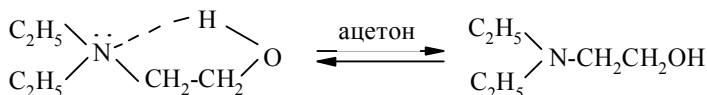


дают с литературными данными. Реакцию кватернизации проводили в мольном соотношении 1:1 в среде ацетона кипячением в течение 2-8 часов. Продукты реакции после перекристаллизации из бутанола представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и не растворимые в неполярных растворителях.

Контроль за ходом реакции осуществляли методом обратного титрования проб, периодически отбираемых из реакционной смеси. Полученные данные по кинетике реакций указывают на второй порядок реакции и для нахождения константы скорости (К) расчеты вели по уравнению $y = ax$ по методу наименьших квадратов. Анализ полученных данных показывает, что наличие в N-(β-оксиэтил)-диэтиламине гидроксильной группы в β-положении заметно уменьшает скорость кватернизации. Это объясняется как наличием (-I) эффекта гидроксильной группы, так и образованием внутримолекулярной водородной связи. Оба эти фактора существенно снижают нуклеофильность аминоспирта.



При замене водородного атома на алкильный радикал (сложные эфиры диэтиламиноэтанола) скорость реакции кватернизации выше.

Полученные данные позволяют расположить исследованные амины в следующий ряд по скорости кватернизации: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}_2\text{H}_5 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

В этой же последовательности снижается и нуклеофильность аминосоединений.

ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ

Кузнецов В.А.¹, Пестов А.В.², Ятлук Ю.Г.²

¹Уральский государственный университет, Екатеринбург

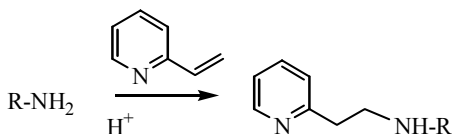
²Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

Для создания высокоселективных сорбентов или экстрагентов необходимо формировать органический материал, содержащий двух- или трехдентантные комплексообразующие группы. Пиридилэтилированные амины – новый сравнительно мало изученный класс бидентантных хелатообразующих комплексонов. Настоящая работа посвящена синтезу соединений этого ряда, содержащих большой липофильный углеводородный остаток, обеспечивающий необходимые качества экст-

рагента и не препятствующий сорбции при синтезе соответствующих ионообменных смол. В отличие от пиридилметилированных аминов для данных соединений предполагается большая селективность комплексообразования.

2-Винилпиридин является распространенным мономером, широко используемым для получения модифицированных каучуков и анионитов. На простейших примерах присоединение 2-винилпиридина к аминам было описано в 50-х годах прошлого века, присоединение к гетероциклическим и оптически активным аминам - в конце прошлого и начале нынешнего века. Однако, его применение для синтеза хелатообразующих реагентов практически не известно, использование для создания экстрагентов не рассматривалось.

Присоединение 2-винилпиридина к аминам было осуществлено по следующей схеме:



R = Ph, CH₃(CH₂)₈, техническая смесь первичных аминов C₁₀-C₁₄, HSO₃CH₂CH₂

Реакция нуклеофильного присоединения амина к активированной двойной связи осуществляется региоспецифично с образованием 2-(2-пиридил)этилированного амина. Диприсуединение протекает с трудом. Реакция осуществляется в метаноле, для полярных аминов - в смеси метанол-вода. В качестве катализаторов могут быть использованы соляная или уксусная кислоты, которые перед выделением продукта нейтрализуются гидроксидом натрия. Производные низших аминов могут быть выделены перегонкой, более сложно построенные производные - перекристаллизацией. Выходы продуктов составляют 50-70%.

Использование 2-галозтилзамещенных пиридина, ввиду трудности их синтеза и меньшей реакционной способности, по сравнению с аналогичными галометилпроизводными пиридина неприемлемо.

Все полученные продукты охарактеризованы путем сравнения физико-химических констант с литературными или, для впервые полученных соединений, данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопией.