

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НУКЛЕОФИЛЬНОМ ПРИСОЕДИНЕНИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ К КИСЛОТАМ АКРИЛОВОГО РЯДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О.А. Казанцев^{1,2}, Д.С. Барута¹, К.К. Ширшин², Д.М. Каморин²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

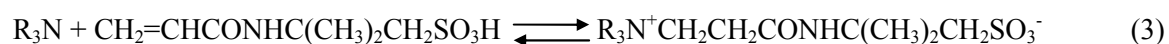
² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева,
г. Нижний Новгород

Определен вид зависимостей начальных скоростей и равновесных конверсий в реакциях нуклеофильного присоединения циклических третичных аминов (1,4-диазацикло-[2,2,2]октана, пиридина, N-метилпиперидина) к кислотам акрилового ряда (акриловой кислоте, N-акрилоиламиноуксусной кислоте, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоте) в водных растворах от исходных концентраций реагентов при их постоянном соотношении. Различный характер таких зависимостей связан с особенностями ассоциации исходных реагентов и образующихся продуктов.

Ключевые слова: пиридин, N-метилпиперидин, 1,4-диазацикло-[2,2,2]октан, нуклеофильное присоединение, акриловая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, N-акрилоиламиноуксусная кислота, бетаины, вода, кинетика, концентрационные эффекты.

Введение

Синтетические бетаины различного строения применяются в качестве компонентов многих косметических и фармацевтических препаратов [1, 2]. Реакции нуклеофильного присоединения третичных аминов к кислотам акрилового ряда (реакции (1)–(3)) являются удобным одностадийным методом синтеза карбокси- и сульфобетаинов [3, 4].



Известно [4, 5], что скорость присоединения аминов к электрофильно активированным С=C-связям возрастает при повышении нуклеофильности амина и стерической доступности его реакционного центра. Поэтому для третичных аминов, содержащих стерически доступные атомы азота, реакции (1)–(3) протекают в мягких условиях в водной среде с селективностью, близкой к 100 % [3, 6, 7]. В частности, в указанных работах в качестве нуклеофильных реагентов использованы гетероциклические соединения – пиридин (Пир, рКа 5.23), N-метилпиперидин (МП, рКа 10,08), 1,4-диазацикло-[2,2,2]октан (ДАБЦО, рКа 8,8). ДАБЦО содержит две равноценные аминогруппы, но при эквимольных соотношениях с кислотами акрилового ряда в водных растворах образует монобетаины, поскольку после моноприсоединения активность второй аминогруппы резко снижается [7].

В последние годы при исследовании реакций нуклеофильного присоединения или замещения третичных аминов различного строения в водных растворах были выявлены необычные концентрационные эффекты [8–10]. Они заключаются в резком ускорении или торможении реакций, повышении или понижении равновесных конверсий в определенных интервалах исходных концентраций реагентов (при неизменном их соотношении), причем отдаленные от реакционного центра изменения в строении аминов могут значительно влиять на границы этих интервалов и степень выраженности эффектов. В указанных работах выдвинуто предположение о связи этих эффектов с «благоприятной» или «неблагоприятной» для протекания реакций структурой ассо-

циатов, образующихся в растворах с различными концентрациями исходных реагентов и получаемых продуктов.

Целью данной работы было изучение особенностей кинетических концентрационных эффектов в реакциях нуклеофильного присоединения Пир, МП, ДАБЦО к кислотам акрилового ряда (АК, АУК, АМПСК) в водных растворах. Выбор аминов был обусловлен тем, что они, обладая высокой активностью в исследуемых реакциях, являются представителями разных типов гетероциклических третичных аминов (рис. 1) и существенно отличаются по константам основности, что позволяло обобщить найденные закономерности.

Кинетические закономерности реакции (1) в разбавленных водных растворах были изучены в работе [11] на примере пары Пир–АК. Из-за реакции нейтрализации амины и карбоновые кислоты при совместном присутствии в водных растворах находятся в разных равновесных формах – в виде исходных молекул, контактных и сольватно разделённых ионных пар, диссоциированных ионов. Равновесия между этими формами зависят от исходных концентраций реагентов, ионной силы растворов и других факторов. При связывании молекул реагентов в соли происходит резкое снижение активности ненасыщенной кислоты и потеря нуклеофильных свойств аминогруппой, которая не содержит свободной пары электронов в аммониевой форме [5]. Кроме того, в воде разными маршрутами может происходить завершающий нуклеофильное присоединение перенос протона в переходном состоянии. В результате адекватное кинетическое уравнение должно включать несколько разных констант скорости, причем вычисленный для одних условий набор значений констант «не работает» при других условиях (например, при повышении концентрации реагентов от 0,05 М до 1,0 М). Поэтому в данной работе в качестве критерия влияния начальных концентраций реагентов на кинетику присоединения гетероциклических аминов к кислотам акрилового ряда были выбраны легко измеряемые и надежные экспериментальные показатели – начальные скорости и достигаемые равновесные конверсии.

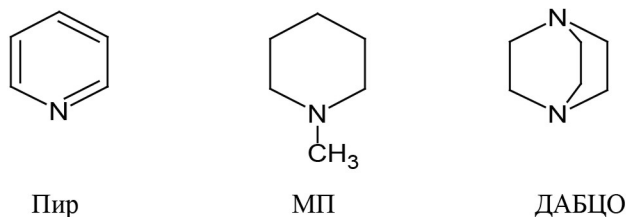


Рис. 1. Структурные формулы использованных аминов

Экспериментальная часть

В экспериментах без дополнительной очистки использовались промышленные образцы АК (ТУ 6-09-4131-75), образцы Пир, МП, ДАБЦО и АМПСК фирмы Aldrich, АУК была синтезирована по реакции Шоттена–Баумана из акрилоилхлорида и аминокислоты по стандартной методике [12]. Присоединение аминов к АК проводили при температуре 50 °С при эквимолярном соотношении реагентов; взаимодействие ДАБЦО с АУК – при 70 °С и соотношении 1,5:1,0; реакцию ДАБЦО с АМПСК – при 50 °С и мольном соотношении 1,2:1,0. Начальные концентрации реагентов варьировались от 0,5 ммоль/г до максимально возможных (предела растворимости или до проведения реакции в массе). Для исключения радикальной полимеризации мономерных кислот в исходные реакционные смеси вводился гидрохинон (0,5 % от массы мономера). Кинетические данные получали, определяя текущую концентрацию С=C-связей кислот акрилового ряда методом бромид-броматного титрования.

Результаты и их обсуждение

При варьировании исходных концентраций реагентов (при постоянстве их соотношений и температуры) для систем Пир–АК, МП–АК, ДАБЦО–АК, ДАБЦО–АУК, ДАБЦО–АМПСК были получены кинетические кривые реакций (1)–(3) и на их основе определены начальные скорости и равновесные конверсии. Примеры кинетических кривых представлены на рис. 2, а зависимости начальных скоростей от исходных концентраций реагентов показаны на рис. 3 и 4. Эти концентрационные зависимости можно разбить на 2 группы – одни проходят через максимум (реакции

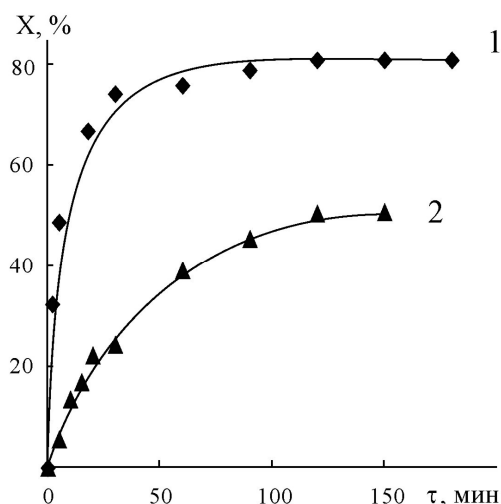


Рис. 2. Зависимость конверсии реагентов от времени в реакции присоединения Пир(1), МеП (2) к АК. $C_0 = 3$ ммоль/г

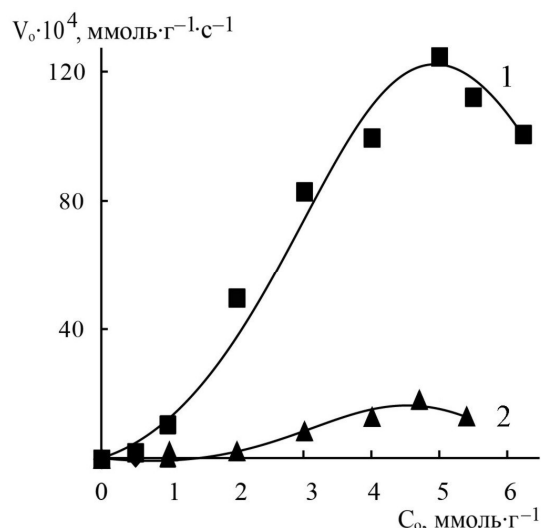


Рис. 3. Влияние исходных концентраций реагентов на начальные скорости присоединения Пир (1) и МП (2) к АК в водных растворах

Пир и МП с АК, ДАБЦО с АУК), другие имеют S-образный характер (присоединение ДАБЦО к АК или АМПСК).

Во всех случаях при исходных концентрациях выше определенного (от 0,5 до 2,0 ммоль/г для разных систем), которое можно назвать первой «пороговой» концентрацией, происходит резкое повышение начальной скорости. Но при значениях C_0 выше второго «порогового» значения начальная скорость или перестает увеличиваться, или начинает снижаться (особенно резко – в системах Пир-АК, ДАБЦО-АУК). Интервалы между первой и второй пороговой концентрацией составляют около 4,0 и 2,7 ммоль/г при присоединении соответственно Пир или МП к АК. Для реакций с участием ДАБЦО он значительно снижается – до 0,8–1,0 ммоль/г. Из-за различий в концентрационных кинетических зависимостях соотношение начальных скоростей в различных системах зависит от исходных концентраций реагентов. Например, присоединение ДАБЦО к АК при значениях $C_0 = 1,0$ ммоль/г происходит в 3 раза быстрее, чем присоединение к АУК, но уже при $C_0 = 1,7$ ммоль/г в этих системах начальные скорости реакций (1) и (2) практически одинаковы.

Значительные изменения соотношений активностей наблюдаются также при сравнении скоростей присоединения Пир, ДАБЦО или МП к АК при различных исходных концентрациях реагентов. Поскольку кинетические данные для ряда систем получены в широких интервалах исходных концентраций реагентов, то необходимо учитывать значительное изменение мольного соотношения реагентов и воды в таких реакционных смесях. Вода не только является полярным растворителем, стабилизирующим образование промежуточных цвиттер-ионов в исследуемых реакциях нуклеофильного присоединения, но участвует в бетаинообразовании и в других ролях. Подтверждением этого являются кинетические уравнения с участием концентраций воды и ионов гидроксония, предложенные в работе [11] для нуклеофильного присоединения Пир к АК в разбавленных растворах (это связано с возможным участием воды и ионов гидроксония в переходных состояниях за счет образования водородных связей). В таблице пред-

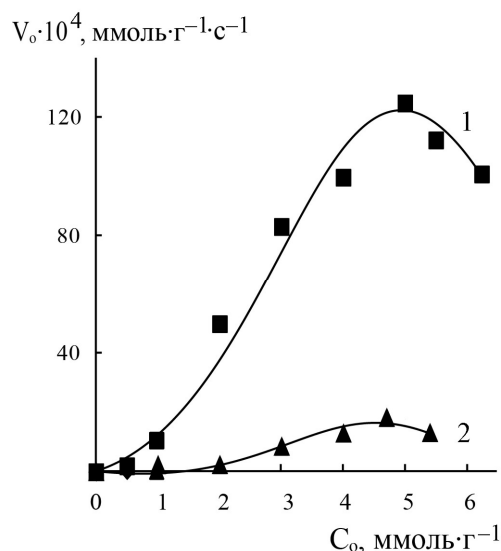


Рис. 4. Влияние исходных концентраций реагентов на начальные скорости реакций присоединения ДАБЦО к АК (1), АУК (2), АМПСК (3) в водных растворах

Органическая химия

ставлены концентрации и мольные отношения реагентов и воды, соответствующие первой (C_1) и второй (C_2) «пороговым» концентрациям.

Значения C_1 , C_2 и соответствующие им мольные соотношения реагентов и воды для исследуемых систем

Амин	Кислота	Первая «пороговая» концентрация		Вторая «пороговая» концентрация	
		C_1 , моль/г	Амин:кислота:вода (мольн.)	C_2 , моль/г	Амин:кислота:вода (мольн.)
Пир	АК	1,0	1:1:47	5,0	1:1:2,7
МП	АК	2,0	1:1:37	4,7	1:1:2,4
ДАБЦО	АК	1,2	1:1:43	2,0	1:1:21
ДАБЦО	АУК	1,0	1:1:42	2,0	1:1:14
ДАБЦО	АМПСК	0,5	1:1:47	1,3	1,2:1:26

С учетом данных, представленных в таблице, можно рассмотреть основные возможные причины наблюдаемых кинетических изменений на различных концентрационных участках. Наиболее вероятным является суммарное действие ряда факторов. В частности, при повышении концентрации аминов и кислот в водных растворах происходит снижение степени их ионизации [13]. Подобный эффект в исследуемых системах должен приводить к повышению концентрации аминов, не участвующих в солеобразовании, т.е. способных к нуклеофильному присоединению к активированным алкенам. Кроме того, в относительно разбавленных растворах, соответствующих первой пороговой концентрации, ускорение реакций, вероятно, связано также с образованием ассоциативных структур, благоприятствующих нуклеофильному присоединению аминов к ненасыщенным кислотам. В исследуемых нами системах реагенты содержат много потенциальных центров сильных нековалентных межмолекулярных ассоциативных взаимодействий – ионных или обусловленных водородными связями. Известно [14–16], что ассоциация аминов, амидов, карбоновых или сульфоновых кислот за счет водородных связей значительно усиливается при повышении концентрации органических соединений перечисленных классов в водных растворах. В индивидуальных растворах таких соединений при достижении определенных концентраций происходят изменения структуры преобладающих ассоциатов, а при небольших содержаниях воды начинается структурирование растворов.

В последние годы в литературе появляется всё больше данных о том, что при определенных условиях ассоциативные взаимодействия могут играть важную роль в кинетике гомогенных жидкофазных реакций с участием ассоциирующихся реагентов. Методом моделирования показано [17], что наблюдаемые константы скорости реакций в ассоциирующихся жидкофазных системах могут возрастать или снижаться с изменением концентрации ассоциирующихся реагентов в зависимости от константы равновесия и соотношения констант скорости для свободных и ассоциированных молекул.

При использовании Пир (ароматического моноциклического амина), МП (неароматического моноцикла) и ДАБЦО (неароматического бицикла), структуры которых значительно отличаются, типы ассоциатов и концентрации, при которых они формируются, могут существенно различаться. Это же происходит при замене карбоксильной кислоты АК на амидокарбоксильную кислоту АУК или амидосульфокислоту АМПСК. При совместном присутствии аминов и таких соединений вариативность образования водородных связей с участием разных функциональных групп значительно возрастает. В то же время благоприятные для протекания реакций (1)–(3) ассоциативные структуры образуются при близких соотношениях реагентов и воды.

При достижении вторых пороговых концентраций исходных реагентов мольное содержание воды в системах снижается до такого уровня, когда происходит фактическое структурирование растворов, уменьшается подвижность молекул, снижаются возможности для сольватации водой промежуточно образующихся цвиттер-ионов, для участия молекул воды и ионов гидроксония в переносе атомов водорода на второй стадии нуклеофильного присоединения. Поэтому при превышении таких исходных концентраций реагентов прекращается рост начальных скоростей (или даже происходит их снижение). Можно отметить, что в системах, содержащих диамин ДАБЦО, вторая пороговая концентрация соответствует гораздо большей мольной доле воды, чем в системах на основе Пир и МП.

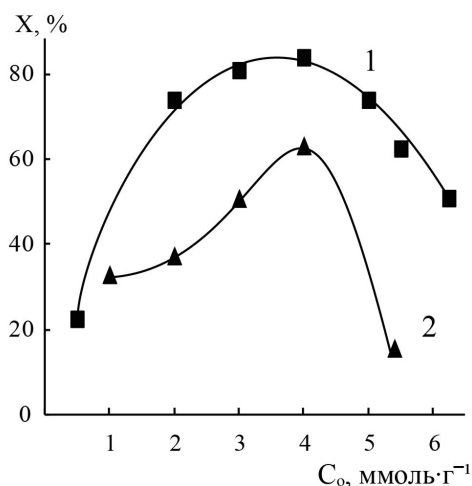


Рис. 5. Влияние исходных концентраций реагентов на равновесные конверсии в реакциях АК с Пир (1), МП (2) в водных растворах

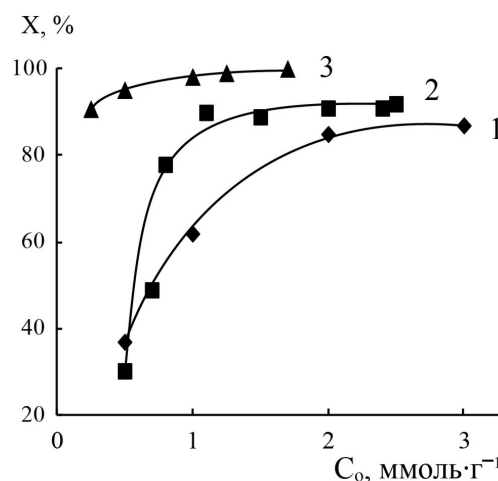


Рис. 6. Влияние исходных концентраций реагентов на равновесные конверсии в реакциях присоединения ДАБЦО к АК (1), АУК (2), АМПСК (3) в водных растворах

Образующиеся в ходе реакций многофункциональные бетаины также могут участвовать в ионных взаимодействиях и образовании Н-связей, поэтому они способны входить в состав общих ассоциатов с молекулами непрореагировавших аминов и ненасыщенных кислот. В результате в большинстве исследуемых систем влияние суммарной исходной концентрации реагентов на кинетику реакций (1)–(3) сохраняется и при проведении процесса до глубоких конверсий. Это наглядно показывают данные по равновесным конверсиям, достигаемым при различных значениях C_0 (см. рис. 4 и 5). Исключением является система ДАБЦО-АМПСК (в которой использовался начальный избыток амина): равновесная конверсия во всем интервале исходных концентраций составляет 90 % и выше (т. е. концентрационный эффект практически отсутствует).

В остальных системах при росте значений C_0 сначала наблюдается значительный сдвиг равновесия в сторону образования продуктов – равновесная конверсия увеличивается в 2–4 раза (рис. 6). В реакциях присоединения Пир и МП к АК после достижения максимальных равновесных конверсий (при значениях $C_0 = 4,0$ ммоль/г) начинается их резкое снижение при дальнейшем повышении исходных концентраций. В реакциях присоединения ДАБЦО к АК или АУК после достижения высоких равновесных конверсий их снижения при росте C_0 не происходит. Такие отличия, вероятно, связаны с особенностями ассоциации в сравниваемых многокомпонентных системах.

Можно также отметить, что описанные концентрационные кинетические эффекты представляют интерес не только в теоретическом, но и в практическом плане. Они позволяют выбрать оптимальные концентрации исходных реагентов для синтеза бетаинов на основе гетероциклических аминов по реакциям (1)–(3) с достижением конверсий не менее 80 % (Пир-АК), 60 % (МП-АК), 87 % (ДАБЦО-АК), 92 % (ДАБЦО-АУК), 98 % (ДАБЦО-АМПСК).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – проект № 14-03-31549 мол_а.

Литература

1. Hoover, M.F. Cationic quaternary polyelectrolytes – A literature review / M.F. Hoover // Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry. – 1970. – V. 4, I. 6. – P. 1327–1417.
2. Dega-Szafran, Z. Synteza, struktura i właściwości betain oraz ich zastosowania / Z. Dega-Szafran, I. Kowalczyk, P. Barczyński // Przemysł Chemiczny. – 2010. – V. 89, № 11. – P. 1189–1192.
3. Патент 3689470 А США. Method of producing betaines, monomers and polymers containing betaine-type units and novel and useful copolymers thereby obtained / N. Shachat, R. Haggard, S. Lewis. – 05.09.1972.

4. Синтез карбокси- и сульфобетаинов на основе третичных аминов и ненасыщенных кислот / О.А. Казанцев, С.А. Казаков, К.В. Ширшин, С.М. Данов // Журнал органической химии. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 363–369.
5. Суминов, С.И. Нуклеофильное присоединение аминогруппы к активированной двойной углерод-углерод связи / С.И. Суминов, А.Н. Кост // Успехи химии. – 1969. – Т. 38. – Вып. 11. – С. 1933–1963.
6. Le Berre, A. L'addition des sels d'amines tertiaires aux composés éthyliques électrophiles. III. Betaines et sels quaternaires à partir d'acides α,β -insaturés / A. Le Berre, A. Delacroix // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1973. – V. 7. – P. 2404–2408.
7. Синтез бетаинов на основе 1,4-диаза[2,2,2]-бициклооктана / О.А. Казанцев, С.А. Казаков, К.В. Ширшин и др. // Химия гетероциклических соединений. – 1998. – № 4. – С. 547–550.
8. Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях третичных аминов в водных растворах. Алкилирование аминов этиленхлоргидрином / О.А. Казанцев, Д.С. Барута, К.В. Ширшин и др. // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 12. – С. 2265–2270.
9. Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях третичных аминов в водных растворах. Алкилирование аминов хлоруксусной кислотой / О.А. Казанцев, Д.С. Барута, К.В. Ширшин и др. // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 3. – С. 479–484.
10. Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях третичных аминов в водных растворах. Присоединение аминов к акриламидным мономерам в присутствии хлористого водорода / О.А. Казанцев, А.П. Сивохин, Д.С. Барута и др. // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 660–665.
11. Le Berre, A. L'addition des sels d'amines tertiaires aux composés éthyliques électrophiles. IV. Cinétique de l'addition de la pyridine à l'acide acrylique / A. Le Berre, A. Delacroix // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1974. – № 9–10. – P. 1896–1900.
12. Коломейцева, О.П. Синтез и свойства макросетчатых анионитов / О.П. Коломейцева, Н.Н. Кузнецова // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45. – С. 1978–1982.
13. Крестов, Г.А. Физико-химические свойства бинарных растворителей: справ. / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, Л.С. Ефремова. – Л.: Химия, 1988. – 688 с.
14. Akiyama, Y. Self-assembling of alcohol and carboxylic acid through hydrogen-bonding and inter-alkyl group interaction: Pap. 36th IUPAC Congr. "Front. Chem., New Perspect. for 2000s" / Y. Akiyama, A. Wakisaka // Chimia. – 1997. – V. 51, № 7. – P. 419.
15. Barton, D. Comprehensive organic chemistry. Vol. 2 / D. Barton, W.D. Ollis. – Pergamon press, 1983. – 728 p.
16. Кийко, С.М. Степень ассоциации бинарных водных растворов некоторых неэлектролитов / С.М. Кийко, В.В. Уржунцева // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 9. – С. 1706–1708.
17. Кулагина, Т.П. Зависимость кинетики жидкофазных реакций от супрамолекулярной структуры реагентов / Т.П. Кулагина, Л.П. Смирнов // Доклады академии наук. – 2009. – № 4. – С. 502–507.

Казанцев Олег Анатольевич – с.н.с. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23; профессор кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: altalen@yandex.ru

Барута Дарья Сергеевна – с.н.с. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23 E-mail: dariabaryta@mail.ru

Ширшин Константин Константинович – ведущий инженер кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: kkshirshin@mail.ru

Каморин Денис Михайлович – м.н.с. кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: d.kamorin@mail.ru

Поступила в редакцию 5 февраля 2016 г.

CONCENTRATION EFFECTS IN REACTIONS OF NUCLEOPHILIC ADDITION OF CYCLIC TERTIARY AMINES TO ACRYLIC ACIDS IN WATER SOLUTIONS

O.A. Kazantsev^{1,2}, altalen@yandex.ru

D.S. Baruta¹, dariabaryta@mail.ru

K.K. Shirshin², kkshirshin@mail.ru

D.M. Kamorin², d.kamorin@mail.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alexeev, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The form of dependence of the initial velocity and equilibrium conversions from the initial concentrations of reactants at a constant ratio in reactions of nucleophilic addition of cyclic tertiary amines (1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octane, pyridine, N-methylpiperidine) to acrylic acid, N-acryloylaminoacetic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid in aqueous solutions.

Keywords: pyridine, N-methylpiperidine, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octane, nucleophilic addition, acrylic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, N-acryloylaminoacetic acid, betaines, water, kinetics, concentration effects.

References

1. Hoover. M.F. Cationic quaternary polyelectrolytes – A literature review. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, 1970, vol. 4, iss. 6, pp. 1327–1417. DOI: 10.1080/00222337008081733
2. Szafran M., Dega-Szafran Z., Kowalczyk I., Barczyński P. Synteza, struktura i właściwości betain oraz ich zastosowania. *Przemysł Chemiczny*, 2010, vol. 89, no. 11, pp. 1189–1192.
3. Shachat N., Haggard R., Lewis S. *Method of producing betaines, monomers and polymers containing betaine-type units and novel and useful copolymers thereby obtained*. Pat. US 3689470 A. 05.09.1972.
4. Kazantsev O.A., Kazakov S.A., Shirshin K.V., Danov S.M. Synthesis of carboxy- and sulfobetaines from tertiary amines and unsaturated acids. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2000, no. 36 (3), pp. 343–349. DOI: 10.1002/chin.200051078
5. Suminov S.I., Kost A.N. Addition of Amino-groups to an Activated Carbon–Carbon Double Bond [Nukleofil'noe prisoedinenie aminogruppy k aktivirovannoy dvoynoy uglerod-uglerodnoy svyazi Nucleophilic]. *Uspekhi Khimii [Uspekhi Khimii]*, 1969, vol. 38, no. 11, pp. 1933–1963. DOI: 10.1070/rc1969v038n11abeh001860
6. Le Berre A., Delacroix A. L'addition des sels d'amines tertiaires aux composés éthyliques électrophiles. III. Betaines et sels quaternaires à partir d'acides α,β -insaturés. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, no. 7–8, pp. 2404–2408.
7. Kazantsev A.O., Kazakov S.A., Shirshin K.V., Danov S.M., Krasnov V.L. Synthesis of betaines on the basis of 1,4-diaza[2,2,2]bicyclooctane. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 1998, no. 4 (370), pp. 547–550. DOI: 10.1002/chin.199841152
8. Kazantsev O.A., Baruta D.S., Shirshin K.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M. Concentration effects in the nucleophilic reactions of tertiary amines in aqueous solutions. Alkylation of amines with ethylene chlorohydrin. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, no. 12, pp. 2071–2076. DOI: 10.1134/s0036024410120113
9. Kazantsev O.A., Baruta D.S., Shirshin K.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M. Concentration effects in the nucleophilic reactions of tertiary amines in aqueous solutions: Alkylation of amines with chloroacetic acid. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011, vol. 85, no. 3, pp. 413–418. DOI: 10.1134/s0036024411030162
10. Kazantsev O.A., Baruta D.S., Shirshin K.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M. Concentration effects in nucleophilic reactions of tertiary amines in aqueous solutions: The addition of amines to acryla-

mide monomers in the presence of hydrogen chloride. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 4, pp. 584–589. DOI: 10.1134/s0036024411040121

11. Le Berre A., Delacroix A. L'addition des sels d'amines tertiaires aux composés éthyleniques électrophiles. IV. Cinétique de l'addition de la pyridine à l'acide acrylique. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1974, no. 9–10, pp. 1896–1900.

12. Kolomeitseva O.P., Kuznetsova N.N. Synthesis and properties of macronet anion exchangers [Синтез и свойства макросетчатых анионитов]. *Journal of Applied Chemistry [Zhurnal Prikladnoy Khimii]*, 1972, no.45, pp.1978–1982.

13. Krestov G.A., Afanasyev V.N., Efremova L.S. *Fiziko-khimicheskie svoystva binarnykh rastvoriteley: Spravochnik* [Physico-chemical properties of binary solvents: handbook]. Leningrad: Khimia, 1988. 688 p.

14. Akiyama Y., Wakisaka A. Self-assembling of alcohol and carboxylic acid through hydrogen-bonding and inter-alkyl group interaction: Pap. 36th IUPAC Congr. "Front. Chem., New Perspect. for 2000s". *Chimia*, 1997, vol. 51, no. 7, pp. 419.

15. Barton D., Ollis W.D. *Comprehensive organic chemistry*. Vol. 2. Pergamon press, 1983. 728 p. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)85753-1

16. Kiiko S.M., Urzhuntseva V.V. Degree of association of the binary aqueous solutions of a number of nonelectrolytes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2004, vol. 78, no. 9, pp. 1499–1501.

17. Kulagina T.P., Smirnov L.P. Dependence of the Liquid-Phase Reaction Kinetics on the Supramolecular Structure of Reagents. *Dokl. Phys. Chem.*, 2009, vol. 4, pp. 136–141. DOI: 10.1134/s0012501609080028

Received 5 February 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Концентрационные эффекты при нуклеофильном присоединении циклических третичных аминов к кислотам акрилового ряда в водных растворах / О.А. Казанцев, Д.С. Барута, К.К. Ширшин, Д.М. Каморин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 21–28. DOI: 10.14529/chem160203

FOR CITATION

Kazantsev O.A., Baruta D.S., Shirshin K.K., Kamorin D.M. Concentration Effects in Reactions of Nucleophilic Addition of Cyclic Tertiary Amines to Acrylic Acids in Water Solutions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 2, pp. 21–28. DOI: 10.14529/chem160203