfinsku kiselinu (48) i tiolidni jon (27) koji nastaje u ukupnoj količini od 75% u odnosu na tiazolil-disulfid. Pomenuta reakcija bi mogla biti razlogom laganog opadanja pH vrijednosti reakcione mase.

ZAKLJUČAK

Istražen je uticaj natrijum-sulfata u reakciji dobijanja sulfenmorfolida, i potvrđeno da natrijum-sulfat povećava prinos reakcijskog proizvoda. Pri koncentraciji od 2,24 mol/L (molarni omjer 2,3:1), povećanje je oko 10%, međutim pri višim omjerima (Koncentracija mofrolina 2,4 mol/L povećanje je 25%. Daljnje povećanje u koncentracije ne utiče značajno na prinos. Ovaj efekat naglog povećanja prinosa nije opisan u literaturi.

Promjena koncentracije natrijum-sulfata takođe značajno utiče na prinos sulfenmorfolida. Najbolji rezultati dobijeni su pri koncentraciji od 1,7 mol/L, ali pri nižim koncentracijama nikakav efekat nje uočen. Pretpostavlja se da natrijum-sulfat olakšava proces difuzije u blizini čvrstih čestica, povećavajući koncentraciju natrijum-sulfata dekahidrata, i do određenog stepena takođe jonsku snagu sistema, koja se održava povećanjem prinosa.

Reakciona temperatura je dodatni značajan faktor za ostvarenje visokih prinosa. Optimalni rezultati se dobijaju pri rasponu temperature od 75-80°C.

Prinos ovisi i o pH vrijednosti sredine. Najbolji rezultati su ostvareni pri pH vrijednostima od 9-9,6 postignuti bez korekcija. Pri višim pH vrijednostima tiazoli-disulfid ima tendenciju da se razlaže, dok se pri nižim pH vrijednostima samo dio tiazolil-disulfida podvrgava reakciji.

LITERATURA

- [1] Orbović N., Radojković-Veličković M., **1985**, J. Serb. Chem. Soc. 50 pp333
- [2] Eaker Ch.M., Trivette Ch.D., U.S.Pat., **1965**, 3,178,428
- [3] Harman N.W., U.S.Pat., 1940, 2,191,657
- [4] Kinstler R.Ch., Dunellen N.J., U.S.Pat., 1956, 2,730,527
- [5] Paul Ph.T., Hunter B.A., U.S.Pat., 1947, 2,419,238