

Таблица 1

Константы скорости * реакции аминов с акрилонитрилом в воде при 25°

Амины	$k \cdot 10^2$, л/МОЛЬ · ·СЕК	$\Sigma\sigma^*$ (°)	$-E_N$ (°)	Амины	$k \cdot 10^2$, л/МОЛЬ · ·СЕК	$\Sigma\sigma^*$ (°)	$-E_N$ (°)
Метиламин	0,934	0,98	0,07	Диэтиламин	9,24	0,29	1,98
<i>n</i> -Бутиламин	1,21	0,85	0,40	Дипропиламин	8,89	0,26	2,11
Изопропил- амин	0,353	0,79	0,93	Диизопропил- амин	0,0191	0,11	3,90 (1)
втор.-Бутил- амин	0,278	0,77	1,10	Пиперидин	50,5	0,31	0,79
Диметиламин	65,9	0,49	0,47	Морфолин	5,02	1,14	0,79 **

* Приведены средние значения констант скорости, полученные из 5—7 параллельных опытов при различных концентрациях исходных веществ.

** Принимается, что E_N для морфолина равна E_N для пиперидина.

где a , b — начальные концентрации I и II соответственно, x — концентрация III, y — концентрация ионов OH^- .

Реакция описывается уравнением второго порядка (первого по каждому компоненту). Полученные константы скорости приведены в табл. 1.

Данные по кинетике нуклеофильного присоединения аминов к акрилонитрилу (за исключением точки для морфолина) были рассчитаны по уравнению (1) методом наименьших квадратов. Реакционная способность аминов лучше коррелировалась при использовании постоянных $E_N(E_\epsilon)$, а не $E_N^0(E_s^0)$. Расчет этих данных приводит к выражению:

$$\lg k = (2,86 \pm 0,49) - (4,91 \pm 0,58) \Sigma\sigma^* + (1,46 \pm 0,15) E_N$$

$$(R=0,965; s=0,324).$$

Полученные параметры корреляции показывают, что уравнение (1) удовлетворительно описывает реакционную способность алифатических аминов в реакции (2); нужно отметить, что первичные и вторичные амины подчиняются одной корреляционной зависимости. Если в расчеты включить точку для морфолина, то уравнение (1) принимает вид:

$$\lg k = (1,37 \pm 0,95) - (2,77 \pm 1,00) \Sigma\sigma^* + (1,09 \pm 0,31) E_N$$

$$(R=0,780; s=0,727)$$

Таким образом, параметры корреляции, рассчитанные при участии морфолина, сильно ухудшаются, что отмечалось и другими авторами (1).

Вильнюсский государственный университет
им. В. Капсукаса

Поступило
27 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Богатков, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Сборн. Реакцион. способн. орг. соед., т. 6, в. 4 (22), 1011 (1969). ² Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Рельбина, ДАН, т. 203, 343 (1972). ³ С. В. Богатков, В. Г. Заславский, Л. М. Литвиненко, ДАН, т. 210, 97 (1973). ⁴ Л.-Ю. Ю. Кунскайте, Кандидатская диссертация, Вильнюс, 1971. ⁵ Справочник химика, т. 3, М.—Л., стр. 956.