

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLV

1976 г.

Вып. 2

УДК 541.135.8 : 543.253

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АМИНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ И ИХ РЕАКЦИЙ

Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатьева, М. А. Коршунов, В. С. Михлин

Обзор посвящен полярографическому изучению реакций аминоалкиловых эфиров, α , β -ненасыщенных кислот: электровосстановления, гидролиза, в том числе в двухфазной системе, распределения, изомеризации. Приводятся подробные полярографические характеристики, уравнения полярографической волны, кинетики и равновесия реакций с использованием предельного полярографического тока. Рассмотрено соответствующее аналитическое приложение метода. Кинетика и механизм процессов обсуждены с учетом строения двойного электрического слоя, кислотно-основных свойств аминоэфиров, внутримолекулярной водородной связи и привлечением корреляционного анализа. Проведено сопоставление с данными, полученными рН-статическим и спектрофотометрическим методами.

Библиография — 166 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	224
II. Полярографические характеристики и механизм электровосстановления	225
III. Кинетика и механизм гидролиза	233
IV. Кинетика и механизм изомеризации	242
V. Аналитическое приложение	246

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к аминоалкиловым эфирам α , β -ненасыщенных кислот возник сравнительно недавно. Поэтому кратко остановимся на вопросах применения этих эфиров, а также на методах их получения.

Аминоэфиры метакриловой и акриловой кислот — мономеры с функциональными группами — находят применение в производстве разнообразных полимерных материалов: синтетических каучуков¹, пригодных для шинных резин², латексов³, агентов вулканизации каучуков^{4–9}, стеклопластиков^{10–18}, полиэлектролитов анионного типа и полиамфолитов^{19–25}, покрытий^{26–33}, модифицированных целлюлозных материалов^{34–37}, физиологически активных полимеров^{38–42}. Некоторые другие направления использования рассматриваемых эфиров описаны в работах^{43–53}.

Для синтеза эфиров метакриловой и акриловой кислот, содержащих в аллоксирадикале третичную аминогруппу или вторичную аминогруппу с трет.-алкильным или арильным заместителем при атоме азота, используются следующие методы^{51–53}: 1) этерификация аминоспиртов ненасыщенными кислотами. Применение этого метода ограничено из-за необходимости очистки целевых мономеров от примеси соли исходной кислоты с аминоспиртом, а также из-за недостаточно высоких выходов мономеров; 2) ацилирование аминоспиртов хлорангидридами кислот. Метод наиболее универсален, он позволяет получать с высокими выходами метакрилаты и акрилаты разнообразных аминоспиртов. Однако в связи с малой доступностью и высокой стоимостью хлорангидридов использование этого метода ограничивается, как правило, препаратив-

ными лабораторными целями; 3) переэтерификация низших эфиров ненасыщенных кислот аминоспиртами. Благодаря низкой стоимости исходных эфиров метакриловой и акриловой кислот, высокой их чистоте и стабильности, а также сравнительно простой технологии и высоким выходам целевых мономеров этот метод имеет наибольшее практическое значение. В качестве эффективных катализаторов процесса используются алкоголяты щелочных, щелочноземельных металлов и титана.

Метакрилаты и акрилаты, содержащие в аллоксирадикале первичную аминогруппу или вторичную аминогруппу с неразветвленным или мало разветвленным алкильным остатком при атоме азота, получают, как правило, в виде хлоргидратов взаимодействием хлорангидридов кислот с хлоргидратами аминоспиртов.

Рассмотренные в настоящем обзоре аминоэфиры метакриловой и акриловой кислот были получены главным образом по методу переэтерификации (метод 3) и из хлорангидридов кислот.

В связи с расширением применения аминоалкиловых эфиров α,β -ненасыщенных кислот все большее значение приобретают работы по исследованию физико-химических свойств этих соединений и разработке высокочувствительных физико-химических методик их определения. Этой проблеме посвящен данный обзор, в который вошли преимущественно результаты, полученные с помощью полярографического метода исследования: полярографическое изучение реакций гидролиза, изомеризации и распределения, полярографические методики определения аминоэфиров. Следует отметить ряд важных преимуществ полярографического метода изучения кинетики и равновесия указанных реакций: 1) возможность регистрации кинетических кривых без отбора проб; 2) благодаря высокой чувствительности метода сравнительно просто решаются задачи поддержания постоянными величину pH и ионную силу раствора и др.

Поскольку полярографический метод дает одновременно ценные сведения по механизму электровосстановления исследуемых соединений, эти данные также нашли отражение в обзоре. По сравнению с эфирами метакриловой и акриловой кислот, не содержащими аминогруппу в аллокси-радикале, соответствующие аминоэфиры в электрохимическом отношении представляют значительно больший интерес, так как в зависимости от pH раствора они могут находиться как в протонированном, так и в непротонированном состоянии. Это условие делает возможным изучение внутримолекулярного катализа при гидролизе аминоэфиров в зависимости от pH раствора.

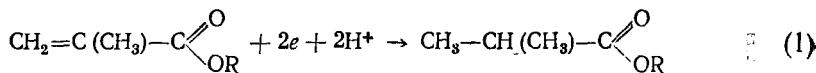
II. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ

Для сравнения в этой главе будут рассмотрены также некоторые данные, относящиеся к эфирам непредельных кислот, не содержащим аминогруппу в аллоксильном радикале.

Возможность полярографического восстановления эфиров с α,β -сопряженными двойными связями — карбонильной и этиленовой — впервые была показана на примере метилового эфира метакриловой кислоты⁵⁴. Волна восстановления метилметакрилата ($E_{\text{u}} = -1,92 \text{ в}$; здесь и далее потенциалы приводятся относительно нормального каломельного электрода) была получена на фоне хлористого лития или иодистого тетраметиламмония в 25 %-ном этиловом спирте.

В работах⁵⁵⁻⁶² приведены данные по восстановлению метакрилатов без аминогруппы в аллоксильном радикале с использованием неводных и смешанных растворителей. Полярографическое поведение метакрила-

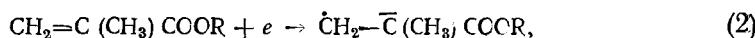
тов с отличными от аминогрупп заместителями в алcoxи-радикалах рассмотрено в работах^{63, 64}. Восстановление проходит по этиленовой связи с образованием эфиров изомасляной кислоты^{55–57}.



В ряде работ^{65–72} исследовано восстановление метакрилатов и акрилатов с алкиламиногруппой как в водных буферных растворах^{65–67, 71}, так и с использованием неводных растворителей (спирт, диметилформамид^{68–70}). Полярографические характеристики эфиров акриловой и метакриловой кислот в различных фоновых растворах приведены в табл. 1, 2. Для удобства сопоставления константа предельного тока ($I_{\text{п.р.}}$) поделена на характеристику капилляра; размерность ($I_{\text{п.р.}}$): мкА·л·ммоль⁻¹·мг^{-2/3}·сек^{1/2}. Константа предельного тока, неподеленная на характеристику капилляра, обозначена далее $K_{\text{п.р.}}$.

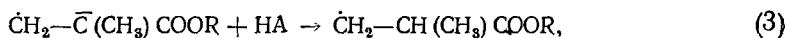
Восстановление аминоалкилметакрилатов, подобно метакрилатам с алcoxи-радикалами без аминогруппы⁶³, протекает необратимо; наклон прямых в координатах $E, \lg \frac{i}{i_d - i}$ равен 75–85 мв для нейтральных буферных растворов и 60–67 мв для щелочных растворов^{66, 71}.

При изучении восстановления ряда аминоалкилакрилатов и метакрилатов в диметилформамиде было замечено⁷⁰, что константа предельного тока приблизительно в два раза ниже, чем в протогенном растворителе. Однако добавление доноров протонов (вода, фенол, пропаргиловый спирт) к диметилформамиду приводит к увеличению предельного тока до значений, равных приблизительно значениям в протогенном растворителе (см. табл. 1). При этом вследствие различий в свойствах свободных радикалов, образующихся на первой стадии восстановления мономеров, у метакрилатов предельный ток достигает постоянных значений при значительно меньших концентрациях доноров протонов, чем у акрилатов (см. ниже)⁵⁷. Увеличение предельного тока в присутствии доноров протонов объяснено⁷⁰ тем, что в безводном диметилформамиде процесс останавливается на стадии образования анион-радикалов



вступающих, по-видимому, затем в реакцию димеризации. Одноэлектронный механизм восстановления метакрилатов в аprotонной среде (диметилформамид) был подтвержден⁶² на примере метилметакрилата.

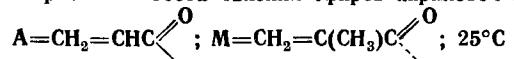
В присутствии доноров протонов происходит протонизация анион-радикала⁷⁰



которая облегчает дальнейшее восстановление. В этих условиях, как показал расчет числа электронов по уравнению Ильковича с применением величин коэффициентов диффузии для близких по природе соединений, процесс восстановления характеризуется присоединением двух электронов^{58, 65, 69}. Однако в случае диметакрилата триэтиленгликоля предельный ток в безводном диметилформамиде и в присутствии доноров протонов практически одинаков⁷⁴, что говорит об отсутствии стадии протонирования анион-радикала. Последнее было объяснено⁷⁴ возможным аминированием анион-радикала (или димерного бирадикала) катионами тетраалкиламмония из фонового электролита.

ТАБЛИЦА 1

Полярографические характеристики восстановления эфиров акриловой и метакриловой кислот;



Соединение	$-E_{1/2}, \text{eV}$	0,05 M $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде (ДМФ)				0,05M $(C_2H_5)_4NI$ в CH_3OH		
		$I_{\text{пр}}$			Ссылки на литературу	$-E_{1/2}, \text{eV}$	$I_{\text{пр}}$	Ссылки на литературу
		ДМФ	ДМФ + H_2O (1M)	ДМФ + фенол (8M)				
A—OCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ —CH=CH ₂) ₂	2,081	2,17	2,34	4,46	70	—	—	—
M—OCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ —CH=CH ₂) ₂	2,253	2,07	3,45	4,08	70	—	—	—
A—OCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	2,118	—	2,16	4,34	70	—	—	—
M—OCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	2,269	—	3,84	4,70	70	2,07	5,60	69
A—OCH ₂ CH ₂ N 	2,087	1,47	—	—	57	—	—	—
M—OCH ₂ CH ₂ N 	2,260	3,91	—	—	57	2,04	5,56	69
A—OCH ₃	—	—	—	—	—	1,83*	3,23*	56
M—OCH ₃	—	—	—	—	—	1,92*	2,60*	56
M—OC ₂ H ₅	—	—	—	—	—	1,94**	2,53**	56
M—OCH ₂ —CH=CH ₂	—	—	—	—	—	1,97*	2,75**	56
A—OC ₄ H ₉	2,111	—	1,77	5,00	70	—	—	—
M—OC ₄ H ₉	2,252	—	3,50	5,50	70	2,02**	2,08**	56

* В 0,02M $(C_2H_5)_4NI$.** В 0,1N Li_2SO_4 ; 10% CH_3OH .

ТАБЛИЦА 2

Полярографические характеристики восстановления и константы кислотности эфиров метакриловой кислоты; $M=CH_2=C(CH_3)CO$; 25°C;
водный раствор

№ п/п	Соединение	pK_a^*	pH 7,40 универсальный буфер (Li^+), ионная сила 0,05			pH ~ 12 ($LiOH$); ионная сила 0,02		
			$-E_{1/2}, \text{в}$	$I_{\text{пр}}$	Ссылки на литературу	$-E_{1/2}, \text{в}$	$I_{\text{пр}}^{**}$	Ссылки на литературу
1	$M-OCH_2CH_2N(CH_2CH=CH_2)_2$	6,93	—	—	—	1,976	—	65
2	$M-OCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH=CH_2$	7,39	—	—	—	1,956	2,35	65
3	$M-OCH_2CH_2N(CH_3)_2$	7,94	1,666	3,60	65	1,934	2,87	65
4	$M-OCH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$	7,96	1,678	3,46	65	—	—	65
5	$M-OCH_2CH_2N(CH_3)C_6H_5$	8,28	1,632	3,43	65	1,926	2,35	65
6	$M-OCH(CH_3)CH_2N(C_2H_5)_2$	8,65	1,645	3,35	65	—	—	65
7	$M-OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	8,66	1,645	3,50	65	1,912	2,76	65
8	$M-OCH_2CH_2N(C_3H_7-u3o)_2$	8,77	1,713	3,30	65	—	—	65
9	$M-OCH_2CH_2NHC(CH_3)_3$	9,12	1,775	3,20	65	1,898	2,68	65
10	$M-OCH_2CH_2C\equiv N$	—	—	—	—	1,885	2,62	63
11	$M-OCH_2C\equiv CH$	—	—	—	—	1,908	2,62	63
12	$M-OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$	—	—	—	—	1,743	—	63
13	$M-OCH_2CH_2Cl$	—	—	—	—	1,930	2,78	63
14	$M-OCH_2C_6H_5$	—	—	—	—	1,951	2,89	63
15	$M-OCH_2CH_2OCH_3$	—	—	—	—	1,963	2,62	63
16	$M-OCH_2CH_2OC_2H_5$	—	—	—	—	1,963	2,62	63
17	$M-OCH_3$	—	—	—	—	1,968	2,76	63
18	$M-OC_2H_5$	—	—	—	—	1,973	2,62	63
19	$M-OC_4H_9$	—	—	—	—	1,993	2,70	63

* K_a — константа кислотности аминозифров — из работ ^{72, 73}.

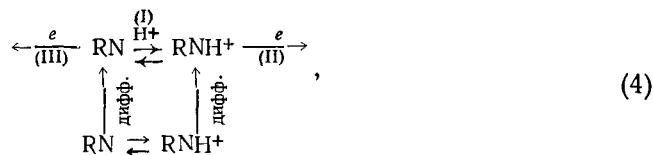
** $I_{\text{пр}}$ в щелочной области значений pH найдены экстраполяцией к нулевому времени ⁷¹.

Протонизация анион-радикала, которая наблюдается в присутствии доноров протонов, очевидно, протекает очень быстро, так как значения $E_{1/2}$ и $K_{\text{пр.}}$ метакрилатов и акрилатов, не содержащих в молекуле аминогруппу, не зависят от pH среды (pH 7,5—12,5)⁵⁷.

Предельный ток восстановления аминоалкилметакрилатов в водном буферном растворе с pH, близким к pH нейтральной среды, имеет диффузионную природу^{65, 71} (тангенс угла наклона прямых зависимости $\lg \bar{i}_{\text{пр.}}$ от $\lg H_{\text{нг}}$ равен 0,5; температурный коэффициент 0,95—1,37% на градус), подобно метакрилатам без аминогруппы в алкоокси-радикале⁶³. Значения $E_{1/2}$ и $K_{\text{пр.}}$ в области pH < 8,5—9,5 практически не зависят от pH среды; $E_{1/2}$ не зависит от концентрации аминоэфира, а $\bar{i}_{\text{пр.}}$ прямо пропорционален концентрации аминоэфира.

В щелочной области значений pH (pH > 8,5—9,5) процесс восстановления имеет кинетическую природу⁶⁶ (тангенс угла наклона прямых $\lg \bar{i}_{\text{пр.}}$ от $\lg H_{\text{нг}}$ равен 0,26—0,39; температурный коэффициент 2,5—3,9% на градус), чем и можно объяснить уменьшение константы предельного тока (см. табл. 2). Кинетическая природа восстановления в щелочных растворах объясняется⁶⁶ влиянием на процесс восстановления протонирования нейтральной молекулы аминоэфира (протонирование по азоту), предшествующей собственно электрохимической стадии. В случае аналогичных эфиров без аминогруппы предельный ток остается диффузионным и в щелочной области pH⁶³. Реакция протонирования аминоэфиров проходит в очень тонком реакционном слое у поверхности электрода⁶⁶. Основным донором протонов являются при этом ионы гидроксония; с ростом же величины pH раствора и величины константы кислотности аминоэфира (K_a) возможно участие в стадии протонирования и молекул воды⁶⁶. В области кинетических волн с ростом pH величина $K_{\text{пр.}}$ снижается, а $E_{1/2}$ смещается в сторону отрицательных значений.

В работе⁶⁶ предложена следующая схема рассматриваемого электродного процесса



включающая прохождение в общем случае параллельных реакций восстановления непротонированной (RN) и протонированной по азоту (RNH^+) форм аминоэфиров. При этом в области подъема волны имеет место также и электрохимическое торможение (необратимость процесса) на обеих параллельных стадиях переноса электронов.

Аминоалкилметакрилаты,^{66, 71} подобно метакрилатам без аминогруппы в молекуле^{63, 75} и аминоэфиром других кислот⁷⁶, адсорбируются на ртутном электроде^{66, 71}; однако уже при потенциалах на 0,4—0,5 в положительнее потенциала полуволны происходит их десорбция⁶⁶. Учитывая высокий отрицательный потенциал восстановления аминоалкилметакрилатов, влиянием их адсорбции на электродные химические реакции, по-видимому, можно пренебречь.

В щелочных растворах ($\text{pH} \geq pK_a$) наблюдается прохождение параллельных реакций восстановления (II) и (III) (схема (4)).

Если имеют место только процессы (I) — (II) (замедленное протонирование), то они описываются кинетическим уравнением⁷⁷

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{10^{-3} n \bar{S} F k_{\text{эл}}^0}{K_{\text{пр.}}} + \Psi_1 \left(\frac{\alpha n_a - 1}{\alpha n_a} \right) + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{K_a} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{\bar{i}_d}{\bar{i}_{\text{пр.}}}, \quad (5)$$

где α — коэффициент переноса; n_a — число электронов, участвующих в потенциалопределяющей стадии; S — поверхность ртутной капли в cm^2 ; $k_{\text{эл.}}^0$ — константа скорости электрохимической стадии в $cm/\text{сек}$; ψ_1 — потенциал на внешней плоскости Гельмгольца.

В случае только процесса (III) (схема 4) $E_{1/2}$ выражается уравнением⁷⁸

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{10^{-3} \bar{S} F k_{\text{эл.}}^0}{K_{\text{пп}}} + \psi_1. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) следует, что в щелочных растворах ($\alpha n_a = 0,8-0,9$) в присутствии Li^+ (LiOH) относительное влияние реакций (I) — (II) будет большим, чем в растворе с тем же pH, но с катионом $(\text{Alk})_4\text{N}^+$ (ψ_1 -потенциал более отрицательный в случае Li^+)⁷⁹. Поэтому наблюдаемое смещение значений $E_{1/2}$ в отрицательную сторону (рис. 1) с увеличением K_a в 0,02 M раствора LiOH объяснено⁶⁶ доминирующим влиянием на $E_{1/2}$ слагаемого в уравнении (5), содержащего K_a .

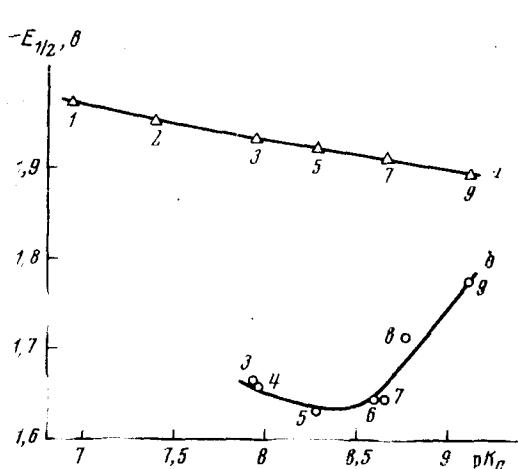


Рис. 1

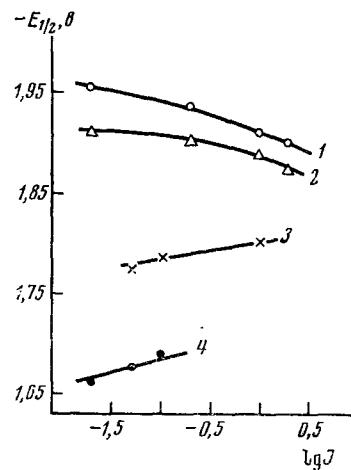


Рис. 2

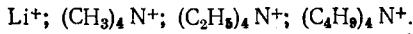
Рис. 1. Зависимость $E_{1/2}$ от константы кислотности аминоалкиловых эфиров⁶⁶: *a* — 0,02 M LiOH ; *б* — универсальный буферный раствор с $\text{LiOH} \pm 0,03$ M LiCl (pH 7,4; ионная сила 0,05). Номера точек соответствуют номерам эфиров в табл. 2

Рис. 2. Зависимость $E_{1/2}$ от ионной силы фона⁶⁶: 0,02 M $\text{LiOH} + \text{LiCl}$; 1 — Mn^* —

* Везде $\text{M}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 2 — $\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)$; универсальный буферный раствор с $\text{LiOH} + \text{LiCl}$ (pH 7,4); 3 — $\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$; 4 — $\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-(\text{CH}_3)_2$.

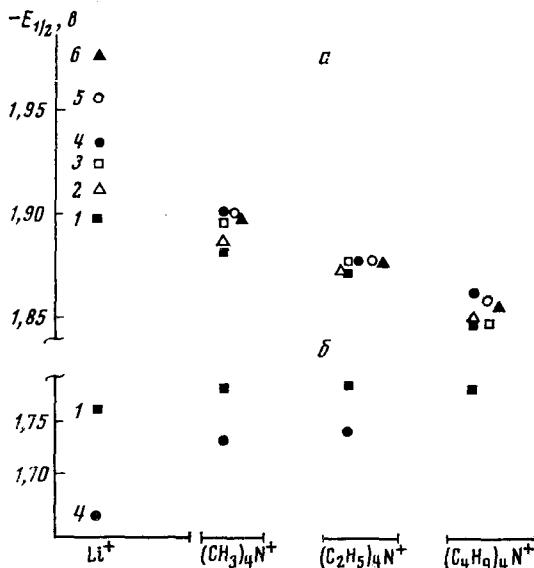
Увеличение ионной силы раствора в щелочных растворах (pH 12), как и в случае эфиров с другими незаряженными аллокси-радикалами⁶⁸, приводит⁶⁸ к смещению $E_{1/2}$ в сторону менее отрицательных потенциалов (рис. 2). Замена в этих растворах Li^+ на $(\text{Alk})_4\text{N}^+$ также значительно облегчает восстановление аминоэфиров (рис. 3). Наблюдаемые явления объяснены⁶⁶ все большим влиянием реакции (III) (схема (4)) в результате ее ускорения за счет уменьшения абсолютной величины ψ_1 -потенциала⁷⁹. В соответствии с уравнением (6) в растворах с $(\text{Alk})_4\text{N}^+$ большее влияние приобретает изменение константы скорости электрохимической стадии $k_{\text{эл.}}^0$.

Как и в случае метакрилатов без аминогруппы⁶⁴, значения $E_{1/2}$ аминоэфиров в непротонированной форме смещаются в сторону менее отрицательных потенциалов при увеличении размера катиона индифферентного электролита (рис. 3):



Качественно это согласуется с соответствующим смещением ψ_1 -потенциала^{80, 81}, однако сдвиг $E_{1/2}$ превышает величину, ожидаемую в результате ψ_1 -эффекта⁸², и в значительной степени зависит от размера заместителя в молекулах эфира. Авторы работы⁶⁴ объяснили это на основе

Рис. 3. Зависимость $E_{1/2}$ от природы катиона (Kt^+) фона⁶⁶. а — 0,02 M KtOH ; б — универсальный буферный раствор с соответствующей KtOH (рН 7,4; ионная сила 0,02). 1 — $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$; 2 — $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 3 — $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_4\text{H}_9$; 4 — $\text{M—OCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 5 — $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$; 6 — $\text{CH}=\text{CH}_2$; 7 — $\text{M—OCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$



концепций^{79, 83} о специфическом взаимодействии органического деполяризатора в растворах солей тетраалкиламмония с адсорбированным катионом этого электролита (что приводит к образованию в адсорбционном слое катионного комплекса). В результате такого взаимодействия деполяризатор «втягивается» в двойной слой сильно адсорбирующемся катионом тетраалкиламмония; это дополнительно приводит к ускорению электродного процесса и смещению значений $E_{1/2}$ в положительную сторону.

Для частично протонированных аминоэфиров, когда значение рН приближается к величине pK_a , доминируют реакции (I) — (II) (схема (4)), и с учетом квазидиффузионной волны в этих условиях $E_{1/2}$ выражается уравнением⁸⁴

$$E_{1/2} = \frac{RT}{an_a F} \ln \frac{10^{-3} n \bar{S} F k_{\text{эл}}^0}{K_{\text{пр}}} + \Psi_1 \left(\frac{an_a - 1}{an_a} \right) + \frac{RT}{an_a F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что с изменением природы аминоэфиров на $E_{1/2}$, помимо $k_{\text{эл}}^0$, начинает влиять в обратном направлении величина K_a . Вследствие этого график зависимости $(-E_{1/2})$ от pK_a проходит через минимум⁶⁶ (см. рис. 1).

Для полностью протонированных аминоэфиров ($\text{pH} \ll pK_a$) в случае диффузионной волны $E_{1/2}$ описывается уравнением⁷⁸ (реакция (II), схема (4)):

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{10^{-8} n \bar{S} F k_{9L}^0}{K_{\text{пр}}} + \Psi_1 \left(\frac{\alpha n_a - 1}{\alpha n_a} \right). \quad (8)$$

В этой области значений pH величина $E_{1/2}$ практически перестает зависеть от pH раствора⁶⁸ (рис. 4). Значительный сдвиг значений $E_{1/2}$ в положительную сторону с уменьшением pK_a (pH 7,4) (рис. 1) объясняется поляризующим влиянием заместителей у протонированных аминоэфиров, которое усиливается за счет внутримолекулярной водородной связи (см. ниже).

При замене в индифферентном электролите Li^+ на $(\text{Alk})_4\text{N}^+$ в нейтральных буферных растворах с pH 7,4 (в противоположность щелочным растворам с pH 12) $E_{1/2}$ аминоэфиров смещается в сторону отри-

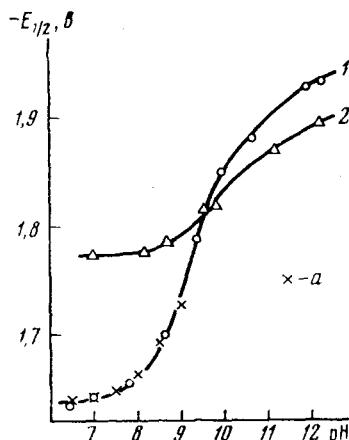


Рис. 4. Зависимость $E_{1/2}$ от pH универсального буферного раствора (LiOH)⁶⁸. Ионная сила 0,02 (+LiCl): 1 — $M-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (pK_a 7,94); 2 — $M-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-NHC}(\text{CH}_3)_3$ (pK_a 9,12); x — рассчитанные по уравнению (7) точки

цательных потенциалов (см. рис. 3)⁶⁸, что соответствует уравнениям (7) и (8) ($\alpha n_a = 0,7-0,8$). Аналогичное влияние индифферентного электролита наблюдалось в случае аминоэфира с четвертичным атомом азота ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), что также соответствует теории⁸⁰. В ту же сторону смещается $E_{1/2}$ протонированных аминоэфиров⁶⁸ и эфира с четвертичным атомом азота⁶³ с ростом ионной силы раствора (уравнения (7) и (8)).

В работе⁶¹ была отмечена тенденция к смещению $E_{1/2}$ в область отрицательных значений с увеличением молекулярного веса метакрилатов (метил-, этил-, бутилметакрилаты), что авторы объяснили положительным индукционным эффектом алкильных групп, возрастающим от метильного радикала к бутильному. Это приводит к увеличению электронной плотности на винильной связи и затрудняет ее восстановление. Количественно этот вопрос рассмотрен в работе⁶³ на основе корреляционного уравнения⁸⁵

$$\Delta E_{1/2} = \rho_\pi^* \sigma_R^*, \quad (9)$$

где ρ_π^* — константа чувствительности $E_{1/2}$ данной группы соединений к влиянию заместителя, σ_R^* — константа Тафта. Получена удовлетворительная корреляция в диапазоне значений σ_R^* от $-0,13$ до $0,8$, характеризующаяся следующими параметрами: $\rho_\pi^* = 0,114 \pm 0,008$; $S = \pm 0,007$; $r = 0,977$. Поскольку эфир с непротонированной аминогруппой не выпадает из общей корреляции, это позволило сделать вывод⁶³ о преимущественно индукционном влиянии непротонированной аминогруппы на электрохимическую активность аминоэфиров, а также объяснить наблю-

давшееся в работах^{69, 86} небольшое смещение $E_{1/2}$ в отрицательную сторону при введении алкиламиногруппы в алcoxси-радикал акрилатов и метакрилатов.

В случае сложного эфира β -триметиламмонийэтанола наблюдалось⁶³ отклонение значений $E_{1/2}$ от полученной прямолинейной зависимости $E_{1/2}$ от σ_R , что объяснено влиянием электростатического эффекта поля.

Интересно отметить, что в щелочном растворе (рН 12) величина $E_{1/2}$ аминоэфиров также хорошо коррелируется с σ_R -константами заместителей у атома азота в алкиламиногруппе ($\rho_\pi = -0,110 \pm 0,006$; $S = \pm 0,002$; $r = 0,995$)⁷¹. Однако при этом константа ρ_π имеет отрицательное значение, что говорит о преимущественном влиянии в этой серии стадии протонизации по азоту, ускоряющейся с ростом положительного индукционного эффекта алкильного заместителя у азота.

Как было отмечено в работе⁵⁷, переход от эфиров акриловой кислоты к соответствующим метакрилатам вызывает сдвиг $E_{1/2}$ эфира на 0,1—0,15 в более отрицательным потенциалам за счет положительного индукционного эффекта α -метильной группы (см. табл. 1).

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА

1. Кинетические закономерности

Изучена кинетика гидролиза аминоалкиловых эфиров кислот, содержащих в алcoxси-радикале третичные и некоторые вторичные аминогруппы. Наличие первичной и в ряде случаев вторичной аминогруппы приводит преимущественно к О—N-миграции ацила (см. ниже).

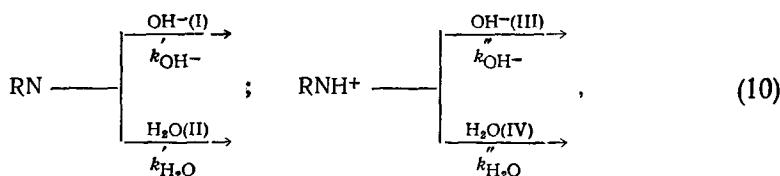
В кислой области значений рН скорость гидролиза аминоалкилметакрилатов очень низкая, поэтому ниже рассмотрены главным образом данные по гидролизу в нейтральной и щелочной области рН.

Первые наиболее подробные сведения по кинетике щелочного гидролиза сложных эфиров N-алкилзамещенных аминоспиртов были сообщены в работах^{87–90}. Отдельные разрозненные сведения по механизму этой реакции приводятся в работах^{91–95}, а влияние структуры эфиров на их реакционную способность рассмотрено в^{96, 97}. Более поздние исследования^{98–103}, с одной стороны, подтвердили и в значительной степени расширили сведения, касающиеся кинетических закономерностей реакции щелочного гидролиза аминоалкиловых эфиров и, с другой стороны, позволили рассмотреть эту реакцию с точки зрения характера взаимодействия функциональных групп (амино- и сложноэфирной группы); несмотря на выдвинутые гипотезы^{93, 104, 105}, этот вопрос долгое время оставался открытым.

Многие исследования по изучению кинетики и механизма гидролиза аминоэфиров были проведены с использованием методов рН-стабилизации^{88, 89, 92, 106} и спектрофотометрии^{87, 90, 98, 101, 102, 107}; в отдельных случаях использованы хроматография¹⁰⁸ и колориметрия¹⁰⁷. Однако в случае эфиров, способных восстанавливаться на ртутном капельном электроде, наиболее удобным и перспективным оказался полярографический метод⁹⁹ (см. главу I). Реакция при этом контролируется по изменению во времени предельного тока, пропорционального концентрации аминоэфира. Единственным осложнением, которое может возникнуть при использовании полярографического метода для исследования кинетики гидролиза эфиров по волне исходного эфира — возможное влияние на эту волну продуктов гидролиза: адсорбционный или другой эффект. Поэтому в каждом случае необходима соответствующая проверка. Продукты гидролиза рассмотренных в настоящем обзоре аминоэфиров α , β -

ненасыщенных кислот не оказывали влияния на полярографическую волну исходного эфира^{99, 100}. Следует отметить, что полярографический метод был успешно применен и при исследовании кинетики гидролиза ряда других сложных эфиров^{109–114}.

Поскольку в зависимости от pH раствора аминоэфиры могут существовать как в виде нейтральной молекулы (RN), так и в виде ее протонированной по азоту формы (RNH⁺), то в общем случае процесс гидролиза аминоэфиров может быть описан суммой следующих реакций^{87, 88, 99}:



где k' и k'' — константы скорости реакций непротонированной и протонированной форм эфира соответственно.

Учитывая, что скорость гидролиза аминоалкиловых эфиров в кислой области pH очень низкая^{71, 88}, влиянием реакции (IV) (схема (10)) при $\text{pH} \geq 7$ можно пренебречь⁹⁹. Отсюда процесс гидролиза, которому соответствует схема (10), можно описать следующим кинетическим уравнением^{87, 88, 89}:

$$-\frac{dC_{\text{оф}}}{dt} = \left(k'_{\text{OH}-} C_{\text{ОН-}} \frac{K_a^0}{K_a^0 + a_{\text{H}^+}/f_{\text{RNH}^+}} + k'_{\text{H}_2\text{O}} \frac{K_a^0}{K_a^0 + a_{\text{H}^+}/f_{\text{RNH}^+}} + k''_{\text{OH}-} C_{\text{ОН-}} \frac{a_{\text{H}^+}/f_{\text{RNH}^+}}{K_a^0 + a_{\text{H}^+}/f_{\text{RNH}^+}} \right) C_{\text{оф}} = k_{\text{эксп}} C_{\text{оф}}, \quad (11)$$

где $k'_{\text{ОН-}}$, $k'_{\text{H}_2\text{O}}$, $k''_{\text{ОН-}}$ — соответствующие константы скорости; K_a^0 — термодинамическая константа кислотной диссоциации RNH⁺ (поскольку в работах^{72, 73} была получена величина K_a при сравнительно низкой ионной силе раствора, в приведенных ниже расчетах принималось, что $K_a^0 \approx K_a$); f_{RNH^+} — коэффициент активности RNH⁺; $k_{\text{эксп}} = \text{const}$ при $\text{pH} = \text{const}$; $C_{\text{оф}}$ — аналитическая концентрация эфира. Применительно к полярографическому методу, когда предельный ток $\bar{i}_{\text{пр}}$ аминоэфира прямо пропорционален сумме концентраций протонированной и непротонированной форм аминоэфира, т. е. величине $C_{\text{оф}}$, уравнение (11) при $\text{pH} = \text{const}$ принимает вид:

$$\frac{d\bar{i}_{\text{пр.}}}{dt} = k_{\text{эксп}} \bar{i}_{\text{пр.}}. \quad (12)$$

Применимость уравнения псевдопервого порядка (уравнения (11) или (12)) для описания кинетики гидролиза аминоалкиловых эфиров подтверждена в ряде работ^{88, 89, 99, 102}. В то же время не всегда принималось во внимание⁹⁷, что реакция гидролиза аминоэфиров является суммой реакций протонированной и непротонированной форм эфира. На основании уравнения (11) или (12) графическим методом могут быть найдены экспериментальные константы скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{эксп}}$).

Вклад реакций (I) — (III) (схема (10)) зависит от pH среды, в которой протекает гидролиз эфира, и это определяет характерный вид кривых зависимости $\lg k_{\text{эксп}}$ от pH, полученных в работах^{90, 98, 99} при исследовании скорости гидролиза аминоэфиров в широком интервале pH. Эти кривые (рис. 5) имеют два крутых участка, между которыми на-

ходится пологий участок. Как видно из рис. 5, в области $\text{pH} \gg \text{p}K_a^0$ доминирующей является реакция (I) (верхний крутой участок — линейная зависимость $\lg k_{\text{эксп}}$ от pH с тангенсом угла наклона, близким к единице): При значениях pH, близких $\text{p}K_a^0$, величина $k_{\text{эксп}}$ незначительно меняется с pH; это говорит о доминирующем вкладе либо стадии (II), либо (III), поскольку в обоих случаях должен наблюдаться пологий участок зависимости $\lg k_{\text{эксп}}$ от pH, т. е. эти стадии кинетически неразличимы^{88, 89} (уравнение (11)). В соответствии с опытными данными и теорией⁹⁹ (уравнение (11)) пологий участок кривых зависимости $\lg k_{\text{эксп}}$ от pH тем более смещен в область меньших значений $k_{\text{эксп}}$ и pH, чем ниже величина $\text{p}K_a^0$. При $\text{pH} \ll \text{p}K_a^0$ наблюдается нижний крутой линейный участок графика $\lg k_{\text{эксп}}$ от pH с тангенсом угла наклона, близким к единице, что говорит о доминировании здесь стадии (III) (уравнение (11)) при условии практического полного превращения RN в RNH^+ . Для аминоэфиров с низкой величиной $\text{p}K_a^0$ не удалось экспериментально наблюдать нижний крутой участок (рис. 5).

При решении проблемы раздельного определения констант скорости кинетически неразличимых стадий (II) и (III) в работе⁸⁸ на основе сопоставления скоростей гидролиза ацетилхолина, этилацетата и диэтиламиноэтилацетата в нейтральном и щелочном растворах в работе⁹⁹ был сделан вывод о доминировании стадии (III). Аналогичный вывод, но полученный более строго (путем анализа влияния на кинетику гидролиза ионной силы раствора), приведен и в работе⁹⁹. Таким образом, в общем случае процесс гидролиза аминоэфиров описывается реакциями (I) и (III) (схема (10)), и уравнение (11) можно записать в виде:

$$k_{\text{эксп}} = k'_{\text{ОН}} \cdot C_{\text{ОН}} \cdot \frac{K_a^0}{K_a^0 + a_{\text{H+}}/f_{\text{RNH}^+}} + k''_{\text{ОН}} \cdot C_{\text{ОН}} \cdot \frac{a_{\text{H+}}/f_{\text{RNH}^+}}{K_a^0 + a_{\text{H+}}/f_{\text{RNH}^+}}. \quad (13)$$

Применимость уравнения (13) была также подтверждена⁹⁹ путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных кинетических кривых (см. рис. 5).

Константы скорости второго порядка, вычисленные по уравнению (13) для аминоалкилметакрилатов^{99, 100}, и наиболее надежные данные^{87-89, 92, 101, 102, 115} для других аминоалкиловых эфиров приведены в табл. 3—5.

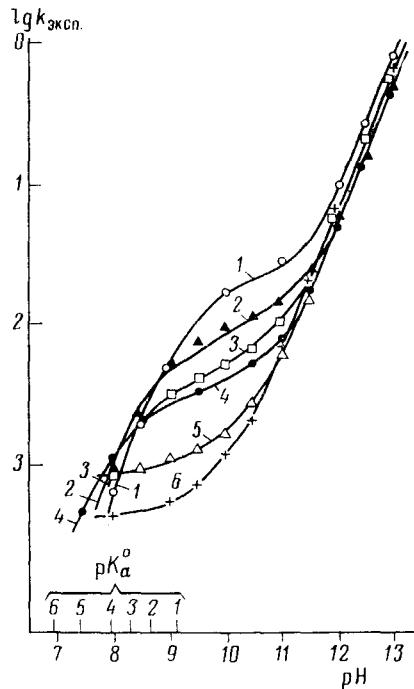


Рис. 5. Зависимость экспериментальной константы скорости гидролиза от pH⁹⁹. Кривые — экспериментальные данные, точки — расчет (уравнение (13), табл. 3). 1 — M—OCH₂CH₂NHC(CH₃)₃; 2 — M—OCH₂CH₂N(C₂H₅)₂; 3 — M—OCH₂CH₂N(CH₃)C₄H₉; 4 — M—OCH₂CH₂N(CH₃)₂; 5 — M—OCH₂—CH₂—CH=CH₂; 6 — M—OCH₂CH₂N(CH₂—CH=CH₂)₂

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости щелочного гидролиза аминоэфиров общей формулы
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ (H_2O ; 25°C ; ионная сила 0,5; полярографический метод^{99, 100})

R	pK _a	k'_{OH^-} , л/моль·мин	k''_{OH^-} , л/моль·мин
NHC(CH ₃) ₃	9,12	4,5±0,5	435±40
N(C ₂ H ₅) ₂	8,66	3,1±0,6*	550±90**
N(CH ₃)C ₄ H ₉	8,28	3,4±0,3	670±50
N(CH ₃) ₂	7,94	2,5±0,1	990±40
N(CH ₃)CH ₂ CH=CH ₂	7,39	3,4±0,2	1280±90
N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	6,93	3,9±0,2	1450±100
H		2,1±0,0	—
+ N(CH ₃) ₃		35,9±0,3	—

* $E'_{\text{акт.}}(k'_{\text{OH}^-}) = 12,1 \pm 0,4$; $\lg A' = 7,6 \pm 0,5$ ($E'_{\text{акт.}}$ — энергия активации, ккал/моль A — предэкспоненциальный множитель).

** $E'_{\text{акт.}}(k'_{\text{OH}^-}) = 19,9 \pm 2,3$; $\lg A'' = 16,0 \pm 1,6$.

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости и параметры активации щелочного гидролиза аминоэфиров общей формулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}(\text{R})(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_2$ (60°C ; 30 вес. % водный этиловый спирт; ионная сила 0,1; спектрофотометрический метод^{101, 102})

n	R	R'	pK _a	k'_{OH^-} , л/моль·мин	$E'_{\text{акт.}}$, ккал/моль	$\lg A'$	k''_{OH^-} , л/моль·мин	$E''_{\text{акт.}}$, ккал/моль	$\lg A''$
1	H	CH ₃	7,24	6,75±0,09	12,6±1,1	7,3	9 000±1200	11±1	9,4
1	H	C ₂ H ₅	7,73	7,9±0,2	12,5±2,0	7,3	5 900±480	14±1	11,1
2	H	CH ₃	7,67	7,6±0,5	10,7±0,3	6,1	2 100±120	11±1	8,7
2	H	C ₂ H ₅	8,41	6,7±0,5	11,6±0,3	6,6	780±120	14±1	10,2
1	C ₆ H ₅	CH ₃	6,30	1,84±0,06	11,5±0,2	6,0	76 000±8400	17±3	14,2
1	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	7,00	1,52±0,03	9±1	4,3	26 400±1800	10±2	9,5
2	C ₆ H ₅	CH ₃	7,32	1,15±0,02	9,4±0,2	4,4	2 580±120	16±2	12,1
2	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	8,07	0,86±0,06	6,2±2,0	2,2	469±42	7±1	5,4
3	C ₆ H ₅	CH ₃	8,00	0,82±0,02	7,0±1,5	2,7	2 210±240	13±1	10,0
—	C ₆ H ₅ COOCH ₂ CH ₃			3,68±0,06					

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости щелочного гидролиза аминоэфиров общей формулы $\text{RCOO}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}')_2$ (25°C ; H_2O ; pH-статический метод)

n	R	R'	k'_{OH^-} , л/моль·мин	k''_{OH^-} , л/моль·мин	Ионная сила	Ссылки на литературу
2	CH ₃	CH ₃	6,0	2 560	0,07	88
3	CH ₃	CH ₃	8,4	350	0,07	88
2	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	2,5	1 580*	—	87
2	CH ₃	C ₂ H ₅	—	31 000**	0,006	89
2	C ₆ H ₅	CH ₃	—	14 400	0,1	92
—	C ₆ H ₅ COOC≡CCH ₂ (C ₂ H ₅) ₂		7,46***	167	—	115

* Спектрофотометрический метод.

** 60°C.

*** Водный этанол.

Необходимо отметить, что при исследовании кинетики гидролиза аминоэфиров в буферных системах иногда, по-видимому, возможен общий основный катализ. Было исследовано влияние ацетатных и фосфатных ионов на кинетику гидролиза холиновых эфиров и эфиров с третичной алкиламиногруппой. Однако этот эффект как в случае холиновых эфиров^{98, 107, 116, 117}, так и в случае эфиров с третичной аминогруппой^{94, 107} удалось наблюдать лишь в условиях, когда воздействие более эффективных катализаторов невелико (рН 5–6), причем для эфиров с третичной аминогруппой вклад каталитического эффекта компонентов буферной смеси в суммарную константу скорости гидролиза был незначительным^{71, 90, 94, 118, 119}.

2. Гидролиз аминоалкиловых эфиров в непротонированной форме. Влияние структуры эфира

Введение в молекулу этилметакрилата аминогруппы приводит к некоторому ускорению гидролиза эфира (табл. 3). Такое ускорение по сравнению с аналогами, не содержащими NR₂-группы в спиртовом остатке, наблюдалось также для эфиров азобензолкарбоновых кислот¹²⁰, гликоловой⁹⁶, уксусной^{88, 89, 96} и бензойной^{87, 93, 101} кислот. Однако влияние аминогруппы на реакционную способность эфиров невелико и не может быть объяснено предполагаемой^{98, 99, 105} активацией карбонильной связи вследствие внутримолекулярного взаимодействия β-азотного атома с карбонильным углеродом N:→C=O. Был сделан вывод^{88, 89, 99–101, 103, 121} об отсутствии азоткарбонильного взаимодействия и о преимущественно индукционном влиянии непротонированной алкиламиногруппы. Основанием для такого вывода послужили следующие закономерности влияния структуры: 1) в полученной общей зависимости $\lg k_{\text{он}} - \text{от } \sigma_{\text{R}}^*$ для метакрилатов с различными аллокси-радикалами аминоалкиловый эфир в непротонированной форме ведет себя как обычный алкиловый эфир в соответствии с величиной его σ_{R}^{*} ¹⁰⁰; 2) изменение основности аминогруппы не влияет существенно на скорость гидролиза непротонированной формы аминоэфиров, о чем говорит отсутствие^{99, 101} заметного влияния природы заместителей при азоте в аллокси-группе (табл. 3, 4); 3) влияние основности карбонильной группы на реакционную способность непротонированных форм аминоэфиров с переменной кислотной частью и этиловых эфиров замещенных бензойных кислот приблизительно одинаково¹⁰³; 4) результаты изучения ИК-спектров показали¹²¹, что значения частоты и интенсивности полосы колебаний связи C=O аминоэфиров и их аналогов, не содержащих аминогруппу в аллокси-радикале, заметно не отличаются друг от друга, в случае же предполагаемого азоткарбонильного взаимодействия эти различия должны быть существенны.

Интересно отметить, что для эфиров вторичных бензиловых спиртов с третичной аминогруппой в алкильной цепи в отличие от эфиров первичных аминоалкилкарбинолов в работе¹⁰¹ отмечено заметное изменение энергии активации с изменением числа метиленовых звеньев и природы заместителя при азоте. Эти данные можно объяснить¹⁰¹ нуклеофильным катализом аминогруппой, т. е. прямым взаимодействием амино- и сложноэфирной групп. Однако, поскольку спектрального доказательства такого взаимодействия не было обнаружено, авторы¹⁰¹ высказали предположение о том, что взаимодействие это проявляется не в исходном, а главным образом в переходном состоянии.

Из других структурных закономерностей для эфиров в непротонированной форме отмечено¹⁰¹ четкое уменьшение реакционной способ-

ности при переходе от эфиров первичных аминоспиртов к эфирам вторичных и далее третичных аминоспиртов, а также некоторое падение скорости при удлинении углеводородной цепи на CH_2 -группу в спиртовой части эфира^{88, 96, 101}, что объяснено пространственными препятствиями⁹⁶.

3. Гидролиз протонированных по азоту аминоалкиловых эфиров. Влияние структуры эфира

Протонирование аминогруппы, как было показано на примерах эфиров различных кислот^{87–89, 99, 102, 115}, вызывает увеличение реакционной способности эфиров на два-три порядка по сравнению с исходными непротонированными эфирами и их аналогами, не содержащими NR_2 -группу в алcoxиле (см. табл. 3–5).

Такое ускорение процесса гидролиза протонированного эфира в общем случае может быть результатом действия трех эффектов: а) сильного индукционного эффекта группы $^+\text{NHR}'\text{R}''$ через цепь углеродных атомов ($\sigma^* \sim 3$ ¹²²); б) электростатического эффекта положительного заряда на атоме азота (взаимодействие N^+ с $\text{C}=\text{O}$ -группой); в) эффекта внутримолекулярной водородной связи ($^+\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$) (BBC).

Разделить эти эффекты и количественно оценить их вклад в общее ускорение процесса гидролиза можно с помощью корреляционного анализа¹²³, используя принципы, изложенные в¹²⁴ и принимая при этом, что каждый из перечисленных эффектов не зависит от строения ацильного остатка. В этом случае вычисленный по данным¹⁰⁰ индукционный эффект вызывает ускорение реакции в 4–5 раз, электростатический эффект, определенный для группы $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$, — в 5–6 раз. Принимая во внимание, что величины σ^* и электростатический эффект для групп $^+\text{NR}_3$ и $^+\text{NHR}'\text{R}''$ приблизительно одинаковы, наблюдаемое 15–40-кратное различие между $k_{\text{ОН}}^-$ для соединений с группами $^+\text{NR}_3$ и $^+\text{NHR}'\text{R}''$ можно рассматривать как результат каталитического действия BBC. Приблизительно такой же порядок влияния индукционного эффекта и других факторов получен расчетным путем в^{88, 100, 102}.

Предположение о внутримолекулярном взаимодействии карбонильной и протонированной аминной групп через водородную связь, впервые высказанное в работе⁹³, использовали многие авторы^{87, 88, 124–126} для объяснения ускорения гидролиза протонированных форм аминоэфира. Однако убедительные доказательства такого взаимодействия были получены лишь при исследовании структурных влияний на реакционную способность аминоэфиров^{88, 89, 99, 100, 102, 115, 127}.

Следующие закономерности влияния структуры подтверждают это предположение: 1) Наблюдался^{88, 99, 102} рост $k_{\text{ОН}}^-$ с уменьшением pK_a аминоэфира. Поскольку энергия водородной связи находится в зависимости от кислотности диалкиламмониевых групп, естественно было ожидать, что уменьшение pK_a должно косвенно приводить к увеличению прочности BBC и, следовательно, к усилению каталитического эффекта группы $^+\text{NHR}'\text{R}''$, вызывающему рост $k_{\text{ОН}}^-$. Подтверждением этому является линейная зависимость $\lg k_{\text{ОН}}^-$ от pK_a^0 , полученная в работе⁹⁹. По той же причине, как полагают авторы¹⁰², введение в молекулу эфира аминоэтанолов (в отличие от аминопропанолов) фенильного остатка ($-I$)-эффект в α -положение алcoxильного радикала приводит к ускорению реакции, в то время как индукционное влияние группы C_6H_5 на карбонильный углерод должно проявляться одинаково независимо от длины цепи между карбоксилем и аминогруппой, 2) Удлинение цепи

между азотом и сложноэфирной группой на одну CH_2 -группу уменьшает $k_{\text{ОН}^-}$ в 4—8 раз, в то время как за счет индукционного эффекта можно было бы ожидать уменьшения $k_{\text{ОН}^-}$ в 7—15 раз¹⁰². 3) Эффект пространственного сближения аммониевой и сложноэфирной групп, полученный в¹²⁷ при сравнении скоростей гидролиза эфиров этиленового и ацетиленового ряда

$$\Delta \lg k_{\text{ОН}^-(\overset{+}{\text{NHR}'\text{R}'})} = \lg k_{\text{ОН}^-(\overset{+}{\text{NHR}'\text{R}'})} - \lg k_{\text{ОН}^-(\overset{+}{\text{N}(\text{CH}_3)_3})},$$

является определяющим в повышенной реакционной способности протонированных форм аминоэфиров. При затруднении такого сближения различие в константах скоростей $^+\text{NR}_3$ - и $^+\text{NHR}'\text{R}''$ -производных не превышало 1,5—2 раз. 4) Существенным подтверждением влияния $^+\text{NHR}'\text{R}''$ -группы через ВВС является также найденная¹⁰⁰ корреляция между $\Delta \lg k_{\text{ОН}^-(\overset{+}{\text{NHR}'\text{R}'})} = \lg k_{\text{ОН}^-(\overset{+}{\text{NHR}'\text{R}'})} - \lg k_{\text{ОН}^-(\overset{+}{\text{N}(\text{CH}_3)_3})}$ и суммой констант Тафта ($\Sigma \sigma_{R_i}^*$) заместителей при азоте. На основании близких величин ρ^* в зависимостях $\lg k_{\text{ОН}^-}$ от σ_R^* (для эфиров с переменным аллокси-радикалом) и $\Delta \lg k_{\text{ОН}^-(\overset{+}{\text{N}(\text{CH}_3)_3})}$ от $\Sigma \sigma_{R_i}^*$ сделан вывод¹⁰⁰, что эффективность передачи влияния по цепи углеродных атомов и через ВВС приблизительно одинакова.

Таким образом, доминирующим в процессе ускорения гидролиза протонированного аминоэфира является внутримолекулярное взаимодействие карбонильной группы с аммониевой, передающееся через водородную связь. Однако механизм такого взаимодействия функциональных групп не может быть объяснен, как это предполагалось в^{88, 128}, изменением электронной плотности на карбонильном атоме углерода. Исследование параметров активации (энергии активации и предэкспоненты), проведенное в работах^{71, 102}, показало, что ускорение реакции протонированного аминоэфира за счет ВВС скорее всего связано с взаимодействием растворителя с исходным и переходным состоянием реакции и что основное влияние водородной связи проявляется не в исходном состоянии, а скорее всего в переходном состоянии, где оно облегчает перенос протонов от N^+H к O^- (см. ниже механизм процесса; стадия (II) в схеме (17)). Последнее приводит к уменьшению сольватации переходного состояния и, следовательно, к изменению энтропии сольватации. С выводом об отсутствии водородной связи в исходном состоянии протонированного аминоэфира¹⁰² согласуются данные¹⁰³ по исследованию ИК-спектров полосы колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ аминоэфиров, характеризующее исходное состояние сложноэфирной группы, а также результаты изучения взаимодействия $\overset{+}{\text{NH}} \cdots \text{O}=\text{C}$ с помощью ПМР¹²⁹. Хотя эти данные получены в хлороформе и не могут быть механически перенесены на водные растворы, в которых изучался гидролиз, они также говорят в пользу отсутствия ВВС в исходном состоянии молекулы аминоэфира (попытки прямого определения силы водородной связи, предпринятые ранее¹³⁰, были безуспешны).

4. Кинетика гидролиза аминоалкилового эфира в двухфазной водно-органической эмульсии

Изучение кинетики химических реакций в многофазных системах представляет большой теоретический и практический интерес^{131—133}. Теоретические и экспериментальные основы применения полярографического метода для исследования кинетики химических реакций в двух-

фазной эмульсионной системе (вода — бензол) были впервые рассмотрены в работе¹³⁴, в том числе и при изучении кинетики гидролиза аминоэфиров в такой системе¹³⁵. Подобная система позволяет в известной мере смоделировать условия эмульсионной полимеризации¹³⁴, и это очень важно с практической точки зрения. С другой стороны, благодаря быстрому установлению равновесного распределения компонентов в эмульсии (большая поверхность контакта), представляется возможность проверить важные теоретические закономерности кинетики реакций в многофазных системах¹³⁴.

Полярографическое исследование кинетики гидролиза аминоэфиров в двухфазной водно-органической эмульсии проведено в работе¹³⁵. В той же работе¹³⁵ также полярографически получены данные по равновесному распределению аминоэфира между водной и бензольной фазами, необходимые для теоретической интерпретации кинетических измерений, а также для разработки полярографической методики анализа аминоэфира (см. ниже).

Показано¹³⁵, что в общем случае распределение аминоэфира между водной и бензольной фазами осложняется диссоциацией протонированного аминоэфира в водной фазе, и, независимо от pH водной фазы, распределению в водно-бензольной эмульсии подвергается практически только непротонированная форма аминоэфира. Экспериментальным основанием для таких выводов послужили следующие факты: 1) зависимость коэффициента распределения (K_c)_A от pH водной фазы; 2) применимость для расчета коэффициента распределения выражения

$$(K_c)_A = \frac{(C_{RN})_B (K_a + a_{H^+}/f_{H^+})}{K_a (C_{\text{аф}}^0)_{H_2O}}, \quad (14)$$

где (K_c)_A — отношение равновесных концентраций непротонированной формы аминоэфира в водной и бензольной фазах. Уравнение (14) получено с учетом равновесия между протонированным и непротонированным аминоэфиром; концентрация последнего выражена через константу кислотности аминоэфира и найденную общую концентрацию его в водной фазе ($C_{\text{аф}}^0$)_{H₂O}. Рассчитанный таким путем коэффициент распределения (табл. 6) имел постоянную величину.

ТАБЛИЦА 6

Коэффициент распределения и константы скорости гидролиза диэтиламиноэтилметакрилата в системе вода—бензол. 25° С, полярографический метод¹³⁵

(K_c) _A	$k_1^{\text{эм}}$, мин ⁻¹ (эксперимент)	$k_1^{\text{эм}}$, мин ⁻¹ (расчет)	$k_1^{\text{H}_2\text{O}}$, мин ⁻¹
$210 \pm 1,6$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

Щелочной гидролиз аминоэфиров в эмульсии при постоянном pH является псевдомономолекулярным процессом и описывается уравнением первого порядка по отношению к аминоэфиру¹³⁵.

На основе работы¹³³ было получено¹³⁴ кинетическое уравнение применительно к полярографическому исследованию кинетики химических реакций в двухфазной системе при условии достижения равновесия распределения компонентов. Это условие достаточно надежно реализуется в случае эмульсии^{134, 135}. Рассматриваемое уравнение для псевдомономолекулярной реакции щелочного гидролиза аминоэфира в эмуль-

ции (учитывая, что реакция протекает практически только в водной фазе и концентрация ионов OH^- в бензольной фазе незначительна) имеет вид¹³⁵:

$$\lg \bar{i}_{\text{np.}} = \text{const} - \frac{1}{2,3} \frac{V_1 k_1^{\text{H}_2\text{O}}}{V_1 + V_2 (K_c)_A} t = \text{const} - k_1^{\text{эм.}} t, \quad (15)$$

где t — время гидролиза; V_1 и V_2 — объемы водной и бензольной фаз соответственно; $k_1^{\text{H}_2\text{O}}$ — константа скорости щелочного гидролиза в водном буферном растворе при тех же значениях pH и ионной силы, что и в водной фазе эмульсии.

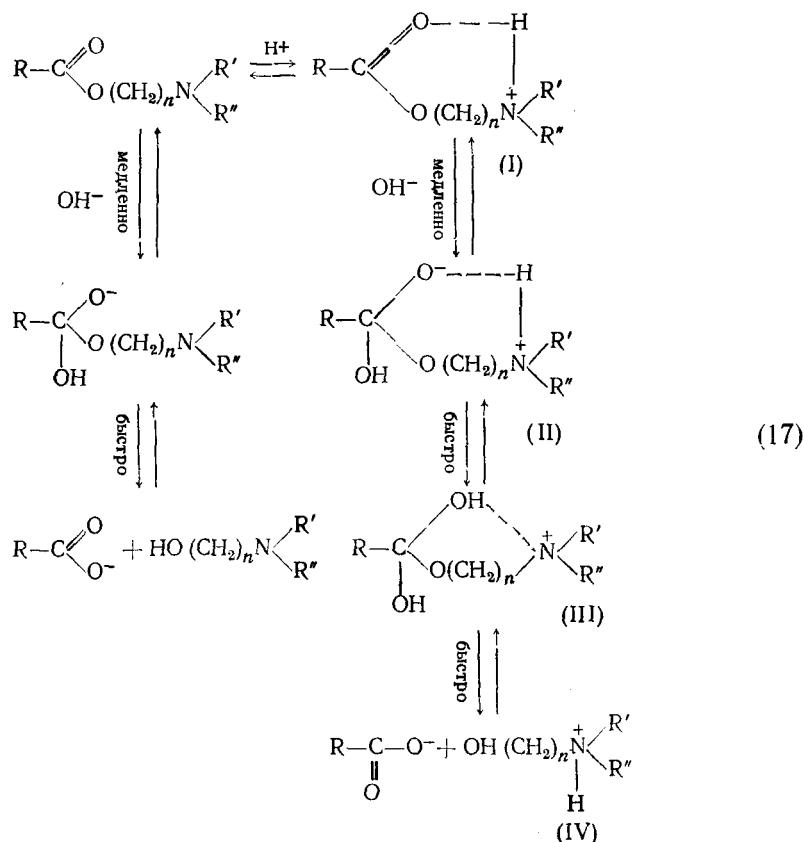
Резкое уменьшение эффективной константы скорости в эмульсии ($k_1^{\text{эм.}}$)

$$k_1^{\text{эм.}} = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{V_1 k_1^{\text{H}_2\text{O}}}{V_1 + V_2 (K_c)_A} \quad (16)$$

по сравнению с водной средой (табл. 6) объяснено перераспределением реагентов между фазами: аминоэфир почти полностью переходит в бензольную фазу ($(K_c)_A = 210$), в то время как реакция гидролиза идет в водной фазе. Правильность теоретических предпосылок подтверждается близостью величин экспериментальной и рассчитанной по уравнению (16) эффективной константы скорости гидролиза аминоэфира в водно-бензольной эмульсии.

5. Механизм гидролиза

Реакция щелочного гидролиза аминоалкиловых эфиров (как в протонированной, так и в непротонированной форме) с гидроксил-ионами протекает по бимолекулярному механизму $B_{Ac}2$ (по классификации Ингольда)¹³⁶ и с учетом рассмотренного выше характера взаимодействия функциональных групп в целом может быть описана следующей схемой^{71, 99, 102}:



IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

1. Кинетические закономерности процесса

В ряду ацильных производных аминоалканолов, аминофенолов и других соединений, содержащих в молекуле как окси-радикал, так и первичные или некоторые вторичные аминогруппы, O—N-миграция ацила — явление широко известное^{95, 105, 137–144}, однако большая часть работ по ее изучению имеет качественный или полукачественный характер.

На основании данных, полученных к началу шестидесятых годов, можно было сделать вывод о том, что сложные эфиры, содержащие первичную или вторичную аминогруппу, могут, как правило, существовать лишь в протонированной форме — свободные же основания перегруппировываются в соответствующие амиды^{95, 105, 139–144}. Был установлен внутримолекулярный характер процесса, показана зависимость скорости реакции от pH среды, выдвинута гипотеза об образовании в ходе процесса промежуточного соединения типа оксиоксазолидина.

Кинетическим исследованиям реакции посвящено ограниченное число работ^{52, 126, 145–147}. Методом pH-статирования в области pH от 7,0 до 9,7 исследована кинетика O—N-изомеризации O-ацетилэтаноламина в N-ацетилэтаноламин¹²⁶. Эту же реакцию с применением спектрофотометрической методики изучали в буферной системе при pH 7,9; 8,2 и 8,5¹⁴⁶.

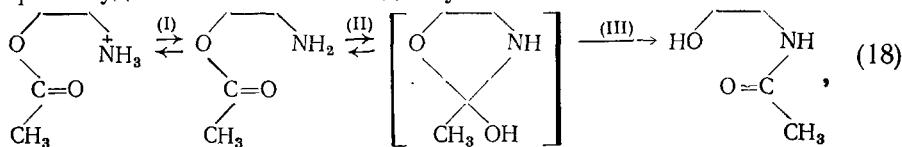
Подробное кинетическое исследование реакции O—N-миграции ацила ряда аминоалкилметакрилатов в области pH 8,0—10,5 с применением полярографического метода было проведено в^{52, 147}. Этот метод оказался наиболее перспективным в случае, когда аминоэфиры способны восстанавливаться на ртутном капельном электроде (как и при изучении гидролиза) (см. главы I, III). Наблюдение за ходом процесса в буферном растворе, в котором исследуемые аминоэфиры дают полярографические волны восстановления, велось непосредственно по изменению во времени предельного тока, прямо пропорционального концентрации аминоэфира (сумма протонированной и непротонированной форм).

Применение полярографической методики дало также возможность выяснить влияние параллельной реакции гидролиза, для чего был использован другой полярографический фон: буферный раствор с pH 4,75 + 5% формальдегида^{148–152}; в нем наблюдалась волна восстановления как исходного аминоэфира, так и продукта гидролиза — соответствующего аминоспирта^{52, 147}. Сравнение результатов полярографического исследования в присутствии и в отсутствие формальдегида в растворе позволило сделать вывод^{52, 147} о крайне незначительном влиянии гидролиза на кинетику изомеризации. К такому же выводу в отношении 2-аминоэтилацетата на основании pH-статистических данных пришли в¹²⁸.

В работах^{52, 126, 146, 147} отмечается, что в протонированной форме аминоэфира миграция ацила не осуществляется, поскольку мало вероятна нуклеофильная атака протонированной аминогруппы на карбонильный углерод, несущий частичный положительный заряд. Реакция подвержена катализу как ионами гидроксила^{52, 126, 146, 147}, так и общему основному катализу^{146, 147}.

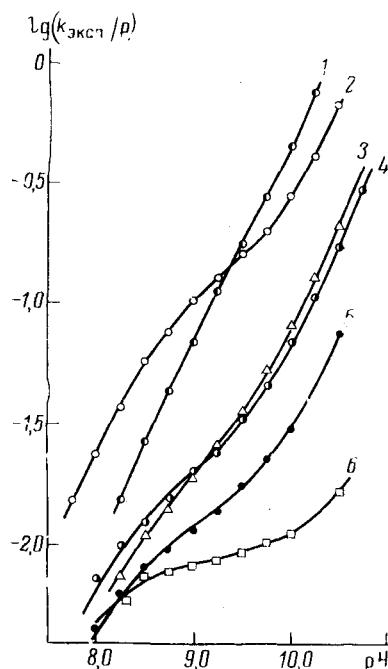
Кинетика изомеризации при pH = const описывается уравнением первого порядка по отношению к аминоэфиру^{52, 126, 146, 147}. Экспериментальную константу скорости ($k_{\text{акт.}}$) при использовании полярографического метода исследования находят по уравнению (12) из графика зависимости $\lg \bar{t}_{\text{пп}}$ от t . Делением на коэффициент p (p — доля непротонированной формы аминоэфира: $p = K_a / (K_a + [\text{H}^+]$, где K_a — константа кислотности аминоэфира) получают константу скорости, отнесенную к непротонированной форме.

Зависимости $\lg(k_{\text{эксп}}/p)$ от pH приведены на рис. 6. В¹⁵³ на основании экспериментальных данных из работы¹²⁶ было показано, что аналогичный вид имеет указанная зависимость для изомеризации 2-аминоэтилацетата. Сложный характер зависимости скорости перегруппировки от pH не удалось объяснить выдвинутым в¹²⁶ механизмом:



согласно которому стадия (III) катализируется ионом гидроксила и с изменением pH меняется лимитирующая скорость стадия: при низких значениях pH это стадия (III), а при высоких — стадия (II).

Рис. 6. Зависимость от pH экспериментальной константы скорости изомеризации, отнесенной к непротонированной форме аминозифра^{147, 52}. Точки — экспериментальные данные, кривые — расчет:
1 — M—OCH₂CH₂NHCH₃;
2 — M—OCH₂CH₂NH₂;
3 — M—OCH₂CH₂NH·C₂H₅; 4 — M—OCH₂CH₂·NHC₄H₉—n;
5 — M—OCH₂CH₂NHC₄H₉ — изо;
6 — M—OCH₂CH₂NHC₃·H₇—изо



Наиболее вероятный механизм для объяснения O—N-миграции ацила^{52, 147, 153}, аналогичный механизму аминолиза эфиров^{153—155}, описывается схемой^{52, 147}:

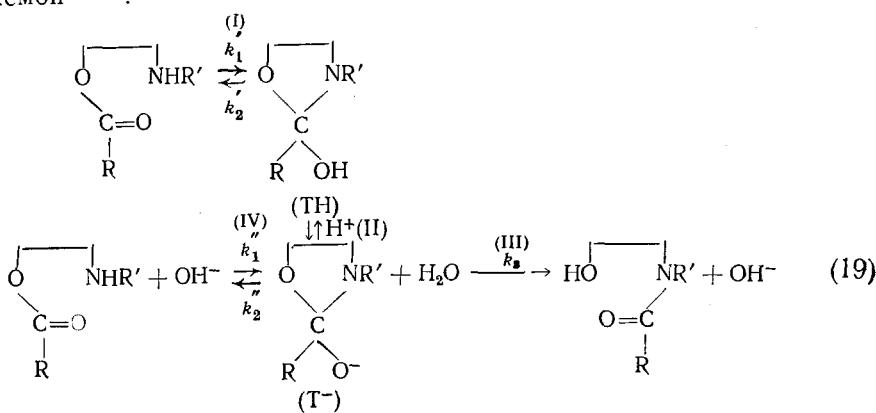


Схема (19) была принята¹⁵³ на основании исследований по гидролизу иминоэфиров¹⁵⁶. Гидролиз иминоэфиров и аминолиз эфиров сопровождается образованием и расщеплением одних и тех же типов промежуточных соединений.

В схеме (19) в отличие от работ^{126, 146} учитываются две формы промежуточного продукта — недиссоциированная (TH) и анион (T^-). Недиссоциированная форма, как показано в¹⁵³, непосредственно в амид не превращается. На основании метода стационарных состояний по отношению к $[TH] + [T^-]$ применительно к полярографическому методу было получено следующее кинетическое уравнение^{52, 147}:

$$\frac{d\bar{i}_{\text{пр.}}}{dt} = \frac{(k'_1 + k''_1 [\text{OH}^-]) k_3 \frac{K_1}{[\text{H}^+]}}{k'_2 + (k''_2 + k_3) \frac{K_1}{[\text{H}^+]}} \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \bar{i}_{\text{пр.}}, \quad (20)$$

где K_1 — константа кислотной диссоциации TH; концентрация H_2O введена в константы скорости k''_2 и k_3 . В константу скорости k'_1 входит константа скорости не только некатализируемой стадии, но и кинетические слагаемые, связанные с катализом ионами HPO_4^{2-} и CH_3COO^- универсальной буферной смеси¹⁴⁷. Эти слагаемые при $\text{pH} 8-10,5$ практически не зависят от pH , поскольку концентрации указанных ионов в данном интервале значений pH меняются незначительно; поэтому константу скорости k'_1 можно условно назвать константой скорости некатализируемой стадии. Каталитическим эффектом аниона борной кислоты, как показано в^{52, 147}, можно пренебречь.

На основании (12) и (20) с заменой $[\text{H}^+]$ на $[\text{OH}^-]$ была получена зависимость для экспериментальной константы скорости миграции ацильной группы в непротонированной форме аминоалкилметакрилатов¹⁴⁷

$$\frac{k_{\text{эксп}}}{p} = \frac{(k'_1 + k''_1 [\text{OH}^-]) (k_3 K_1 / k'_2 K_w) [\text{OH}^-]}{1 + \frac{(k''_2 + k_3) K_1}{k'_2 K_w} [\text{OH}^-]}, \quad (21)$$

где K_w — ионное произведение воды. В соответствии с экспериментом^{52, 147} и теорией $k_{\text{эксп}} = \text{const}$ при $\text{pH} = \text{const}$. Преобразование уравнения (21) дает линейное соотношение

$$\frac{k_{\text{эксп}}}{p [\text{OH}^-]} = a + b [\text{OH}^-] - c \frac{k_{\text{эксп}}}{p}, \quad (22)$$

где

$$a = k'_1 \frac{k_3 K_1}{k'_2 K_w}; \quad (23)$$

$$b = k''_1 \frac{k_3 K_1}{k'_2 K_w}; \quad (24)$$

$$c = \frac{(k''_2 + k_3) K_1}{k'_2 K_w}. \quad (25)$$

Отсюда с учетом схемы (19) имеем:

$$k'_1 = \frac{a^2}{ac - b}; \quad (26)$$

$$k''_2 = \frac{ab}{ac - b}. \quad (27)$$

Из уравнений (22)–(27) и экспериментальных данных (см. рис. 6) с помощью ЭВМ были рассчитаны¹⁴⁷ кинетические параметры реакции O—N-перегруппировки ацила для аминоалкилметакрилатов, в том числе константы скорости k_1' и k_1'' (табл. 7). Решение уравнения типа (20)

ТАБЛИЦА 7
Кинетические параметры реакции O—N-миграции ацилрадикала для аминоал-
килметакрилатов¹⁴⁷ $M = CH_2=C(CH_3)C\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}O$

Эфир	$a \cdot 10^{-3}$	$b \cdot 10^{-7}$	$c \cdot 10^{-5}$	$k_1' \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$k_1'' \cdot 10^2, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{мин}$	pK_a^*
$M-OCH_2CH_2NH_2$	$22,5 \pm 0,5$	$23,6 \pm 2,10$	$1,74 \pm 0,09$	13,8	1450	8,70
$M-OCH_2CH_2CH_2NH_2$	$2,34 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,075$	$0,32 \pm 0,01$	9,8	830	9,62
$M-OCH_2CH_2NHCH_3$	$6,86 \pm 0,11$	$10,8 \pm 0,8$	$0,38 \pm 0,02$	31,0	4900	8,96
$M-OCH_2CH_2NHC_2H_5$	$4,51 \pm 0,19$	$10,1 \pm 0,9$	$2,27 \pm 0,17$	2,2	530	9,15
$M-OCH_2CH_2NHC_4H_9-n$	$7,37 \pm 0,41$	$1,48 \pm 0,14$	$3,82 \pm 0,32$	2,0	410	9,09
$M-OCH_2CH_2NHCH_2=CH_2$	$2,56 \pm 0,11$	$2,41 \pm 0,17$	$1,31 \pm 0,11$	2,1	200	8,36
$M-OCH_2CH_2NHC_4H_9-изо$	$4,96 \pm 0,21$	$6,07 \pm 0,46$	$4,10 \pm 0,25$	1,25	150	8,91
$M-OCH_2CH_2NHC_8H_7-изо$	$8,33 \pm 0,21$	$1,83 \pm 0,07$	$9,38 \pm 0,27$	0,91	20	9,13

* Значения K_a взяты из работы⁷⁸.

в работе¹⁵³ дало для аминоэтилацетата значения $k_1'=0,13 \text{ мин}^{-1}$; $k_1''=1,08 \cdot 10^4 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{мин}$.

Как показано в¹⁴⁷ (рис. 6) и в¹⁵³, расчетные кривые зависимости $\lg(k_{\text{эксп}}/p)$ от pH хорошо согласуются с опытными. Эти кривые аналогично кинетическим кривым при гидролизе аминоэфиров характеризуются наличием трех участков: нижнего и верхнего (более крутых и приближающихся к прямой с тангенсом угла наклона, равным единице) и среднего (более пологого). Этот вид кинетической зависимости объяснен (схема 19)^{52, 147} с учетом различного влияния на процесс в зависимости от pH, некатализируемой (I) и параллельной ей катализируемой OH⁻-ионами стадии (IV), а также с учетом изменения в зависимости от pH лимитирующей скорость реакции стадии.

2. Скорость изомеризации и влияние структуры аминоэфира

По результатам, полученным в¹⁴⁷, был проведен анализ влияния структуры аминоалкилметакрилатов на величину k_1'' . Установлено, что влияние природы алкильного заместителя у азота на константу изомеризации противоположно влиянию указанных заместителей на нуклеофильную реакционную способность атома азота аминогруппы. Этого нельзя объяснить представлением о замедленной стадии отрыва протона от аминогруппы на основе индукционных эффектов по Тафту¹⁵⁷, поскольку значительно выпадает из корреляции соединение с аллильным заместителем, и, кроме того, коэффициент p^* получается нереально большим.

Подобное поведение указанных соединений, как и в случае других реакций аминов с электрофилами^{158–160}, можно объяснить влиянием стерических эффектов. Ранее отмечалось¹⁴⁴, что стерический фактор может оказывать решающее влияние на скорость O—N-миграции ацила, а аминоалкилметакрилаты с трет-алкильным радикалом у атома азота вторичной аминогруппы либо содержащие первичную аминогруппу, расположенную у третичного углеродного атома, вообще не вступают в реакцию изомеризации^{161, 162}. Стерическим эффектом в совокупности с уменьшением нуклеофильной способности атома азота вторичной

ариламиногруппы можно объяснить способность к существованию без О—N-изомеризации ариламиноалкилметакрилатов и акрилатов¹⁶⁴.

Хорошую корреляцию (табл. 8) относительно k_1'' показало^{52, 147} применение уравнения (28), учитывающего не только стерические^{165, 166}

ТАБЛИЦА 8

Параметры корреляции по уравнению (28)¹⁴⁷

Стерическая постоянная	$\lg k_0$	ρ^*	δ	γ	r	s
E_s^c	$3,63 \pm 0,06$	$-2,10 \pm 0,22$	$1,75 \pm 0,09$	$0,144 \pm 0,011$	0,998	0,041
E_s^o	$3,64 \pm 0,07$	$-1,98 \pm 0,29$	$1,99 \pm 0,13$	$0,166 \pm 0,015$	0,997	0,055
E_s	$3,20 \pm 0,26$	$-8,13 \pm 3,54$	$3,26 \pm 1,17$	$0,33 \pm 0,11$	0,939	0,258

эффекты по Тафту¹⁵⁷, но и пространственный эффект «шестого» атома:

$$\lg k_1'' = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s^c + \gamma \Delta \sigma. \quad (28)$$

Лучшие результаты были получены с величинами E_s^c и E_o ; с E_s корреляция значительно ухудшалась.

Удовлетворительная корреляция получается¹⁴⁷ также при использовании уравнения Свена — Скотта¹⁶⁵:

$$\lg k = a + sn = (-18,4 \pm 3,9) + (4,2 \pm 0,8)n; \quad (29)$$

$(r = 0,935; S = 0,252).$

Величины нуклеофильностей для уравнения (29) были взяты из работы¹⁶⁶ для соответствующих первичных аминов. Из рассматриваемой корреляции выпадает аминоэфир с первичной аминогруппой.

Константа скорости изомеризации 2-аминоэтилметакрилата выше, чем у 3-аминопропилметакрилата, что объясняется более сильным влиянием в первом случае индукционного эффекта аминогруппы через цепочку углеродных атомов.

В заключение необходимо отметить, что скорость миграции ацила в 2-аминоэтилметакрилате¹⁴⁷, благодаря эффекту сопряжения значительно меньше скорости аналогичной реакции для 2-аминоэтилацетата^{126, 153}.

V. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Способность аминоэфиров α, β -ненасыщенных кислот восстанавливаться на ртутном капельном электроде использована при разработке полярографических методик анализа этих эфиров. Полярографирование чаще всего проводят на фоне четвертичных аммониевых солей с использованием неводных растворителей (метанол, этанол, диметилформамид).

В работах^{68, 69} предложен полярографический метод определения мономерных аминоалкилакрилатов и метакрилатов в присутствии их полимеров и сополимеров с N-винилкарбазолом; в качестве фонового электролита использовали 0,05 M $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде.

Показана⁸⁸ также возможность полярографического определения диэтиламиноэтилметакрилата в смеси с акрилонитрилом с использованием в качестве фона 0,025 M $(C_2H_5)_4NI$ в метаноле. Метод определения диэтиламиноэтилметакрилата, оставшегося в мономерной форме в латексе, описан в работе⁶⁵; метод основан на экстракции аминоэфира

из реакционной смеси бензолом с последующим полярографированием его на фоне тетраалкиламмониевой соли в бензольно-этанольной смеси. Как указано выше, благодаря большой величине коэффициента распределения количественная экстракция достигается простым и быстрым путем⁶⁵.

В отличие от неводных растворов солей тетраалкиламмония в работе⁶⁵ в качестве фонового электролита предложен более доступный электролит — универсальный буферный раствор (рН 7,5), в котором NaOH для получения более четкого порога волны заменен на LiOH. Методика основана на выборе оптимального значения рН, концентрации буферных компонентов и ионной силы буферного фона.

ЛИТЕРАТУРА

- Ф. Н. Боднарюк, В. Н. Бугров, В. А. Громова, С. В. Земит, Е. П. Копылов, М. А. Коршунов, А. М. Кутынин, Д. Л. Костин, Э. Г. Лазарянц, Н. А. Преображенский, Р. Г. Романова, В. Л. Цайлингольд, К. П. Шихалова, В. Г. Эпштейн, Л. В. Космодемьянский, Авт. свид. СССР № 165896 (1963); Бюлл. изобр., 1964, № 20, 60.
- Д. П. Емельянов, Н. Л. Сергеева, А. А. Капустина, Научн.-техн. сб. Производство шин, резино-технич. и асбесто-технич. изделий, № 3, М. ЦНИИТЭНефтехим, 1967, стр. 3.
- Э. Г. Лазарянц, Л. В. Космодемьянский, Р. В. Узина, В. Л. Цайлингольд, И. Л. Шмурак, Е. Н. Шушкина, Авт. свид. № 197938 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 13, 124.
- В. И. Колесник, Г. А. Блох, М. А. Коршунов, В. Т. Стратиленко, Республ. научно-технич. конф. по проблемам химии и технологии процессов вулканизации каучуков, тезисы доклада, Днепропетровск, 1970, стр. 70.
- В. И. Колесник, Г. А. Блох, М. А. Коршунов, Всесоюзн. научно-техн. конф. Новые материалы и процессы в резиновой промышленности, вып. 1, Тезисы докл., Днепропетровск, 1973, стр. 65.
- А. А. Донцов, А. А. Канаузова, М. А. Коршунов, Ф. Н. Боднарюк, Б. А. Догадкин, Авт. свид. СССР № 331076 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 9, стр. 72.
- А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Б. А. Догадкин, Тр. МИТХТ, т. 3, вып. 1, М., 1972, стр. 62.
- А. А. Канаузова, Кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1972.
- Л. А. Новикова, Кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1969.
- И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, Х. В. Цубина, М. А. Коршунов, Авт. свид. СССР № 197945 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 13, 125.
- И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, Н. Г. Козырева, М. А. Коршунов, Авт. свид. СССР № 300483 (1968); Бюлл. изобр., 1971, № 13, 99.
- И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, М. А. Коршунов, Пластич. массы, 1968, № 4, 17.
- И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, М. А. Коршунов, Высокомолек. соед., 11Б, 217 (1969).
- И. М. Альшиц, Н. М. Град, Н. Г. Козырева, М. А. Коршунов, Лакокрасочные материалы и их примен., 1969, № 5, 43.
- И. М. Альшиц, М. И. Гельфман, Н. М. Град, Н. Г. Козырева, М. А. Коршунов, Пласт. массы, 1971, № 2, 11.
- И. М. Альшиц, М. И. Гельфман, Н. М. Град, Н. М. Карпинская, В. В. Разумовский, Там же, 1971, № 8, 16.
- З. И. Запруднова, Е. П. Вавилова, Там же, 1972, № 4, 73.
- И. М. Альшиц, Н. М. Град, Там же, 1972, № 3, 59.
- Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, М. А. Коршунов, Н. И. Скрипченко, С. Е. Васюков, Ф. Н. Бондарюк, Авт. свид. СССР, № 204569 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 22, 90.
- Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, И. Г. Страховская, Высокомолек. соед., 13А, 2139 (1971).
- Г. С. Колесников, И. И. Троицкий, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, Т. М. Рыбалко, Пластич. массы, 1971, № 8, 61.
- A. Turner, Jr. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 23, 533 (1957).
- Ф. В. Мамедов, Докт. диссерт., Азербайдж. ин-т нефти и химии, Баку, 1972.
- А. М. Шахмалиев, Ф. В. Мамедов, А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 13А, 16 (1971).
- Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Ф. В. Мамедов, А. М. Шахмалиев, Высокомолек. соед., 13Б, 158 (1971).

26. В. И. Елисеева, В. Д. Гербер, П. И. Зубов, Ю. Н. Михайловский, Я. Л. Фаскин, М. А. Коршунов, Ф. Н. Боднарюк, В. С. Михлин, Авт. свид. СССР, № 216263; Бюлл. изобр., 1968, № 14, 95.
27. В. И. Елисеева, Е. М. Морозова, Л. А. Травникова, С. С. Иванчев, М. А. Коршунов, Авт. свид. СССР, № 408952 (1971); Бюлл. изобр., 1973, № 48, 68.
28. Е. М. Морозова, Кандид. диссерт., Ин-т физич. химии АН СССР, М., 1969.
29. Е. М. Морозова, В. И. Елисеева, М. А. Коршунов, Высокомолек. соед., 10А, 2354 (1968).
30. Е. М. Морозова, В. И. Елисеева, Там же, 12А, 1626 (1970).
31. В. И. Елисеева, Л. В. Козлов, С. С. Дрезельс, ДАН, 186, 128 (1969).
32. В. Д. Гербер, Кандид. диссерт., Ин-т физич. химии АН СССР, М., 1973.
33. Н. Н. Кудрявцева, А. М. Болотовская, Г. П. Крупнов, Пластич. массы, 1969, № 2, 64.
34. Д. А. Предводителев, М. А. Тюганова, М. А. Коршунов, З. А. Роговин, ЖПХ, 39, 1610 (1966).
35. А. А. Хидоятов, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1969, № 1, 51.
36. А. А. Хидоятов, З. А. Роговин, Там же, 1969, № 3, 70.
37. А. А. Хидоятов, Кандид. диссерт., Московский текстильный ин-т, М., 1969.
38. Т. А. Асонова, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разводовский, 3-й Симпозиум по физиологическим активным синтетич. полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров, Тезисы докладов, изд-во «Зиннатне», Рига, 1971, стр. 76.
39. И. П. Федорова, Е. Ф. Вовкотруб, М. А. Коршунов, В. П. Паламар, В. Я. Починок, В. Н. Старенъкая, В. Г. Сыромягников, Там же, стр. 26.
40. М. В. Соловский, Е. Ф. Панарин, Т. М. Вершинина, Там же, стр. 9.
41. И. П. Федорова, Л. Д. Шпилевая, Н. Ф. Вархолова, М. А. Коршунов, В. А. Паламар, В. Н. Старенъкая, Физиологически активные вещества, вып. 5, изд-во «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 60.
42. Т. А. Высотина, Кандид. диссерт., МГУ, М., 1973.
43. Э. И. Аблякимов, Кандид. диссерт., Технологич. ин-т им. Ленсовета, Л., 1967.
44. Н. Н. Логинова, Кандид. диссерт., Технологич. ин-т им. Ленсовета, Л., 1969.
45. Б. В. Мясников, Кандид. диссерт., Горьковский государ. университет, Горький, 1971.
46. В. В. Бабкин, Кандид. диссерт., Ленинградский ин-т киноинженеров, Л., 1972.
47. К. Хайдаров, Кандид. диссерт., Ташкентский госуд. университет, Ташкент, 1973.
48. Л. С. Герасимова, Кандид. диссерт., Педагогич. ин-т им. Н. К. Крупской, М., 1971.
49. Н. В. Швец, Кандид. диссерт., Ин-т текстильн. и легкой пром., Л., 1972.
50. М. А. Аскаров, Н. А. Мухитдинова, А. С. Банк, М. Х. Илхамов, Л. Н. Семенова, Л. В. Мальцева, Т. Г. Кулажина, Б. Л. Гафуров, Ф. Х. Ходжаева, Сб. Синтез новых мономеров, изд-во «ФАН» УзбССР, Ташкент, 1973, стр. 4.
51. Ф. Н. Боднарюк, Кандид. диссерт., МХТИ, М., 1967.
52. В. С. Михлин, Кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1971.
53. Л. В. Мальцева, Кандид., диссерт., Объединенный уч. совет по химии и хим. технологиям АН УзбССР, Ташкент, 1970.
54. М. Б. Нейман, М. А. Шубенко, Заводск. лабор., 15, 394 (1948).
55. И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова, Там же, 31, 1075 (1952).
56. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, ЖПХ, 30, 744 (1957).
57. В. Д. Безуглый, Поляография в химии и технологии полимеров, «Химия», Л., 1968, стр. 65.
58. З. Б. Кузнецова, Кандид. диссерт., Горьковский госуд. университет, Горький, 1950.
59. М. И. Боброва, А. Н. Матвеева, ЖОХ, 24, 1741 (1954).
60. М. И. Боброва, А. Н. Матвеева, Там же, 26, 1857 (1956).
61. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Заводск. лабор., 24, 941 (1958).
62. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, Я. А. Левин, И. Д. Морозов, Н. Н. Сотников, В. Х. Иванова, Р. Т. Сафин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 736.
63. Ф. К. Игнатьева, Я. И. Турьян, Сб. научн. тр., Ярославский политехн. ин-т, Физическая химия, вып. 2, Ярославль, 1974, стр. 64.
64. Ф. К. Игнатьева, Я. И. Турьян, Там же, стр. 68.
65. Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатьева, М. А. Коршунов, ЖАХ, 25, 179 (1970).
66. Ф. К. Игнатьева, Я. И. Турьян, ЖОХ, 41, 734 (1971).
67. Ф. К. Игнатьева, Сб. Химия и химическая технология, Краснодар, 1970, стр. 69.
68. В. Д. Безуглый, Ю. П. Пономарев, Технич. и экономич. информация, серия Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, НИИТЭХим, М., вып. 5, 1966, стр. 156.
69. В. Д. Безуглый, Ю. П. Пономарев, ЖАХ, 20, 505 (1965).
70. В. Д. Безуглый, Ю. П. Пономарев, Там же, 23, 599 (1968).
71. Ф. К. Игнатьева, Кандид. диссерт., Ярославский технологич. ин-т, 1971.
72. Я. И. Турьян, Г. С. Доколина, М. А. Коршунов, ЖОХ, 38, 2181 (1968).
73. Г. С. Доколина, Я. И. Турьян, М. А. Коршунов, ЖОХ, 39, 1203 (1969).

74. Л. А. Миркинд, Н. В. Зайцева, В. С. Спорыхина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 1, 46.
75. Г. С. Шаповал, Р. А. Веселовский, И. П. Иванчева, Укр. хим. ж., 37, 554 (1971).
76. Э. А. Айказян, Изв. АН Армянской ССР, хим. наука, 12, 9 (1959).
77. Я. И. Турьян, сб. Электрохимические процессы с участием органических веществ (Электрохимия), «Наука», М., 1970, стр. 75.
78. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Нофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 175.
79. С. Г. Майрановский, Двойной слой и его эффекты в полярографии. «Наука», М., 1971, стр. 64.
80. Л. Гирст, Ж. Тондер, Р. Корнелиссен, Ф. Лами, Сб. Основные вопросы современной теоретической электрохимии, «Мир», М., 1965, стр. 425.
81. Б. Б. Дамаскин, В. Н. Николаева-Федорович, ЖФХ, 35, 1279 (1961).
82. С. Г. Майрановский, Т. Я. Рубинская, Электрохимия, 3, 427 (1972).
83. С. Г. Майрановский, Там же, 5, 757 (1969).
84. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966, стр. 144.
85. Р. Zuman, Substituent effects in Organic Polarography, Plenum press, N. Y., 1967, p. 23.
86. Н. А. Мухитдинова, Л. В. Мальцева, С. И. Витяева, М. А. Аскаров, Сб. Синтез высокомолекулярных соединений, «Фан», Ташкент, 1972, стр. 26.
87. A. Ågren, U. Hedsten, B. Jonsson, Acta Chem. Scand., 14, 197 (1960).
88. B. Hansen, Acta Chem. Scand., 16, 1972 (1962).
89. I. A. Zaslawsky, E. Fischer, J. Phys. Chem., 67, 959 (1963).
90. T. Higuchi, A. Havinga, L. W. Busse, J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 39, 405 (1950).
91. B. Karlen, A. Ågren, Acta Chem. Scand., 15, 1532 (1961).
92. B. Hansen, Там же, 12, 324 (1958).
93. E. Schätzle, M. Rottenberg, M. Thürkauf, Helv. Chem. Acta, 42, 1708 (1959).
94. E. R. Garrett, J. Am. Chem. Soc. 80, 4049 (1958).
95. P. Phillips, R. Baltzly, Там же, 69, 200 (1947).
96. С. Г. Кузнецов, Е. В. Рогинская, ЖОХ, 32, 2026 (1962).
97. Е. А. Гусева, Б. А. Порай-Кошиц, Реакц. способн. орг. соед., 2, 19 (1965).
98. Shin-Hsi-Chu, H. G. Mautner, J. Org. Chem., 13, 308 (1966).
99. Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатьева, М. А. Коршунов, ЖОХ, 38, 2405 (1968).
100. Ф. К. Игнатьева, Я. И. Турьян, М. А. Коршунов, Реакц. способн. орг. соед., 7, 1038 (1970).
101. Л. А. Кундрюцкова, С. В. Куропий, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Там же, 7, 1050 (1970).
102. Л. А. Кундрюцкова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОРХ, 7, 1862 (1971).
103. С. В. Богатков, А. Г. Гаганова, Д. А. Кереселидзе, Е. М. Черкасова, Там же, 9, 2096 (1973).
104. W. P. Jencks, Ann. Rev. Biochem., 1963, 632.
105. Т. Брюс, С. Бенкович, Механизмы биоорганических реакций, «Мир», М., 1970, стр. 150.
106. Л. А. Кундрюцкова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОРХ, 6, 701 (1970).
107. T. Susuki, Y. Tanimura, Chem. Pharm. Bull., 15, 674 (1967).
108. E. Pandula, S. Tarjanyi, P. Kesrű, Acta Pharm. Hung., 41, 214 (1971).
109. М. С. Русакова, Б. Ф. Уставщиков, Я. И. Турьян, Кинетика и катализ, 5, 552 (1964).
110. А. М. Шур, Ю. С. Ляликов, М. М. Филимонова, ЖОХ, 36, 401 (1966).
111. М. С. Русакова, Б. Ф. Уставщиков, В. А. Подгорнова, Я. И. Турьян, Кинетика и катализ, 8, 903 (1967).
112. А. М. Шур, М. М. Филимонова, Изв. АН МолдССР. Сер. биол. и хим. н., 1967, № 9, 47.
113. А. М. Шур, М. М. Филимонова, ЖОХ, 37, 2603 (1967).
114. М. С. Русакова, В. Н. Крейцберг, В. А. Подгорнова, В. В. Вороненков, Кинетика и катализ, 15, 601 (1974).
115. A. Agren, Acta Pharm. Suecica, 2, 387 (1965).
116. E. Heilbron, Acta Chem. Scand., 12, 1492 (1958).
117. T. Suzuki, Chem. Pharm. Bull., 10, 912 (1962).
118. H. Nogami, M. Horioka, S. Awazu, H. Yomoda, Chem. Pharm. Bull., 6, 277 (1958).
119. H. Nogami, Nakajima, Chem. Pharm. Bull., 6, 283 (1958).
120. F. Böhlman, W. Lache, Chem. Ber., 97, 1619 (1964).
121. Д. А. Кереселидзе, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Реакц. способн. орг. соед., 9, 513 (1972).
122. И. А. Коннель, М. М. Карелсон, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 10, 497 (1973).
123. В. А. Пальм, Т. О. Плюсса, В. М. Нуммерт, И. В. Тальвик, Реакц. способн. орг. соед., 10, 243 (1973).

124. В. А. Пальм, В. М. Нуммерт, Т. О. Пюсса, М. М. Карелсон, И. А. Коппель, Реакц. способн. орг. соед., 10, 223 (1973).
125. В. Hansen, Acta Chem. Scand., 17, 1481 (1963).
126. В. Hansen, Там же, 17, 1307 (1963).
127. Л. А. Бабаева, С. В. Богатков, Р. И. Кругликова, Л. А. Кундрюцкова, И. В. Купленская, К. И. Романова, Е. М. Черкасова, Б. В. Унковский, Всесоюзн. совещ. по проблеме механизма гетеролитич. реакций, Тезисы докл., Л., 1974, стр. 139.
128. М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», М., 1964, стр. 60.
129. О. П. Яблонский, Л. Ф. Лапука, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Б. В. Унковский, ЖОрХ, 9, 433 (1973).
130. G. A. Aksnes, P. Fryen, Acta Chem. Scand., 20, 1451 (1966).
131. А. А. Абрамзон, М. В. Островский, ЖПХ, 34, 2226 (1961).
132. А. А. Абрамзон, М. В. Островский, Там же, 35, 2426 (1962).
133. А. А. Абрамзон, Н. А. Коган, Там же, 36, 2012 (1963).
134. Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатьева, ЖФХ, 42, 3063 (1968).
135. Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатьева, М. А. Коршунов, Там же, 43, 2951 (1969).
136. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 936.
137. M. Bergman, E. Brand, Ber. 56, 128 (1923).
138. M. Bergman, E. Brand, F. Weinmann, Z. Physiol. Chem., 131, 1 (1923).
139. G. Fodor, K. Nador, O. Kovacs, J. Chem. Soc., 1953, 721, 724.
140. L. H. Welsh, J. Am. Chem. Soc., 69, 128 (1947); 70, 3500 (1948).
141. A. L. Lerosen, E. D. Smith, Там же, 71, 2815 (1949).
142. L. H. Amundsen, C. Ambrosio, J. Org. Chem., 31, 731 (1966).
143. G. R. Porter, H. N. Rydon, J. A. Schofield, J. Chem. Soc., 1960, 2686.
144. Д. Крам. В кн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 297.
145. R. B. Martin, A. Parcell, J. Am. Chem. Soc., 83, 4835 (1961).
146. R. B. Martin, R. I. Hedrick, A. Parcell, J. Org. Chem., 29, 3197 (1964).
147. В. С. Михлин, М. А. Коршунов, Я. И. Турьян, А. К. Кобяков, Реакц. способн. орг. соед., 7, 1068 (1970).
148. Я. И. Турьян, Ю. М. Тюрина, Б. П. Жанталай, ЖАХ, 16, 352 (1961).
149. Я. И. Турьян, Б. П. Жанталай, Заводск. лаб., 27, 1211 (1961).
150. П. М. Зайцев, З. В. Зайцева, Укр. хим. ж., 31, 820 (1965).
151. Б. П. Жанталай, Я. И. Турьян, ЖАХ, 23, 282 (1968).
152. Т. В. Мекрюкова, Я. И. Турьян, ЖАХ, 23, 1712 (1968).
153. G. L. Schmir, J. Am. Chem. Soc., 90, 3478 (1968).
154. G. M. Blacburn, W. P. Jencks, Там же, 90, 2638 (1968).
155. В. Дженкс, Катализ в химии и энзимологии, «Мир», М., 1972, стр. 391.
156. G. L. Schmir, B. A. Cunningham, J. Am. Chem. Soc., 87, 5692 (1965).
157. Р. Тафт, В кн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 607, 652.
158. E. M. Arnett, J. G. Miller, A. R. Day, J. Am. Chem. Soc., 72, 5635 (1950).
159. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, ЖОХ, 38, 1969 (1968).
160. С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Там же, 39, 1861 (1969).
161. A. J. Sims, P. L. de Beneville, L. S. Luskin, J. Org. Chem., 23, 1357 (1957).
162. М. А. Коршунов, В. С. Михлин, Ф. Н. Боднарюк, ЖОрХ, 5, 254 (1969).
163. М. А. Коршунов, В. С. Михлин, Там же, 4, 1773 (1968).
164. C. K. Hancock, B. J. Jager, C. P. Fall, O. Schreck, J. Am. Chem. Soc., 85, 1297 (1963).
165. C. Swain, C. Scott, Там же, 75, 141 (1953).
166. H. Hall, J. Org. Chem., 29, 3539 (1964).

Краснодарский политехнический институт,
Научно-исследовательский институт мономеров, Ярославль