

УДК 541.135.8 : 543.253

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АМИНОАЛКИЛОВЫХ  
ЭФИРОВ  $\alpha$ ,  $\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ И ИХ РЕАКЦИЙ*Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатъева, М. А. Коршунов, В. С. Михлин*

Обзор посвящен поляррографическому изучению реакций аминокислотных эфиров,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот: электровосстановления, гидролиза, в том числе в двухфазной системе, распределения, изомеризации. Приводятся подробные поляррографические характеристики, уравнения поляррографической волны, кинетики и равновесия реакций с использованием предельного поляррографического тока. Рассмотрено соответствующее аналитическое приложение метода. Кинетика и механизм процессов обсуждены с учетом строения двойного электрического слоя, кислотно-основных свойств аминокислот, 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. Поляррографические 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 аминокислотным эфирам  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот возник сравнительно недавно. Поэтому кратко остановимся на вопросах применения этих эфиров, а также на методах их получения.

Аминокислоты метакриловой и акриловой кислот — мономеры с функциональными группами — находят применение в производстве разнообразных полимерных материалов: синтетических каучуков<sup>1</sup>, пригодных для шинных резин<sup>2</sup>, латексов<sup>3</sup>, агентов вулканизации каучуков<sup>4-9</sup>, стеклопластиков<sup>10-18</sup>, полиэлектролитов анионного типа и полиамфолитов<sup>19-25</sup>, покрытий<sup>26-33</sup>, модифицированных целлюлозных материалов<sup>34-37</sup>, физиологически активных полимеров<sup>38-42</sup>. Некоторые другие направления использования рассматриваемых эфиров описаны в работах<sup>43-53</sup>.

Для синтеза эфиров метакриловой и акриловой кислот, содержащих в алкоксирадикале третичную аминокислотную группу или вторичную аминокислотную группу с трет.-алкильным или арильным заместителем при атоме азота, используются следующие методы<sup>51-53</sup>: 1) этерификация аминокислотных соединений ненасыщенными кислотами. Применение этого метода ограничено из-за необходимости очистки целевых мономеров от примесей соли исходной кислоты с аминокислотой, а также из-за недостаточно высоких выходов мономеров; 2) ацилирование аминокислотных соединений хлорангидридами кислот. Метод наиболее универсален, он позволяет получать с высокими выходами метакрилаты и акрилаты разнообразных аминокислот. Однако в связи с малой доступностью и высокой стоимостью хлорангидридов использование этого метода ограничивается, как правило, препаратив-

ными лабораторными целями; 3) перэтерификация низших эфиров ненасыщенных кислот аминокислотами. 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 алкоholes щелочных, щелочноземельных металлов и титана.

Метакрилаты и акрилаты, содержащие в алкоксирадикале 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 аминокислот.

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

В связи с расширением применения аминокислотных эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот все большее значение приобретают работы по исследованию физико-химических свойств этих соединений и разработке высокочувствительных физико-химических методов 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 аминокислот. 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 величины рН 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 содержащих аминогруппу в алкокси-радикале, соответствующие аминокислоты в электрохимическом отношении представляют значительно больший интерес, так как в зависимости от рН раствора они могут находиться как в протонированном, так и в непротонированном состоянии. Это условие делает возможным изучение внутримолекулярного катализа при гидролизе аминокислот в зависимости от рН раствора.

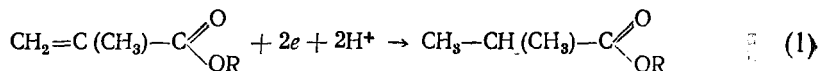
## II. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВВОССТАНОВЛЕНИЯ

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

Возможность полярографического восстановления эфиров с  $\alpha,\beta$ -сопряженными двойными связями — карбонильной и этиленовой — впервые была показана на примере метилового эфира метакриловой кислоты<sup>54</sup>. Волна восстановления метилметакрилата ( $E_{1/2} = -1,92$  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 работах<sup>55-62</sup> приведены данные по восстановлению метакрилатов без аминогруппы в алкоксильном радикале с использованием неводных и смешанных растворителей. Полярографическое поведение метакрилатов

тов с отличными от аминогрупп заместителями в алкокси-радикалах рассмотрено в работах <sup>63, 64</sup>. Восстановление проходит по этиленовой связи с образованием эфиров изомасляной кислоты <sup>55-57</sup>.

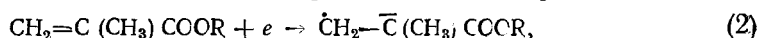


В ряде работ <sup>65-72</sup> исследовано восстановление метакрилатов и акрилатов с алкиламиногруппой как в водных буферных растворах <sup>65-67, 71</sup>, так и с использованием неводных растворителей (спирт, диметилформамид <sup>68-70</sup>). Полярографические характеристики эфиров акриловой и метакриловой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

Восстановление аминоалкилметакрилатов, подобно метакрилатам с алкокси-радикалами без аминогруппы <sup>63</sup>, протекает необратимо; наклон

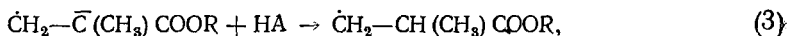
прямых в координатах  $E$ ,  $\lg \frac{\bar{i}}{i_d - \bar{i}}$  равен 75—85 мВ для нейтральных буферных растворов и 60—67 мВ для щелочных растворов <sup>66, 71</sup>.

При изучении восстановления ряда аминоалкилакрилатов и метакрилатов в диметилформамиде было замечено <sup>70</sup>, 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) <sup>57</sup>. Увеличение предельного тока в присутствии доноров протонов объяснено <sup>70</sup> тем, что в безводном диметилформамиде процесс останавливается на стадии образования анион-радикалов



вступающих, по-видимому, затем в реакцию димеризации. Одноэлектронный механизм восстановления метакрилатов в апротонной среде (диметилформамид) был подтвержден <sup>82</sup> на примере метилметакрилата.

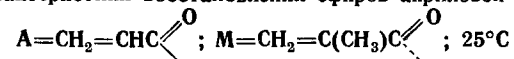
В присутствии доноров протонов происходит протонизация анион-радикала <sup>70</sup>



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 <sup>58, 65, 69</sup>. Однако в случае диметакрилата триэтиленгликоля предельный ток в безводном диметилформамиде и в присутствии доноров протонов практически одинаков <sup>74</sup>, что говорит об отсутствии стадии протонирования анион-радикала. Последнее было объяснено <sup>74</sup> возможным аминированием анион-радикала (или димерного бирадикала) катионами тетраалкиламмония из фонового электролита.

ТАБЛИЦА 1

Полярографические характеристики восстановления эфиров акриловой и метакриловой кислот;



Соединение	0,05 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NI в диметилформамиде (ДМФ)					0,05M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NI в CH <sub>3</sub> OH		
	-E <sub>1/2</sub> , e	I <sub>пр.</sub>			Ссылки на литературу	-E <sub>1/2</sub> , e	I <sub>пр</sub>	Ссылки на литературу
		ДМФ	ДМФ + H <sub>2</sub> O (1M)	ДМФ + фенол (8M)				
A—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,081	2,17	2,34	4,46	70	—	—	—
M—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,253	2,07	3,45	4,08	70	—	—	—
A—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,118	—	2,16	4,34	70	—	—	—
M—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,269	—	3,84	4,70	70	2,07	5,60	69
A—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N<img alt="p-phenylene ring" data-bbox="168 518 215 555"/>	2,087	1,47	—	—	57	—	—	—
M—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N<img alt="p-phenylene ring" data-bbox="168 560 215 597"/>	2,260	3,91	—	—	57	2,04	5,56	69
A—OCH <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1,83*	3,23*	56
M—OCH <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1,92*	2,60*	56
M—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	1,94**	2,53**	56
M—OCH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	1,97*	2,75**	56
A—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,111	—	1,77	5,00	70	—	—	—
M—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,252	—	3,50	5,50	70	2,02**	2,08**	56

\* В 0,02M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NI.\*\* В 0,1N Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10% CH<sub>3</sub>OH.

ТАБЛИЦА 2

Полярографические характеристики восстановления и константы кислотности эфиров метакриловой кислоты;  $M=CH_2=C(CH_3)C \begin{smallmatrix} O \\ // \end{smallmatrix}$ ; 25°C;  
водный раствор

№ п/п	Соединение	$pK_a^*$	рН 7,40 универсальный буфер (Li <sup>+</sup> ), ионная сила 0,05			рН ~ 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	$M-OCH_2CH_2N(CH_3)C_4H_9$	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	—	—	—
7	$M-OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	8,66	1,645	3,50	65	1,912	2,76	65
8	$M-OCH_2CH_2N(C_3H_7\text{-}изо)_2$	8,77	1,713	3,30	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 аминоэфиров — из работ <sup>72, 73</sup>.

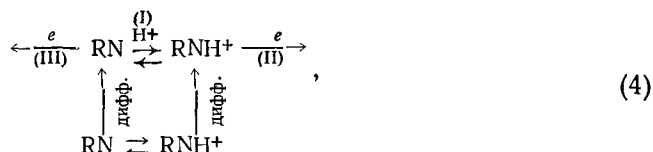
\*\*  $I_{\text{пр}}$  в щелочной области значений рН найдены экстраполяцией к нулевому времени <sup>73</sup>.

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

Предельный ток восстановления аминоалкилметакрилатов в водном буферном растворе с рН, близким к рН нейтральной среды, имеет диффузионную природу<sup>65, 71</sup> (тангенс угла наклона прямых зависимости  $\lg \bar{i}_{пр.}$  от  $\lg H_{н.г.}$  равен 0,5; температурный коэффициент 0,95—1,37% на градус), подобно метакрилатам без аминогруппы в алкокси-радикале<sup>63</sup>. Значения  $E_{1/2}$  и  $K_{пр.}$  в области рН < 8,5—9,5 практически не зависят от рН среды;  $E_{1/2}$  не зависит от концентрации аминоэфира, а  $\bar{i}_{пр.}$  прямо пропорционален концентрации аминоэфира.

В щелочной области значений рН (рН > 8,5—9,5) процесс восстановления имеет кинетическую природу<sup>66</sup> (тангенс угла наклона прямых  $\lg \bar{i}_{пр.}$  от  $\lg H_{н.г.}$  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 объяснена<sup>66</sup> 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 рН<sup>63</sup>. Реакция протонирования аминоэфиров проходит в очень тонком реакционном слое у поверхности электрода<sup>66</sup>. Основным донором протонов являются при этом ионы гидроксония; с ростом же величины рН раствора и величины константы кислотности аминоэфира ( $K_a$ ) возможно участие в стадии протонирования и молекул воды<sup>66</sup>. В области кинетических волн с ростом рН величина  $K_{пр.}$  снижается, а  $E_{1/2}$  смещается в сторону отрицательных значений.

В работе<sup>66</sup> предложена следующая схема рассматриваемого электродного процесса



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

Аминоалкилметакрилаты,<sup>66, 71</sup> подобно метакрилатам без аминогруппы в молекуле<sup>63, 75</sup> и аминоэфирам других кислот<sup>76</sup>, адсорбируются на ртутном электроде<sup>66, 71</sup>; однако уже при потенциалах на 0,4—0,5 в положительнее потенциала полуволны происходит их десорбция<sup>66</sup>. Учитывая высокий отрицательный потенциал восстановления аминоалкилметакрилатов, влиянием их адсорбции на электродные химические реакции, по-видимому, можно пренебречь.

В щелочных растворах (рН  $\geq$  рН<sub>к</sub>) наблюдается прохождение параллельных реакций восстановления (II) и (III) (схема (4)).

Если имеют место только процессы (I) — (II) (замедленное протонирование), то они описываются кинетическим уравнением<sup>77</sup>

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

где  $\alpha$  — коэффициент переноса;  $n_a$  — число электронов, участвующих в потенциалоопределяющей стадии;  $\bar{S}$  — поверхность ртутной капли в  $\text{см}^2$ ;  $k_{эл}^0$  — константа скорости электрохимической стадии в  $\text{см/сек}$ ;  $\psi_1$  — потенциал на внешней плоскости Гельмгольца.

В случае только процесса (III) (схема 4)  $E_{1/2}$  выражается уравнением<sup>78</sup>

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{10^{-9} n \bar{S} F k_{эл}^0}{K_{np}} + \psi_1. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) следует, что в щелочных растворах ( $\alpha n_a = 0,8-0,9$ ) в присутствии  $\text{Li}^+$  ( $\text{LiOH}$ ) относительное влияние реакций (I) — (II) будет большим, чем в растворе с тем же pH, но с катионом  $(\text{Alk})_4\text{N}^+$  ( $\psi_1$ -потенциал более отрицательный в случае  $\text{Li}^+$ )<sup>79</sup>. Поэтому наблюдаемое смещение значений  $E_{1/2}$  в отрицательную сторону (рис. 1) с увеличением  $K_a$  в 0,02 M раствора  $\text{LiOH}$  объяснено<sup>66</sup> доминирующим влиянием на  $E_{1/2}$  слагаемого в уравнении (5), содержащего  $K_a$ .

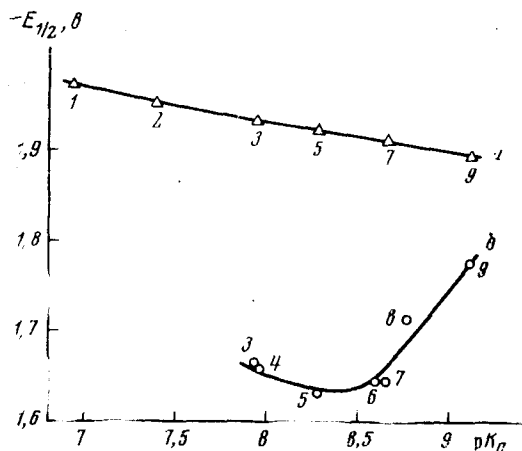


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $E_{1/2}$  от константы кислотности аминокетимов эфиров<sup>66</sup>: а — 0,02 M  $\text{LiOH}$ ; б — универсальный буферный раствор с  $\text{LiOH} \pm 0,03$  M  $\text{LiCl}$  (pH 7,4; ионная сила 0,05). Номера точек соответствуют номерам эфиров в табл. 2

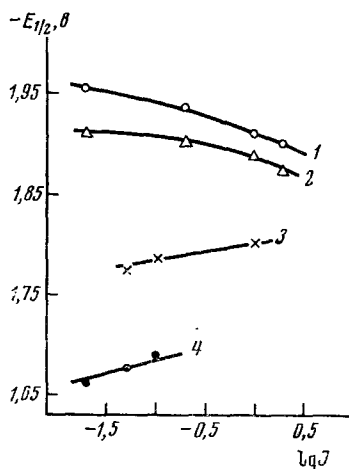


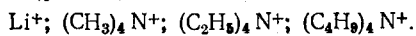
Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $E_{1/2}$  от ионной силы фона  $I^{66}$ ; 0,02 M  $\text{LiOH} + \text{LiCl}$ ; 1 —  $\text{Mn}^{2+}$  —

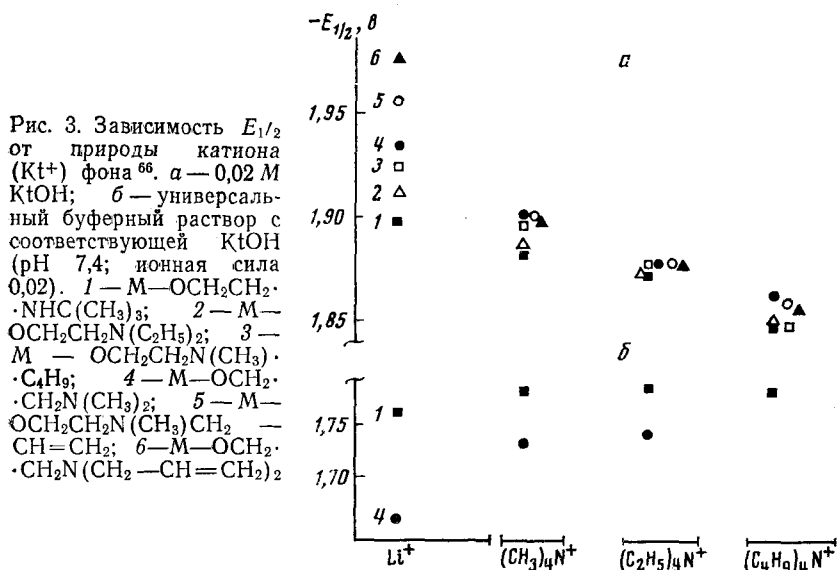
\* Везде  $\text{M} = \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \end{smallmatrix}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; 2 —  $\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)$ ; универсальный буферный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

Увеличение ионной силы раствора в щелочных растворах (pH 12), как и в случае эфиров с другими незаряженными алкокси-радикалами<sup>68</sup>, приводит<sup>66</sup> к смещению  $E_{1/2}$  в сторону менее отрицательных потенциалов (рис. 2). Замена в этих растворах  $\text{Li}^+$  на  $(\text{Alk})_4\text{N}^+$  также значительно облегчает восстановление аминокетимов (рис. 3). Наблюдаемые явления объяснены<sup>66</sup> все большим влиянием реакции (III) (схема (4)) в результате ее ускорения за счет уменьшения абсолютной величины  $\psi_1$ -потенциала<sup>79</sup>. В соответствии с уравнением (6) в растворах с  $(\text{Alk})_4\text{N}^+$  большее влияние приобретает изменение константы скорости электрохимической стадии  $k_{эл}^0$ .

Как и в случае метакрилатов без аминогруппы<sup>64</sup>, 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  $\psi_1$ -потенциала<sup>80, 81</sup>, однако сдвиг  $E_{1/2}$  превышает величину, ожидаемую в результате  $\psi_1$ -эффекта<sup>82</sup>, и в значительной степени зависит от размера заместителя в молекулах эфира. Авторы работы<sup>64</sup> объяснили это на основе



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

Для частично протонированных аминоэфиров, когда значение  $\text{pH}$  приближается к величине  $\text{pK}_a$ , доминируют реакции (I) — (II) (схема (4)), и с учетом квазидиффузионной волны в этих условиях  $E_{1/2}$  выражается уравнением<sup>84</sup>

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

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  $\text{pK}_a$  проходит через минимум<sup>66</sup> (см. рис. 1).

Для полностью протонированных аминоэфиров ( $\text{pH} \ll \text{pK}_a$ ) в случае диффузионной волны  $E_{1/2}$  описывается уравнением<sup>78</sup> (реакция (II), схема (4)):



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

В этой области значений pH величина  $E_{1/2}$  практически перестает зависеть от pH раствора<sup>66</sup> (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  $(Alk)_4N^+$  в нейтральных буферных растворах с pH 7,4 (в противоположность щелочным растворам с pH 12)  $E_{1/2}$  аминоэфиров смещается в сторону отри-

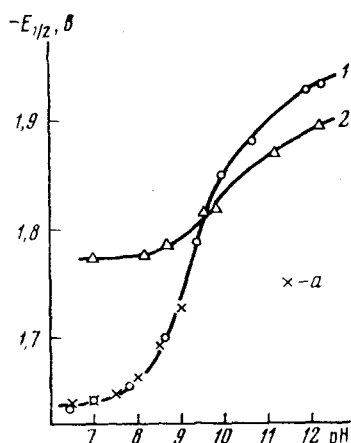


Рис. 4. Зависимость  $E_{1/2}$  от pH универсального буферного раствора (LiOH)<sup>66</sup>. Ионная сила 0,02 (+LiCl): 1 —  $M-OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$  ( $pK_a$  7,94); 2 —  $M-OCH_2CH_2 \cdot NHC(CH_3)_3$  ( $pK_a$  9,12); a — рассчитанные по уравнению (7) точки

цательных потенциалов (см. рис. 3)<sup>66</sup>, что соответствует уравнениям (7) и (8) ( $an_a = 0,7-0,8$ ). Аналогичное влияние индифферентного электролита наблюдалось в случае аминоэфира с четвертичным атомом азота ( $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ ), что также соответствует теории<sup>80</sup>. В ту же сторону смещается  $E_{1/2}$  протонированных аминоэфиров<sup>66</sup> и эфира с четвертичным атомом азота<sup>63</sup> с ростом ионной силы раствора (уравнения (7) и (8)).

В работе<sup>61</sup> 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 работе<sup>63</sup> на основе корреляционного уравнения<sup>85</sup>

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

где  $\rho_{\pi}^*$  — константа чувствительности  $E_{1/2}$  данной группы соединений к влиянию заместителя,  $\sigma_R^*$  — константа Тафта. Получена удовлетворительная корреляция в диапазоне значений  $\sigma_R^*$  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 вывод<sup>63</sup> о преимущественно индукционном влиянии непротонированной аминогруппы на электрохимическую активность аминоэфиров, а также объяснить наблю-

дававшееся в работах<sup>89, 86</sup> небольшое смещение  $E_{1/2}$  в отрицательную сторону при введении алкиламиногруппы в алкокси-радикал акрилатов и метакрилатов.

В случае сложного эфира  $\beta$ -триметиламмонийэтанола наблюдалось<sup>63</sup> отклонение значений  $E_{1/2}$  от полученной прямолинейной зависимости  $E_{1/2}$  от  $\sigma_R^*$ , что объяснено влиянием электростатического эффекта поля.

Интересно отметить, что в щелочном растворе (рН 12) величина  $E_{1/2}$  аминоэфиров также хорошо коррелируется с  $\sigma_{R_i}^*$ -константами заместителей у атома азота в алкиламиногруппе ( $\rho_{\pi}^* = -0,110 \pm 0,006$ ;  $S = \pm 0,002$ ;  $r = 0,995$ )<sup>71</sup>. Однако при этом константа  $\rho_{\pi}^*$  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 работе<sup>57</sup>, переход от эфиров акриловой кислоты к соответствующим метакрилатам вызывает сдвиг  $E_{1/2}$  эфира на 0,1—0,15 в к более отрицательным потенциалам за счет положительного индукционного эффекта  $\alpha$ -метильной группы (см. табл. 1).

### III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА

#### 1. Кинетические закономерности

Изучена кинетика гидролиза аминокислотных эфиров кислот, содержащих в алкокси-радикале третичные и некоторые вторичные аминоксигруппы. Наличие первичной и в ряде случаев вторичной аминоксигруппы приводит преимущественно к O—N-миграции ацила (см. ниже).

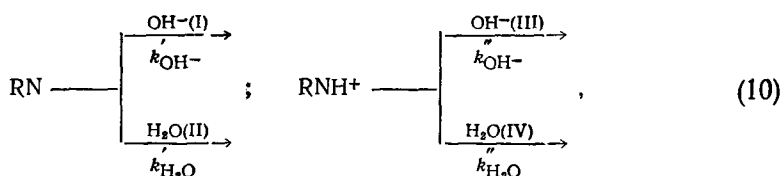
В кислой области значений рН скорость гидролиза аминокислотных метакрилатов очень низкая, поэтому ниже рассмотрены главным образом данные по гидролизу в нейтральной и щелочной области рН.

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

Многие исследования по изучению кинетики и механизма гидролиза аминокислотных эфиров были проведены с использованием методов рН-статирирования<sup>88, 89, 92, 106</sup> и спектрофотометрии<sup>87, 90, 98, 101, 102, 107</sup>; в отдельных случаях использованы хроматография<sup>108</sup> и колориметрия<sup>107</sup>. Однако в случае эфиров, способных восстанавливаться на ртутном капельном электроде, наиболее удобным и перспективным оказался полярографический метод<sup>99</sup> (см. главу I). Реакция при этом контролируется по изменению во времени предельного тока, пропорционального концентрации аминокислотного эфира. 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 аминокислотных  $\alpha, \beta$ -

ненасыщенных кислот не оказывали влияния на полярографическую волну исходного эфира<sup>99, 100</sup>. Следует отметить, что полярографический метод был успешно применен и при исследовании кинетики гидролиза ряда других сложных эфиров<sup>109-114</sup>.

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<sup>+</sup>), то в общем случае процесс гидролиза аминоэфиров может быть описан суммой следующих реакций<sup>87, 88, 99</sup>:



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<sup>74, 88</sup>, влиянием реакции (IV) (схема (10)) при  $\text{pH} \geq 7$  можно пренебречь<sup>99</sup>. Отсюда процесс гидролиза, которому соответствует схема (10), можно описать следующим кинетическим уравнением<sup>87, 88, 99</sup>:

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

где  $k_{\text{OH}^-}'$ ,  $k_{\text{H}_2\text{O}}'$ ,  $k_{\text{OH}^-}''$  — соответствующие константы скорости;  $K_a^0$  — термодинамическая константа кислотной диссоциации RNH<sup>+</sup> (поскольку в работах<sup>72, 73</sup> была получена величина  $K_a$  при сравнительно низкой ионной силе раствора, в приведенных ниже расчетах принималось, что  $K_a^0 \cong K_a$ );  $f_{\text{RNH}^+}$  — коэффициент активности RNH<sup>+</sup>;  $k_{\text{экс}} = \text{const}$  при  $\text{pH} = \text{const}$ ;  $C_{\text{эф}}$  — 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  $C_{\text{эф}}$ , уравнение (11) при  $\text{pH} = \text{const}$  принимает вид:

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

Применимость уравнения псевдопервого порядка (уравнения (11) или (12)) для описания кинетики гидролиза аминоалкиловых эфиров подтверждена в ряде работ<sup>88, 89, 99, 102</sup>. В то же время не всегда принималось во внимание<sup>97</sup>, 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 ( $k_{\text{экс}}$ ).

Вклад реакций (I) — (III) (схема (10)) зависит от pH среды, в которой протекает гидролиз эфира, и это определяет характерный вид кривых зависимости  $\lg k_{\text{экс}}$  от pH, полученных в работах<sup>90, 98, 99</sup> 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  $pH \gg pK_a^0$  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  $pK_a$ , 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<sup>88, 99</sup> (уравнение (11)). В соответствии с опытными данными и теорией<sup>99</sup> (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  $pK_a^0$ . При  $pH \ll pK_a^0$  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 практически полного превращения  $RN$  в  $RNH^+$ . Для аминоэфиров с низкой величиной  $pK_a^0$  не удалось экспериментально наблюдать нижний крутой участок (рис. 5).

При решении проблемы раздельно-го определения констант скорости кинетически неразличимых стадий (II) и (III) в работе<sup>88</sup> на основе сопоставления с кинетикой гидролиза 2-диалкиламиноэтилбромидов показано, что влиянием стадии (II) можно пренебречь. Также качественно на основании сопоставления скоростей гидролиза ацетилхолина, этилацетата и диэтиламиноэтилацетата в нейтральном и щелочном растворах в работе<sup>39</sup> 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 работе<sup>99</sup>. Таким образом, в общем случае процесс гидролиза аминоэфиров описывается реакциями (I) и (III) (схема (10)), и уравнение (11) можно записать в виде:

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

Применимость уравнения (13) была также подтверждена<sup>99</sup> путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных кинетических кривых (см. рис. 5).

Константы скорости второго порядка, вычисленные по уравнению (13) для аминоклилметакрилатов<sup>89, 100</sup>, и наиболее надежные данные<sup>87-89, 92, 101, 102, 115</sup> для других аминоклиловых эфиров приведены в табл. 3—5.

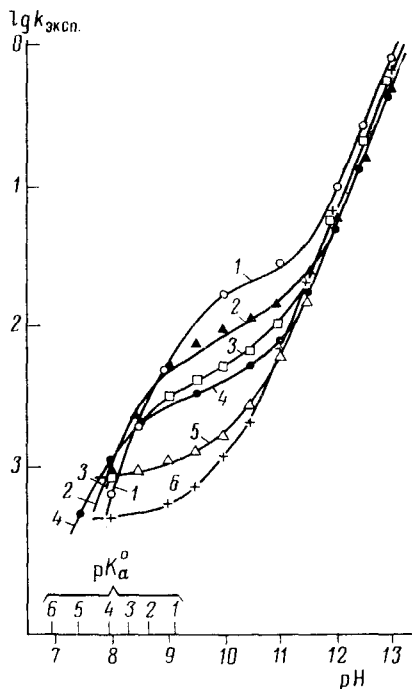


Рис. 5. Зависимость экспериментальной константы скорости гидролиза от  $pH$ <sup>99</sup>. Кривые — экспериментальные данные, точки — расчет (уравнение (13), табл. 3). 1 —  $M-OCH_2CH_2NHC \cdot (CH_3)_3$ ; 2 —  $M-OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ ; 3 —  $M-OCH_2CH_2N(CH_3)C_4H_9$ ; 4 —  $M-OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ ; 5 —  $M-OCH_2 \cdot CH_2N(CH_3)CH=CH_2$ ; 6 —  $M-OCH_2CH_2N(CH_2-CH=CH_2)_2$

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости щелочного гидролиза аминокэфиров общей формулы  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{R}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; ионная сила 0,5; полярографический метод<sup>98, 100</sup>)

R	$\text{pK}_a$	$k'_{\text{OH}^-}$ , л/моль·мин	$k''_{\text{OH}^-}$ , л/моль·мин
$\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	9,12	$4,5 \pm 0,5$	$435 \pm 40$
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	8,66	$3,1 \pm 0,6^*$	$550 \pm 90^{**}$
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$	8,28	$3,4 \pm 0,3$	$670 \pm 50$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7,94	$2,5 \pm 0,1$	$990 \pm 40$
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	7,39	$3,4 \pm 0,2$	$1280 \pm 90$
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	6,93	$3,9 \pm 0,2$	$1450 \pm 100$
H		$2,1 \pm 0,0$	—
$^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$		$35,9 \pm 0,3$	—

\*  $E_{\text{акт.}}(k'_{\text{OH}^-}) = 12,1 \pm 0,4$ ;  $\lg A' = 7,6 \pm 0,5$  ( $E_{\text{акт.}}$  — 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 аминокэфиров общей формулы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}(\text{R})(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_2$  ( $60^\circ\text{C}$ ; 30 вес. % водный этиловый спирт; ионная сила 0,1; спектрофотометрический метод<sup>101, 102</sup>)

n	R	R'	$\text{pK}_a$	$k'_{\text{OH}^-}$ , л/моль·мин	$E_{\text{акт.}}$ , ккал/моль	$\lg A'$	$k''_{\text{OH}^-}$ , л/моль·мин	$E_{\text{акт.}}$ , ккал/моль	$\lg A''$
1	H	$\text{CH}_3$	7,24	$6,75 \pm 0,09$	$12,6 \pm 1,1$	7,3	$9\,000 \pm 1200$	$11 \pm 1$	9,4
1	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	7,73	$7,9 \pm 0,2$	$12,5 \pm 2,0$	7,3	$5\,900 \pm 480$	$14 \pm 1$	11,1
2	H	$\text{CH}_3$	7,67	$7,6 \pm 0,5$	$10,7 \pm 0,3$	6,1	$2\,100 \pm 120$	$11 \pm 1$	8,7
2	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	8,41	$6,7 \pm 0,5$	$11,6 \pm 0,3$	6,6	$780 \pm 120$	$14 \pm 1$	10,2
1	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	6,30	$1,84 \pm 0,06$	$11,5 \pm 0,2$	6,0	$76\,000 \pm 8400$	$17 \pm 3$	14,2
1	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	7,00	$1,52 \pm 0,03$	$9 \pm 1$	4,3	$26\,400 \pm 1800$	$10 \pm 2$	9,5
2	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	7,32	$1,15 \pm 0,02$	$9,4 \pm 0,2$	4,4	$2\,580 \pm 120$	$16 \pm 2$	12,1
2	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	8,07	$0,86 \pm 0,06$	$6,2 \pm 2,0$	2,2	$469 \pm 42$	$7 \pm 1$	5,4
3	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	8,00	$0,82 \pm 0,02$	$7,0 \pm 1,5$	2,7	$2\,210 \pm 240$	$13 \pm 1$	10,0
—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$			$3,68 \pm 0,06$					

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости щелочного гидролиза аминокэфиров общей формулы  $\text{RCOO}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}')_2$  ( $25^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ; pH-статический метод)

n	R	R'	$k'_{\text{OH}^-}$ , л/моль·мин	$k''_{\text{OH}^-}$ , л/моль·мин	Ионная сила	Ссылки на литературу
2	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	6,0	2 560	0,07	88
3	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	8,4	350	0,07	88
2	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	2,5	1 580*	—	87
2	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	31 000**	0,006	89
2	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	—	14 400	0,1	92
—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}\equiv\text{CCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		7,46***	167	—	115

\* Спектрофотометрический метод.

\*\*  $60^\circ\text{C}$ .

\*\*\* Водный этанол.

Необходимо отметить, что при исследовании кинетики гидролиза аминоклифов в буферных системах иногда, по-видимому, возможен общий основной 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<sup>98, 107, 116, 117</sup>, так и в случае эфиров с третичной аминогруппой<sup>94, 107</sup> 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<sup>71, 90, 94, 118, 119</sup>.

## 2. Гидролиз аминоклиловых эфиров в непротонированной форме. Влияние структуры эфира

Введение в молекулу этилметакрилата аминоклифы приводит к некоторому ускорению гидролиза эфира (табл. 3). Такое ускорение по сравнению с аналогами, не содержащими  $\text{NR}_2$ -группы в спиртовом остатке, наблюдалось также для эфиров азобензолкарбоновых кислот<sup>120</sup>, гликолевой<sup>96</sup>, уксусной<sup>88, 89, 96</sup> и бензойной<sup>87, 93, 101</sup> кислот. Однако влияние аминоклифы на реакционную способность эфиров невелико и не может быть объяснено предполагаемой<sup>93, 98, 105</sup> активацией карбонильной связи вследствие внутримолекулярного взаимодействия  $\beta$ -азотного атома с карбонильным углеродом  $\text{N}:\rightarrow\text{C}=\text{O}$ . Был сделан вывод<sup>88, 89, 99—101, 103, 121</sup> 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  $\lg k_{\text{OH}^-}$  от  $\sigma_{\text{R}}^*$  для метакрилатов с различными алкокси-радикалами аминоклиловый эфир в непротонированной форме ведет себя как обычный алкиловый эфир в соответствии с величиной его  $\sigma_{\text{R}}^*$ <sup>100</sup>; 2) изменение основности аминоклифы не влияет существенно на скорость гидролиза непротонированной формы аминоклифов, о чем говорит отсутствие<sup>99, 101</sup> заметного влияния природы заместителей при азоте в алкокси-группе (табл. 3, 4); 3) влияние основности карбонильной группы на реакционную способность непротонированных форм аминоклифов с переменной кислотной частью и этиловых эфиров замещенных бензойных кислот приблизительно одинаково<sup>103</sup>; 4) результаты изучения ИК-спектров показали<sup>121</sup>, что значения частоты и интенсивности полосы колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  аминоклифов и их аналогов, не содержащих аминоклифу в алкокси-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 аминоклифой в алкильной цепи в отличие от эфиров первичных аминоклилкарбинолов в работе<sup>101</sup> отмечено заметное изменение энергии активации с изменением числа метиленовых звеньев и природы заместителя при азоте. Эти данные можно объяснить<sup>101</sup> нуклеофильным катализом аминоклифой, т. е. прямым взаимодействием аминоклифы и сложноклифной групп. Однако, поскольку спектрального доказательства такого взаимодействия не было обнаружено, авторы<sup>101</sup> 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 отмечено<sup>101</sup> 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  $\text{CH}_2$ -группу в спиртовой части эфира<sup>88, 96, 101</sup>, что объяснено пространственными препятствиями<sup>96</sup>.

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

Протонирование аминогруппы, как было показано на примерах эфиров различных кислот<sup>87-89, 99, 102, 115</sup>, вызывает увеличение реакционной способности эфиров на два-три порядка по сравнению с исходными не-протонированными эфирами и их аналогами, не содержащими  $\text{NR}_2$ -группу в алкоксиле (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  $\text{N}^+$  с  $\text{C}=\text{O}$ -группой); в) эффекта внутримолекулярной водородной связи ( $^+\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) (ВВС).

Разделить эти эффекты и количественно оценить их вклад в общее ускорение процесса гидролиза можно с помощью корреляционного анализа<sup>123</sup>, используя принципы, изложенные в<sup>124</sup> и принимая при этом, что каждый из перечисленных эффектов не зависит от строения ацильного остатка. В этом случае вычисленный по данным<sup>100</sup> 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  $\sigma^*$  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 ВВС. Приблизительно такой же порядок влияния индукционного эффекта и других факторов получен расчетным путем в<sup>88, 100, 102</sup>.

Предположение о внутримолекулярном взаимодействии карбонильной и протонированной аминной групп через водородную связь, впервые высказанное в работе<sup>93</sup>, использовали многие авторы<sup>87, 88, 124—126</sup> для объяснения ускорения гидролиза протонированных форм аминоэфира. Однако убедительные доказательства такого взаимодействия были получены лишь при исследовании структурных влияний на реакционную способность аминоэфиров<sup>88, 89, 99, 100, 102, 115, 127</sup>.

Следующие закономерности влияния структуры подтверждают это предположение: 1) Наблюдался<sup>88, 99, 102</sup> 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 ВВС 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 работе<sup>99</sup>. По той же причине, как полагают авторы<sup>102</sup>, введение в молекулу эфира аминоэтанола (в отличие от аминопропанолов) фенильного остатка ( $-I$ )-эффект в  $\alpha$ -положение алкоксильного радикала приводит к ускорению реакции, в то время как индукционное влияние группы  $\text{C}_6\text{H}_5$  на карбонильный углерод должно проявляться одинаково независимо от длины цепи между карбоксилем и аминогруппой, 2) Удлинение цепи

между азотом и сложноэфирной группой на одну  $\text{CH}_2$ -группу уменьшает  $k_{\text{OH}^-}$  в 4—8 раз, в то время как за счет индукционного эффекта можно было бы ожидать уменьшения  $k_{\text{OH}^-}$  в 7—15 раз<sup>102</sup>. 3) Эффект пространственного сближения аммониевой и сложноэфирной групп, полученный в<sup>127</sup> при сравнении скоростей гидролиза эфиров этиленового и ацетиленового ряда

$$\Delta \lg k_{\text{OH}^-} = \lg k_{\text{OH}^-(\text{NHR}'\text{R}'')} - \lg k_{\text{OH}^-(\text{N}(\text{CH}_3)_2)}$$

является определяющим в повышенной реакционной способности протонированных форм аминоклифов. 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 найденная<sup>100</sup> корреляция между  $\Delta \lg k_{\text{OH}^-}$  ( $\Delta \lg k_{\text{OH}^-(\text{NHR}'\text{R}'')} = \lg k_{\text{OH}^-(\text{NHR}'\text{R}'')} - \lg k_{\text{OH}^-(\text{N}(\text{CH}_3)_2)}$ ) и суммой констант Тафта ( $\Sigma \sigma_{\text{R}_i}$ ) заместителей при азоте. На основании близких величин  $\rho^*$  в зависимостях  $\lg k_{\text{OH}^-}$  от  $\sigma_{\text{R}}^*$  (для эфиров с переменным алкокси-радикалом) и  $\Delta \lg k_{\text{OH}^-}$  от  $\Sigma \sigma_{\text{R}}^*$  сделан вывод<sup>100</sup>, что эффективность передачи влияния по цепи углеродных атомов и через ВВС приблизительно одинакова.

Таким образом, доминирующим в процессе ускорения гидролиза протонированного аминоклифа 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<sup>88, 128</sup>, изменением электронной плотности на карбонильном атоме углерода. Исследование параметров активации (энергии активации и предэкспоненты), проведенное в работах<sup>71, 102</sup>, показало, что ускорение реакции протонированного аминоклифа 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  $\text{N}^+\text{H}$  к  $\text{O}^-$  (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 аминоклифа<sup>102</sup> согласуются данные<sup>103</sup> по исследованию ИК-спектров полосы колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  аминоклифов, характеризующее исходное состояние сложноэфирной группы, а также результаты изучения взаимодействия  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  с помощью ПМР<sup>129</sup>. 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 аминоклифа (попытки прямого определения силы водородной связи, предпринятые ранее<sup>130</sup>, были безуспешны).

#### 4. Кинетика гидролиза аминоклилового эфира в двухфазной водно-органической эмульсии

Изучение кинетики химических реакций в многофазных системах представляет большой теоретический и практический интерес<sup>131—133</sup>. Теоретические и экспериментальные основы применения полярографического метода для исследования кинетики химических реакций в двух-



фазной эмульсионной системе (вода — бензол) были впервые рассмотрены в работе <sup>134</sup>, в том числе и при изучении кинетики гидролиза аминокэфиров в такой системе <sup>135</sup>. Подобная система позволяет в известной мере смоделировать условия эмульсионной полимеризации <sup>134</sup>, 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 системах <sup>134</sup>.

Полярографическое исследование кинетики гидролиза аминокэфиров в двухфазной водно-органической эмульсии проведено в работе <sup>135</sup>. В той же работе <sup>135</sup> также полярографически получены данные по равновесному распределению аминокэфира между водной и бензольной фазами, необходимые для теоретической интерпретации кинетических измерений, а также для разработки полярографической методики анализа аминокэфира (см. ниже).

Показано <sup>135</sup>, что в общем случае распределение аминокэфира между водной и бензольной фазами осложняется диссоциацией протонированного аминокэфира в водной фазе, и, независимо от pH водной фазы, распределению в водно-бензольной эмульсии подвергается практически только непротонированная форма аминокэфира. 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

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

где  $(K_c)_A$  — отношение равновесных концентраций непротонированной формы аминокэфира в водной и бензольной фазах. Уравнение (14) получено с учетом равновесия между протонированным и непротонированным аминокэфиром; концентрация последнего выражена через константу кислотности аминокэфира и найденную общую концентрацию его в водной фазе  $(C_{эф}^0)_{H_2O}$ . 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 метод <sup>135</sup>

$(K_c)_A$	$k_1^{эм}, \text{ мин}^{-1}$ (эксперимент)	$k_1^{эм}, \text{ мин}^{-1}$ (расчет)	$k_1^{H_2O}, \text{ мин}^{-1}$
$210 \pm 1,6$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

Щелочной гидролиз аминокэфиров в эмульсии при постоянном pH является псевдомолекулярным процессом и описывается уравнением первого порядка по отношению к аминокэфиру <sup>135</sup>.

На основе работы <sup>133</sup> было получено <sup>134</sup> 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 <sup>134, 135</sup>. Рассматриваемое уравнение для псевдомолекулярной реакции щелочного гидролиза аминокэфира в эмуль-

сии (учитывая, что реакция протекает практически только в водной фазе и концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в бензольной фазе незначительна) имеет вид<sup>135</sup>:

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

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.

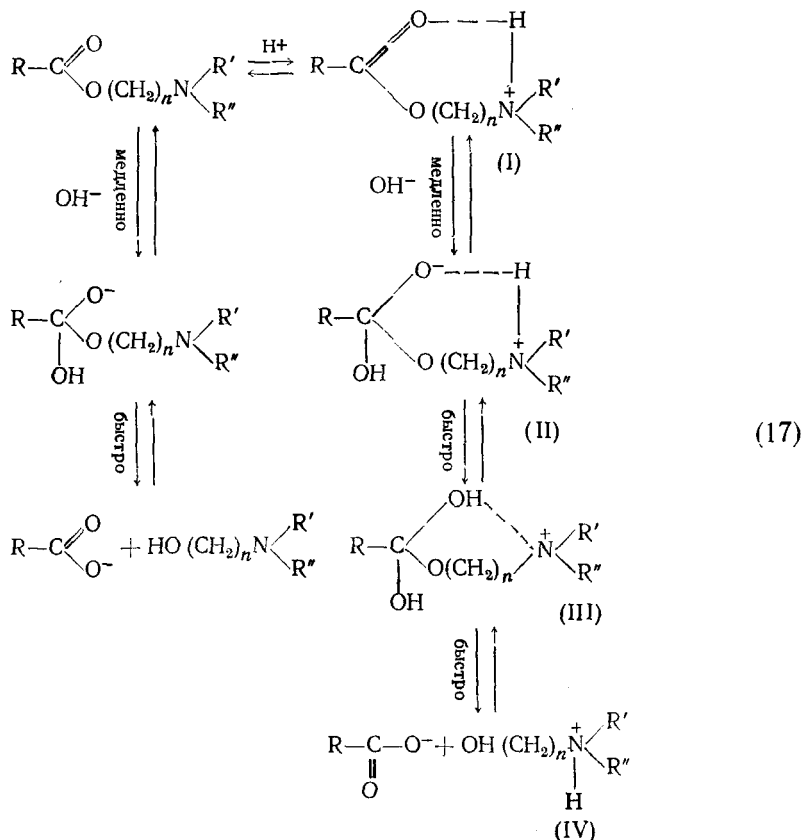
Резкое уменьшение эффективной константы скорости в эмульсии ( $k_1^{\text{эм}}$ )

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

по сравнению с водной средой (табл. 6) объяснено перераспределением реагентов между фазами: аминокетил 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 аминокетила в водно-бензольной эмульсии.

### 5. Механизм гидролиза

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



#### IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

##### 1. Кинетические закономерности процесса

В ряду ацильных производных аминоканолов, аминифенолов и других соединений, содержащих в молекуле как окси-радикал, так и первичные или некоторые вторичные аминогруппы, О—N-миграция ацила — явление широко известное<sup>95, 105, 137—144</sup>, однако большая часть работ по ее изучению имеет качественный или полуколичественный 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<sup>95, 105, 139—144</sup>. Был установлен внутримолекулярный характер процесса, показана зависимость скорости реакции от рН среды, выдвинута гипотеза об образовании в ходе процесса промежуточного соединения типа оксиоксазолидина.

Кинетическим исследованиям реакции посвящено ограниченное число работ<sup>52, 126, 145—147</sup>. Методом рН-статирирования в области рН от 7,0 до 9,7 исследована кинетика О—N-изомеризации О-ацетилэтанолamina в N-ацетилэтанолamine<sup>126</sup>. Эту же реакцию с применением спектрофотометрической методики изучали в буферной системе при рН 7,9; 8,2 и 8,5<sup>146</sup>.

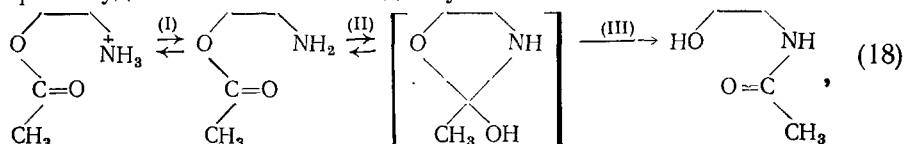
Подробное кинетическое исследование реакции О—N-миграции ацила ряда аминоканилметакрилатов в области рН 8,0—10,5 с применением полярографического метода было проведено в<sup>52, 147</sup>. Этот метод оказался наиболее перспективным в случае, когда аминоканфиры способны восстанавливаться на ртутном капельном электроде (как и при изучении гидролиза) (см. главы I, III). Наблюдение за ходом процесса в буферном растворе, в котором исследуемые аминоканфиры дают полярографические волны восстановления, велось непосредственно по изменению во времени предельного тока, прямо пропорционального концентрации аминоканфира (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 рН 4,75+5% формальдегида<sup>148—152</sup>; в нем наблюдалась волна восстановления как исходного аминоканфира, так и продукта гидролиза — соответствующего аминоканфира<sup>52, 147</sup>. Сравнение результатов полярографического исследования в присутствии и в отсутствие формальдегида в растворе позволило сделать вывод<sup>52, 147</sup> о крайне незначительном влиянии гидролиза на кинетику изомеризации. К такому же выводу в отношении 2-аминоэтилацетата на основании рН-статистических данных пришли в<sup>126</sup>.

В работах<sup>52, 126, 146, 147</sup> отмечается, что в протонированной форме аминоканфира миграция ацила не осуществляется, поскольку мало вероятна нуклеофильная атака протонированной аминогруппы на карбонильный углерод, несущий частичный положительный заряд. Реакция подвержена катализу как ионами гидроксидов<sup>52, 126, 146, 147</sup>, так и общему основному катализу<sup>146, 147</sup>.

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

Зависимости  $\lg(k_{\text{эксп}}/p)$  от рН приведены на рис. 6. В<sup>153</sup> на основании экспериментальных данных из работы<sup>126</sup> было показано, что аналогичный вид имеет указанная зависимость для изомеризации 2-аминоэтилацетата. Сложный характер зависимости скорости перегруппировки от рН не удалось объяснить выдвинутым в<sup>126</sup> механизмом:



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

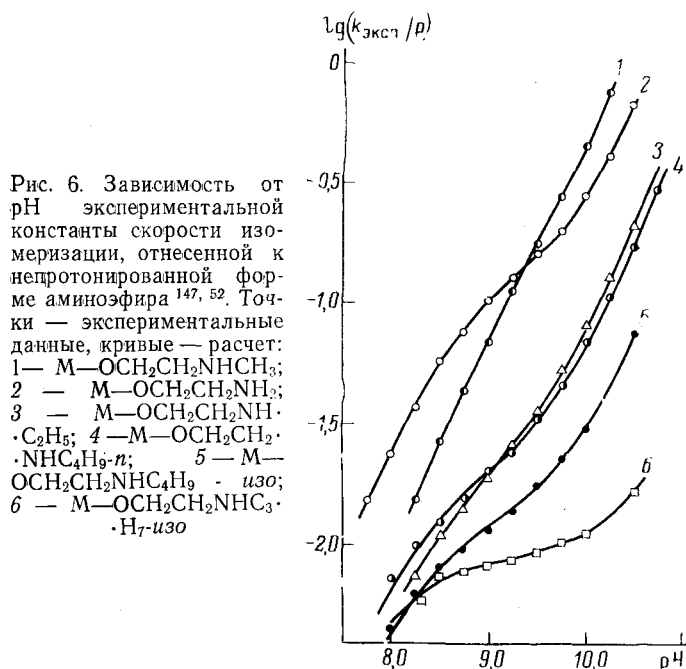


Рис. 6. Зависимость от рН экспериментальной константы скорости изомеризации, отнесенной к непротонированной форме аминокислоты<sup>147, 52</sup>. Точки — экспериментальные данные, кривые — расчет: 1 —  $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ ; 2 —  $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; 3 —  $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ; 4 —  $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_4\text{H}_9\text{-}n$ ; 5 —  $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9\text{-изо}$ ; 6 —  $\text{M—OCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{-изо}$ .

Наиболее вероятный механизм для объяснения О—N-миграции ацила<sup>52, 147, 153</sup>, аналогичный механизму аминолиза эфиров<sup>153–155</sup>, описывается схемой<sup>52, 147</sup>:

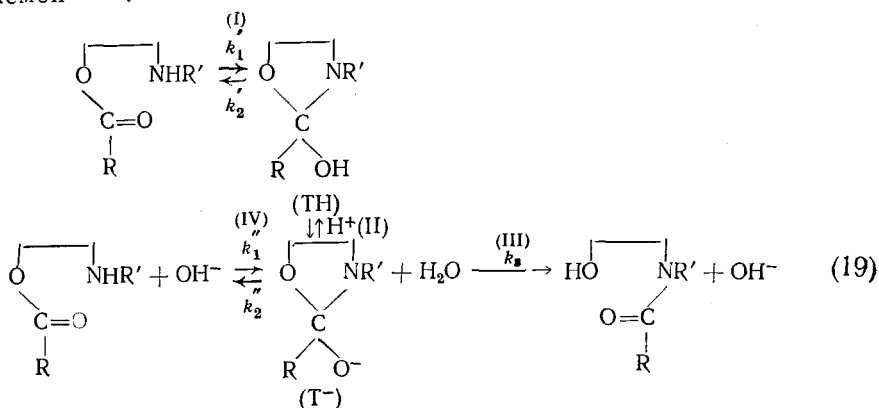


Схема (19) была принята<sup>153</sup> на основании исследований по гидролизу иминоэфиров<sup>156</sup>. Гидролиз иминоэфиров и аминолиз эфиров сопровождается образованием и расщеплением одних и тех же типов промежуточных соединений.

В схеме (19) в отличие от работ<sup>126, 146</sup> учитываются две формы промежуточного продукта — недиссоциированная (ТН) и анион (Т<sup>-</sup>). Недиссоциированная форма, как показано в<sup>153</sup>, непосредственно в амид не превращается. На основании метода стационарных состояний по отношению к ([ТН]+[Т<sup>-</sup>]) применительно к полярографическому методу было получено следующее кинетическое уравнение<sup>52, 147</sup>:

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

где  $K_1$  — константа кислотной диссоциации ТН; концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{CH}_2\text{COO}^-$  универсальной буферной смеси<sup>147</sup>. Эти слагаемые при рН 8—10,5 практически не зависят от рН, поскольку концентрации указанных ионов в данном интервале значений рН меняются незначительно; поэтому константу скорости  $k'_1$  можно условно назвать константой скорости некатализируемой стадии. Каталитическим эффектом аниона борной кислоты, как показано в<sup>52, 147</sup>, 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 аминоксилметакрилатов<sup>147</sup>

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

где  $K_w$  — ионное произведение воды. В соответствии с экспериментом<sup>52, 147</sup> и теорией  $k_{\text{эксп}} = \text{const}$  при рН = 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:

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

$$k''_1 = \frac{ab}{ac - b}. \quad (27)$$

Из уравнений (22)—(27) и экспериментальных данных (см. рис. 6) с помощью ЭВМ были рассчитаны <sup>147</sup> кинетические параметры реакции О—N-перегруппировки ацила для аминокетилметакрилатов, в том числе константы скорости  $k_1'$  и  $k_1''$  (табл. 7). Решение уравнения типа (20)

ТАБЛИЦА 7

Кинетические параметры реакции О—N-миграции ацилрадикала для аминокетилметакрилатов <sup>147</sup>  $M = CH_2 = C(CH_3)C(=O)$

Эфир	$a \cdot 10^{-3}$	$b \cdot 10^{-7}$	$c \cdot 10^{-5}$	$k_1' \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$k_1'', \text{А/моль} \cdot \text{мин}$	$pK_a^*$
$M-OCH_2CH_2NH_2$	$22,5 \pm 0,5$	$23,6 \pm 2,10$	$1,74 \pm 0,09$	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
$M-OCH_2CH_2NHC_2H_5=CH_2$	$2,56 \pm 0,11$	$2,41 \pm 0,17$	$1,31 \pm 0,11$	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
$M-OCH_2CH_2NHC_3H_7-изо$	$8,33 \pm 0,21$	$1,83 \pm 0,07$	$9,38 \pm 0,27$	0,91	20	9,13

\* Значения  $K_a$  взяты из работы<sup>78</sup>.

в работе <sup>133</sup> дало для аминокетилацетата значения  $k_1' = 0,13 \text{ мин}^{-1}$ ;  $k_1'' = 1,08 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ .

Как показано в <sup>147</sup> (рис. 6) и в <sup>153</sup>, расчетные кривые зависимости  $\lg(k_{\text{эксп}}/p)$  от рН хорошо согласуются с опытными. Эти кривые аналогично кинетическим кривым при гидролизе аминокетилэфиров 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)<sup>52, 147</sup> с учетом различного влияния на процесс в зависимости от рН, некатализируемой (I) и параллельной ей катализируемой  $OH^-$ -ионами стадии (IV), а также с учетом изменения в зависимости от рН лимитирующей скорости реакции стадии.

## 2. Скорость изомеризации и влияние структуры аминокетилэфира

По результатам, полученным в <sup>147</sup>, был проведен анализ влияния структуры аминокетилметакрилатов 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 аминокетилгруппы. Этого нельзя объяснить представлением о замедленной стадии отрыва протона от аминокетилгруппы на основе индукционных эффектов по Тафту<sup>157</sup>, поскольку значительно выпадает из корреляции соединение с аллильным заместителем, и, кроме того, коэффициент  $\rho^*$  получается нереально большим.

Подобное поведение указанных соединений, как и в случае других реакций аминов с электрофилами<sup>158-160</sup>, можно объяснить влиянием стерических эффектов. Ранее отмечалось<sup>144</sup>, что стерический фактор может оказывать решающее влияние на скорость О—N-миграции ацила, а аминокетилметакрилаты с трет-алкильным радикалом у атома азота вторичной аминокетилгруппы либо содержащие первичную аминокетилгруппу, расположенную у третичного углеродного атома, вообще не вступают в реакцию изомеризации<sup>161, 162</sup>. Стерическим эффектом в совокупности с уменьшением нуклеофильной способности атома азота вторичной

ариламиногруппы можно объяснить способность к существованию без О—N-изомеризации ариламиноалкилметакрилатов и акрилатов<sup>164</sup>.

Хорошую корреляцию (табл. 8) относительно  $k_1''$  показало<sup>52, 147</sup> применение уравнения (28), учитывающего не только стерические<sup>185, 166</sup>

ТАБЛИЦА 8

Параметры корреляции по уравнению (28)<sup>147</sup>

Стерическая постоянная	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	$\gamma$	$r$	$S$
$E_s^c$	$3,63 \pm 0,06$	$-2,10 \pm 0,22$	$1,75 \pm 0,09$	$0,144 \pm 0,011$	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 Тафту<sup>157</sup>, 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  $E_s^o$ ; с  $E_s$  корреляция значительно ухудшалась.

Удовлетворительная корреляция получается<sup>147</sup> также при использовании уравнения Свена — Скотта<sup>165</sup>:

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

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

Величины нуклеофильностей для уравнения (29) были взяты из работы<sup>166</sup> 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-аминоэтилметакрилате<sup>147</sup>, благодаря эффекту сопряжения значительно меньше скорости аналогичной реакции для 2-аминоэтилацетата<sup>126, 153</sup>.

## V. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Способность аминоэфиров  $\alpha, \beta$ -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<sup>68, 69</sup> предложен полярографический метод определения номерных аминоалкилакрилатов и метакрилатов в присутствии их полимеров и сополимеров с N-винилкарбазолом; в качестве фонового электролита использовали 0,05 М  $(C_2H_5)_4NI$  в диметилформамиде.

Показана<sup>68</sup> также возможность полярографического определения диэтиламиноэтилметакрилата в смеси с акрилонитрилом с использованием в качестве фона 0,025 М  $(C_2H_5)_4NI$  в метаноле. Метод определения диэтиламиноэтилметакрилата, оставшегося в мономерной форме в латексе, описан в работе<sup>65</sup>; 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 путем<sup>65</sup>.

В отличие от неводных растворов солей тетраалкиламмония в работе<sup>65</sup> 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

1. Ф. Н. Боднарчук, В. Н. Бугров, В. А. Громова, С. В. Земит, Е. П. Копылов, М. А. Коршунов, А. М. Кутыин, 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.
2. 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.
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.
4. В. И. Колесник, Г. А. Блох, М. А. Коршунов, В. Т. Стратиевский, Республ. научно-технич. конф. по проблемам химии и технологии процессов вулканизации каучуков, тезисы доклада, Днепропетровск, 1970, стр. 70.
5. В. И. Колесник, Г. А. Блох, М. А. Коршунов, Всесоюз. научно-техн. конф. Новые материалы и процессы в резиновой промышленности, вып. 1, Тезисы докл., Днепропетровск, 1973, стр. 65.
6. А. А. Донцов, А. А. Канаузова, М. А. Коршунов, Ф. Н. Боднарчук, Б. А. Догадкин, Авт. свид. СССР, № 331076 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 9, стр. 72.
7. А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Б. А. Догадкин, Тр. МИТХТ, т. 3, вып. 1, М., 1972, стр. 62.
8. А. А. Канаузова, Кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1972.
9. Л. А. Новикова, Кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1969.
10. 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.
11. 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.
12. И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, М. А. Коршунов, Пластич. массы, 1968, № 4, 17.
13. И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, М. А. Коршунов, Высокомолек. соед., 11Б, 217 (1969).
14. И. М. Альшиц, Н. М. Град, Н. Г. Козырева, М. А. Коршунов, Лакокрасочные материалы и их примен., 1969, № 5, 43.
15. И. М. Альшиц, М. И. Гельфман, Н. М. Град, Н. Г. Козырева, М. А. Коршунов, Пласт. массы, 1971, № 2, 11.
16. И. М. Альшиц, М. И. Гельфман, Н. М. Град, Н. М. Карпинская, В. В. Разумовский, Там же, 1971, № 8, 16.
17. З. И. Запруднова, Е. П. Вавилова, Там же, 1972, № 4, 73.
18. И. М. Альшиц, Н. М. Град, Там же, 1972, № 3, 59.
19. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, М. А. Коршунов, Н. И. Скрипченко, С. Е. Васюков, Ф. Н. Боднарчук, Авт. свид. СССР, № 204569 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 22, 90.
20. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, Н. Г. Страховская, Высокомолек. соед., 13А, 2139 (1971).
21. Г. С. Колесников, И. И. Троицкий, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, Т. М. Рыбалко, Пластич. массы, 1971, № 8, 61.
22. A. Turner, Jr., S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 23, 533 (1957).
23. Ф. В. Мамедов, Докт. диссерт., Азербайдж. ин-т нефти и химии, Баку, 1972.
24. А. М. Шахмалиев, Ф. В. Мамедов, А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 13А, 16 (1971).
25. 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. соедин., 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 физиологически активным синтетич. полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров, Тезисы докладов, изд-во «Зинатне», Рига, 1971, стр. 76.
39. И. П. Федорова, Е. Ф. Вовкотруб, М. А. Коршунов, В. П. Паламар, В. Я. Починюк, В. Н. Старенькая, В. Г. Сыромятников, Там же, стр. 26.
40. М. В. Соловский, Е. Ф. Панарин, Т. М. Вершинина, Там же, стр. 9.
41. И. П. Федорова, Н. Ф. Шнилевая, Н. Ф. Вархолова, М. А. Коршунов, В. А. Паламар, В. Н. Старенькая, 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 госуд. 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. Швеиц, 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. Кулагина, Б. Л. Гафуров, Ф. Х. Ходжаева, Сб. Синтез новых мономеров, изд-во «ФАН» УзССР, 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. технологии АН УзССР, 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, Полярография 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. Миркин, 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. Иофа, 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. Тондэр, 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. P. 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. Аскарлов, Сб. Синтез высокомолекулярных соединений, «Фан», Ташкент, 1972, стр. 26.
87. A. Agren, U. Hedsten, B. Jonsson, Acta Chem. Scand., 14, 197 (1960).
88. B. Hansen, Acta Chem. Scand., 16, 1972 (1962).
89. I. A. Zaslavsky, E. Fischer, J. Phys. Chem., 67, 959 (1963).
90. T. Higuchi, A. Haviga, L. W. Busse, J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 39, 405 (1950).
91. B. Karlen, A. Agren, 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. Кундрюкова, С. В. Куропий, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Там же, 7, 1050 (1970).
102. Л. А. Кундрюкова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 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 биорганических реакций, «Мир», М., 1970, стр. 150.
106. Л. А. Кундрюкова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 6, 701 (1970).
107. T. Suzuki, 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. Bohlman, 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. Коппель, М. М. Карелсон, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 10, 497 (1973).
123. В. А. Пальм, Т. О. Пюсса, 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. Тюрин, 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, V. 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