

ISTRAŽIVANJE MEHANIZMA STVARANJA S-N VEZE U REAKCIJI IZMEĐU 2,2-BENZOTIAZOLIL DISULFIDA I MORFOLINA Kinetika reakcije

**Mr.sc. Suad Obradović,
Prof. dr. Azra Jaganjac**
Internacionalni univerzitet Travnik, Ekološki fakultet, BiH
Kontakt: 061-372-028, e-mail: obradovicsuad@gmail.com

Sažetak: Nakon istraživanja mehanizma stvaranja S-N veze u reakciji između 2,2-benzotiazolil-disulfida i morfolina, nastavili smo ispitivanja u cilju određivanja kinetike reakcije. Kinetička mjerenja brzine reakcije pokazala su da 88,2% tiazolil-disulfida reagira u skladu s kinetičkim zakonom nultog reda, što je karakteristično za heterogene sisteme. Zaključeno je da difuzioni procesi oko površine dispergovanih čestica određuju brzinu reakcije.

Ključne riječi: kinetika, heterogeni sistem, difuzioni proces

INVESTIGATION OF THE S-N BOND FORMATION MECHANISM IN THE REACTION BETWEEN, 2,2 BENZOTHAZOLYL DISULPHIDE AND MORPHOLINE Kinetics of the reaction

Abstract: After the investigation of the mechanism of S-N bond formation in the reaction between 2,2-benzothiazolyl –disulphide and morpholine the study was continued in order to determine the reaction kinetics.

Measurements of the reaction rate indicated that 88,2% of thiazolyl disulphide reacts according to zero order kinetic, characteristic for heterogeneous systems.

It was concluded that rate determining step of the reaction is diffusion phenomena to the particle surface.

Key words: kinetic, heterogeneous systems, diffusion phenomena

UVOD

U reakciji između 2,2'-benzotiazolil disulfida i morfolina smo pokušali razjasniti mehanizam stvaranja S-N veze. Takođe je istraživana efekat neorganskih soli na ovu reakciju, kao i drugi parametri koji utiču na formiranje ove veze, kao što je temperatura, pH vrijednost medija reakcije i efekat koncentracije morfolina. Nakon toga je pokušano da se prati kinetika reakcije. Ispitivana reakcija predstavlja heterogenu reakciju tipa: $A + 2B = C$ gdje je tiazolil disulfid (A) suspendovan u vodenom rastvoru morfolina (B).

1. ISPITIVANJE KINETIKE REAKCIJE

Kinetička ispitivanja su obuhvatila šest mjerenja:

a/ Opadanje koncentracije tiazolil disulfida pri $[B_0] = 2,46 \text{ mol/L}$, a u prisustvu natrijum - sulfata

b/ Opadanje koncentracije morfolina pri $[B_0] = 2,46 \text{ mol/L}$ i $2,24 \text{ mol/L}$, bez i u prisustvu natrium-sulfata, a u prisustvu tiazolil disulfida

c/ Opadanje koncentracije morfolina pri $[B_0] = 2,46 \text{ mol/L}$, a u prisustvu natrium-sulfata a bez prisustva tiazolil disulfida

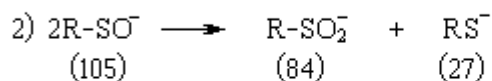
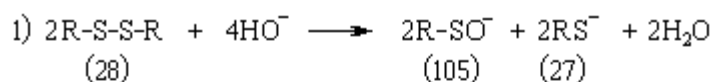
Koncentracija natrijum-sulfata u svim eksperimentima je bila 2 mol . Vodeni rastvor natrijum-hipohlorita dodavan je u reakcionoj masi u jednakoj količini i u jednakim vremenskim intervalima (za 5 minuta 10 mL rastvora ili deset minuta 20 mL rastvora), a njegova koncentracija iznosila je $14,11\%$ u svim eksperimentima. Iz dobivenih rezultata računata je konstanta brzine reakcije (k) i određivan red reakcije (n). Polazne koncentracije morfolina ($2,46 \text{ mol/L}$ i $2,24 \text{ mol/L}$ su vrijednosti na početku i na kraju dijela krivulje koja predstavlja nagli porast u povećanju prinosa sulfenmorfolida². Kod heterogenih sistema, reakcija reagensa iz rastvora sa čvrstim reaktantom (tiazolil disulfid) predstavlja proces koji se odvija kroz slijedeće osnovne stupnjeve:

- Difuzija reagensa iz rastvora do površine čvrste čestice
- Adsorpcija reagensa na površini čvrste čestice
- Reakcija reagensa na površini čvrste čestice
- Desorpcija proizvoda sa površine čvrste čestice
- Difuzije proizvoda u masu tečne faze

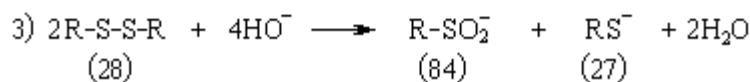
Iz prethodnih istraživanja² se može zaključiti da se reakcija odvija u reakcijskoj zoni na temperaturnom intervalu od $30-70^\circ\text{C}$ i pri $70-80^\circ\text{C}$ u zoni difuzije. Kako se ispitivana reakcija odvija na 75°C u difuznoj zoni, date su slijedeće pretpostavke:

- Reakcija na površini čvrste čestice je brza
- Adsorpcija reagensa na površini čvrste čestice je brz proces
- Spori procesi su difuzija reagensa do površine čestice, desorpcija i difuzija gotovog proizvoda sa površine čestice u rastvarač.

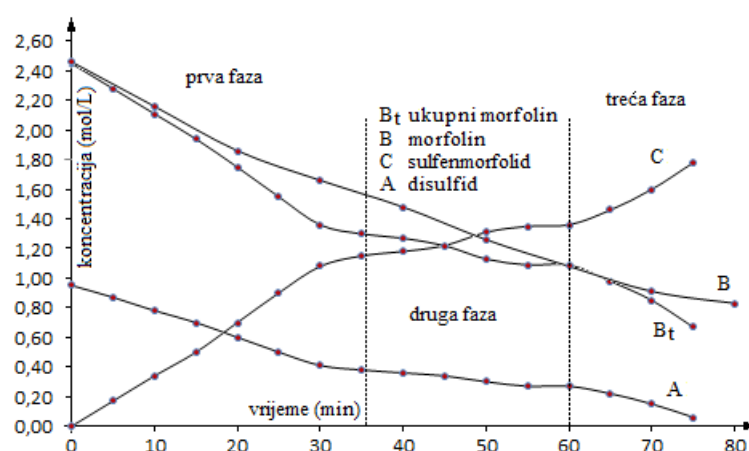
Zbir kinetičkih rezultata predstavljen je u Tabeli 1 i na Slici 1, tako da se reakcija može podijeliti u tri faze. Prva faza (trajanje $0-35$) predstavlja heterogenu reakciju i pokorava se zakonu brzine reakcije nultog reda što je karakteristično za heterogene sisteme. Devijacija krive ukupne potrošnje morfolina i morfolina potrošenog za sulfenmorfolid se može objasniti sporom sporednom reakcijom tiazolil disulfida u alkalnom mediju⁴ (Šema 1), ograničena procesima difuzije na površini čvrstih čestica, a što ne utiče na ukupnu potrošnju tiazolil disulfida niti na stopu njegove reakcije.



Ukupna reakcija



Šema 1. (Razlaganje tiazolil-disulfida na višim pH vrijednostima)



Slika 1. Kinetika reakcije između 2,2'-benzotiazolil disulfida i morfolina

U prvoj fazi reakcije, odvijaju se tri osnovna procesa:

- A. Reakcija između morfolina i natrijum-hipohlorita pri čemu se formira intermedijer. Ovaj proces je nezavisan od ostalih aktera u reakciji i odvija se bez obzira da li je tiazolil-disulfid prisutan ili ne.
- B. Difuzija intermedijera i morfolina do površine čvrste čestice tiazolil-disulfida
- C. Reakcija na površini tiazolil disulfida

Iz Slike 1 se može zaključiti da je proces C, tj. reakcija intermedijera i morfolina brz proces i da on ne određuje reakciju. U prvoj fazi reakcije potrošnja morfolina (ukupnog) je približno duplo brža od potrošnje tiazolil-disulfida što odgovara stehiometriji reakcije. Nadalje, vidi se da morfolin ne učestvuje u bočnim reakcijama. Kao što je već napomenuto, proces A, tj. Reakcija morfolina sa natrijum-hipohloritom jeste nezavisan proces koji je uslovljen brzinom dodavanja rastvora oksidansa (optimalno 20mL za 10 minuta) za uspješno vođenje procesa, kako je potvrđeno eksperimentalno.

Proces B jeste stupanj koji određuje brzinu reakcije. U ovom procesu intermedijer se formira približno istom brzinom kojom i difunduje do površine čvrste čestice. Analizirajući Sliku 1,

može se izračunati da u kompletnoj reakciji (0-75 min.) izreaguje 0,187 molova tiazolil-disulfida što predstavlja 93,5% od ukupne količine. U prvoj fazi reakcije izreaguje 0,121 mol, ili 64,7% od izreagovanog tiazolil-disulfida. Na temperaturi izvođenja reakcije (76°C) formirani sulfenmorfolid je tečnom stanju. Međutim, reakciona masa u toku prve faze reakcije ima formu guste suspenzije. Koncentracija tiazolil-disulfida u disperziji je dovoljno visoka da omogućava brzu reakciju sa intramedijerom i morfolinom.

Druga faza reakcije (35-60 min.) odstupa od svih kinetičkih zakona. Intremedijer i dalje nastaje istom brzinom kao i u prvoj fazi reakcije, (što se može vidjeti iz krive potrošnje ukupnog morfolina), međutim reakcija tiazolil+disulfida je smanjena na minimum. Za ovih 25 minuta izreaguje samo 0,022 mola ili 11,7% od izreagovanog tiazolil-disulfida. Međutim treba imati u vidu da su, i u drugoj fazi, formiranje intermedijera i brzina difuzije kroz rastvarač isti kao i u prvoj fazi reakcije. Obzirom na promjenu dispergovanih čestica (prelazni oblik iz suspenzije u emulziju) apsorpcioni i desorpcioni procesi mogu sada igrati važniju ulogu u određivanju ukupne brzine reakcije.

Tabela 1. Kinetički rezultati mjerenja brzine reakcije tiazolil-disulfida

Vrijeme (min)	Koncentracija (mol/L)				Konstante brzine reakcije nultog reda (mol/Lmin)	
	C	B	B _t	A	$k = \frac{[A]_0 - [A]_t}{100t}$	$k' = \frac{[A]_0 - [A]_t}{100t}$
0	0,0	2,4	2,46	0,9	-	-
5	0,1	2,2	-	0,8	1,74	1,74
10	0,3	2,1	2,1	0,7	1,73	1,73
15	0,5	1,9	-	0,7	1,68	1,68
20	0,7	1,7	1,8	0,6	1,76	1,76
25	0,9	1,5	-	0,5	1,81	1,81
30	1,0	1,3	1,6	0,5	1,82	1,82
35	1,1	1,3	-	0,3	1,65	1,66

5	5	1		8			
	4	1,1	1,2	1,4	0,3	1,40	-
0	8	8		8	6		
5	4	1,2	1,2	-	0,3	1,37	-
	2	3			4		
	5	1,3	1,1	1,2	0,3	1,32	-
0	1	4		6	0		
5	5	1,3	1,1	-	0,2	1,23	-
	5	0			7		
0	6	1,3	1,1	1,0	0,2	1,14	1,71
	6	0		8	7		
5	6	1,4	0,9	-	0,2	1,13	1,65
	6	9			2		
0	7	1,6	0,8	0,9	0,1	1,15	1,61
	0	6		1	5		
5	7	1,7	0,6	-	0,0	1,20	1,62
	3	8			6		
0	8	-	-	0,8	-	-	-
				3			

U trećoj fazi reakcije (60-75 min) ponovo se pokorava kinetičkom zakonu brzine reakcije nultog reda. Za 15 minuta reakcije izreaguje 0,04 mola ili 23,5% od ukupno izreagovanog tiazolil-disulfida. Upoređujući ovu konstantu sa konstantom iz prve reakcije (Tabela 1)može se zaključiti da reakciona kriva u prvoj fazi reakcije treba da ima veći nagib od reakcione krive u trećoj fazi.Međutim posmatrajući sliku 1 vidi se da ove „krive“ imaju isti nagib. Ako se iz matematičke interpretacije kinetičkih rezultata izostave vremenski interval i podaci iz druge faze reakcije, dobit će se nova konstanta brzine reakcije k' čije se vrijednosti dobro slažu tokom prve i treće faze reakcije.Ovo ukazuje da je brzina reakcije u ove dvije faze jednaka. Obzirom na jednaku brzinu reakcije u ove dvije faze, proizilazi da promjena u vrsti disperzije reaktanata nema uticaja na brzinu reakcije. Ovo je još jedan dokaz koji ide u prilog tome da su difuzija morfolina i intremedijera kroz rastvarač stupnjevi koji određuju brzinu reakcije. Imajući na umu ovu diskusiju i posmatrajući Sliku1 i Tabelu 1, može se zaključiti da 88,2% od proreagovanog tiazolil-disulfida reaguje po kinetičkom zakonu brzine reakcije nultog reda. Difuzioni procesi oko površine dispergovanih čestica nesumljivo određuju brzinu reakcije.

2. UTICAJ MORFOLINA NA PRINOS REAKCIJE

Kao što je napomenuto, izvršena su četiri mjerenja opadanja koncentracije morfolina tokom reakcije sa tiazolil-disulfidom, kao i mjerenje opadanja koncentracije morfolina u reakciji sa vodenim rastvorom natrijum-hipohlorita, a bez prisustva tiazolil-disulfida. Mjerenja su izvođena uzimanjem dva uzorka reakcione mase po 1 mL svakih 10 minuta, a nakon dodavanja 20 mL rastvora oksidansa. Uzorci su razblaživani do 10 mL sa destilovanom vodom i titrovani sa 0,1 N hlorovodoničnom kiselinom., jedan uz fenoftalin (pH ~ 8) i drugi uz metil crveno (pH ~ 3,5) kao indikatore. Iz razlike utrošenih mililitara hlorovodonične kiseline izračunava se koncentracija morfolina.

Tabela 2. Konstante brzine reakcije

[B ₀] (mol/l)	Na ₂ SO ₄	RS-SR	k [(min ⁻¹) x 10 ⁻²]	
			računski	iz nagiba
2,46	+	+	1,39	1,44
2,46	-	+	1,41	1,45
2,46	+	-	1,34	1,33
2,24	+	+	1,98	1,70

Tabela 3. Red reakcije po diferencijalnoj metodi

[B ₀] (mol/l)	Na ₂ SO ₄	n	Primjedba
2,46	+	1,07	
	-	1,07	
	+	1,01	Bez disulfida
2,24	+	1,46	
	-	1,51	

Kinetika reakcije morfolina je vrlo interesantna. Sve tri ispitivane reakcije pri B₀ = 2,46 mol/L pokazuju dobro slaganje u konstantama reakcije (Tabela 2 i Slika 2) za sve vremenske intervale, a čije se srednje vrijednosti dobro slažu sa konstantama reakcije dobivenim iz nagiba logoritamskih krivi. Može se zaključiti da pri B₀ = 2,46 mol/L morfolina reaguje po

kinetičkom zakonu o brzini reakcije prvog reda. Brzina reakcije zavisi samo od koncentracije morfolina. Dodavanje natrijum-sulfata u reakcionu sredinu nema značajnijeg efekta na brzinu potrošnje morfolina. Dobro slaganje kinetičkih rezultata kod reakcije bez tiazolil-disulfida sa rezultatima reakcija u kojima je prisutan tiazolil-disulfid, ukazuje da je reakcija morfolina sa natrijm-hipohloritom nezavisan proces i da ne zavisi od ostalih učesnika u reakciji.

Drugačija situacija je primjećena kod reakcija u kojima je $B_0 = 2,24$ mol/L. Vrijednost za konstante reakcija u datim vremenskim intervalima imaju odstupanja, a javlja se i neslaganje sa konstantama dobivenih iz nagiba logaritamskih krivi. Ovo važi za reakciju koja je izvođena u prisustvu natrijum-sulfata.

ZAKLJUČAK

Kao što je već naglašeno, stupanj koji određuje brzinu reakcije građenja sulfenmorfolida jeste difuzija morfolina i intermedijera oko površine čvrste čestice. Kako natrijum-sulfat povećava prinos reakcije, samim tim i brzinu reakcije, jasno je da se efekat soli, kod ovakvih reakcija, može pripisati olakšavanju difuzionih procesa oko površine čvrste čestice.

Još jedan dokaz ovoj pretpostavci dolazi iz reakcija tiazolil-disulfida i morfolina koje su izvođene u rastvoru dimetilformamida (DMF). Kako je tiazolil-disulfid rastvorljiv u DMF pod uslovima reakcije, difuzionih procesa nema. Međutim, prisustvo natrijum-sulfata nema uticaja na prinos sulfenmorfolida pa ni na brzinu reakcije. U oba eksperimenta ostvaren je prinos sulfenmorfolida oko 87%, a brzina dodavanja rastvora oksidansa bila je jednaka.

LITERATURA

- [1] Davis F.A., **1973**, Chemistry of Sulfur-Nitrogen Bond in Sulfenamides, Int. J. of Sulphur comp., 8, pp 71-81
- [2] Braun C. and Grayson B.T., **1970**, Mech. React. Sulphur Comp. 35,73
- [3] Bedford C.W. and Sebrell L.B., **1931**, Ind. Eng Chem, 13, pp1034-1038; Ibid. 14 pp 25, Ibid. 16 pp 792
- [4] Carr E.L., Smith G.E.P. Jr., G.Alliger, **1949**, J.Org.Chem. 14 pp 921-934
- [5] Harman M.W., U.S.Pat., 2,100,629, **1937** Process of Vulcanizg Ruber and Product Thereby, Monsanto Chemical Company USA
- [6] Carr L.E., U.S. Pat., 2,354,427, **1944**; Paul T.Ph., Hunter B.A., U.S. Pat., 2,666,043
- [7] Wickhan C.G., Brit.Pat., **1968**, 2,750,527
- [8] Kinstler R.Ch., Dunellen, **1956**, U.S. Pat., 2,750,527
- [9] Bentley M.D., Douglass A.J., **1971**, Chem. Commun. pp 1625
- [10] Davis F.A., Friedman A.J., Kluger E.W., Bentley M.D., **1977**, J.Org.Chem. 42, pp 967
- [11] Mihajlović M.Lj., Stanković J., Čeković Ž., Konstantinović S., **1975**, Glasnik hem. društva, 40 pp 291
- [12] Fleming I., **2009**, Molecular Orbitals and Organic Chemical Reaction, Student Edition, John Wiley and Sons Ltd.
- [13] Brown Th., et al, **2009**, Chemistry, the Central Science, 11th Edition, Prentice Hall
- [14] Lee J.P. Lee S.S. and Koo I.S., **2011**, Aminolysis of 4- Nitrobenzenesulfonyl Chloride, Bull. Korean Chem. Soc., Vol., 32, No.3.
- [15] Tanaka N., Torii S., Ukida M., **1979**, J. Org. Chem. 44, pp 1554
- [16] Parker A.J., Kharasch H., **1959**, Chem. Rev. 59, pp 583
- [17] Fava A. Iliceto A., **1958**, J.Am. Chem. Soc. 80, pp 3478