

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX ВЫП. 2(70) Июнь 1983

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX ВЫП. 2(70) Июнь 1983

TAPTY

Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

Tartu Rukaku Ulikooli Raamatukogu 7917

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Тош XX. Выл. 2 (70). Кымь 1983. На русском языке. ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Вликооли. 18. Ответственный редактор В. Пахым. Подписано к печати 28.05.1983. МВ 02294. мв 02394. Формат 60х84/16. Бумага писчая. Машивопись. Ротаприят. Условно-печатных листов 7,44. Учетес-издательских листов 5,88. Цетасник технов 9.0 Учатно-надательских листов 2,00. Печатных листов 8,0. Тираж 400. Заказ № 704. Цева 90 кол. Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона,14.

С Тартуский государственный университет, 1983

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. 2(70), 1983.

#### УДК 541.124-13+541.127+541.515

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

 Вычисление условных энтальпий образования свободных радикалов при 0°К в приближении постоянного среднего эффективного значения lg A<sub>0</sub> = 14,64.

### Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм

Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, г. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 6 апреля 1983 г.

Исходя из формально изоэнтропийного приближения (lg A<sub>0</sub> = 14,64) для реакции мономолекулярного газофазного гомолиза и на основе модели, выраженной уравнением (3), вычислены условные энтальпии образования свободных радикалов в газовой фазе при 0<sup>0</sup>К.

В нашем предыдущем сообщении<sup>I</sup> для реакции газофазного гомолиза:

$$R_{i} - R_{j} \stackrel{K_{1}}{\underset{k_{1}}{\longrightarrow}} R_{i} + R_{j}$$
(1)

был сделан вывод о взаимной независимости эффектов строения, влияющих на величины логарифма предэкспоненциального множителя (1g A) и энергии активации (Е). При этом зависимость 1g k<sub>1</sub> от строения определяется главным образом соответствующими изменениями в величине Е. Формально такой результат может быть рассмотрен как пример изоэнтропийной серии, в которой вариация значений 1<sub>б</sub> A носит характер случайных отклонений.

В литературе также имеются указания на относительно постоянные высокие значения 1g A для реакций типа (I). Так. Цанг<sup>2, 3</sup> считает газофазный гомолиз углеводородов по существу изоэнтропийной реакцией с постоянным значением lg A ≈ 16.2. В монографии Бенсона и 0'Нила<sup>4</sup> собраны и критически оценены кинетические данные мономолекулярных газофазных реакций, в том числе и газофазного гомолиза (простого распада) за период до 1967 г. Наряду с экспериментальными данными приводятся предпочитаемые аррениусовские па раметры, которые часто отличаются от экспериментальных, а значения рекомендованных значений 1g А находятся, в основном, в пределах 14-17. Основным критерием оценки приведенных кинетических данных является, по существу, термохимия переходного состояния. Наблюдаемые энергии активации сравнивались с оценочной энтальпией реакции при средней температуре эксперимента. Эта процедура проводилась для всех реакций, свободные радикалы которых были охарактеризованы достаточно точными, по мнению указанных авторов, энтальпиями образования. Отметим, что основная часть используемых при этом энтальний образования свободных радикалов была получена из данных для реакций бромирования и иодирования. Неспределенность полученной оценки энергии активации (энтальпии реакции) предполагалась не более 2-3 ккал/моль. В большинстве случаев оценка энергии активации оказывалась, по сравнению с экспериментальным значением, более высокой и предпочитаемые аррениусовские параметры вычислялись на основе исправленной энергии активации и констант скорости, которые считались достоверными. Для всех реакций вычислялись константы скорости рекомбинации из оценок энтропий реакции и рекомендованных значений 1g A. Это делалось с целью изучения зависимости между скоростями рекомбинации, с одной стороны, и геометрией, размерами рекомбинирующихся радикалов и резонансом между ними, с другой стороны. Получаемые константы скорости рекомбинации служили также критерием разумности кинетических данных реакции гомолиза. В монографии<sup>4</sup> сделан также общий вывод о предпсчтительности более высоких значений lg A. Это согласуется с оценками энтропии активации в рамках теории активированного комплекса. Например, можно считать все аррениусовские параметры, согласно которым энтропия активации ниже нуля, ошибочными, поскольку трудно представить активированный комплекс, менее "рыхлый", чем исходное соединение для реакции гомолиза.

Интерес к изучению реакций простого распада вытекает во многих случаях из соотношений, предполагаемых между аррениусовскими параметрами для диссоциации и термодинамическими свойствами образующихся свободных радикалов. Специально термохимии свободных радикалов посвящена работа (охватывает литеретуру до мая 1971 г.). Кинетические данные считаются, несомненно, самыми точными для вычисления энтальпий образования свободных радикалов. Имеется три основных кинетических метода<sup>5</sup>: иодирование и обратное иодирование, бромирование и пиролиз. Начальной стадией пиролиза является реакция (I). В принципе данные для реакции (I) могли бы служить превосходным источником получения точных энтальпий образования свободных радикалов, если считать энергию активации рекомбинации радикалов Е\_т равной нулю. В таком случае энтальпия реакции (I) при средней температуре эксперимента Т равна:

 $\Delta H_{T_{CP}} = E_{I} - E_{-I} \cdot$ Принимая  $E_{-I} \simeq 0$ , имеем:  $\Delta H_{T_{CP}}^{\circ} = E_{I} \cdot$ 

С использованием данных о теплоемкости осуществляется коррекция от Т<sub>ср</sub> к 298<sup>°</sup>K, с целью получения стандартных энтальпий образования (состояние идеального газа, давление I атм, температура 298, I5<sup>°</sup>K):

 $\Delta H_{298}^{0} = \Delta H_{T_{cp}}^{0} - \int_{298}^{T_{cp}} \Delta C_{p} dT$ 

T49

Часто используется приближенная формула:

$$\Delta H_{298}^{o} = \Delta H_{T_{cp}}^{o} - \overline{\Delta C}_{p} (T_{cp} - 298)$$

где  $\Delta \overline{C}_p$  — среднее значение изменения теплоемкости при постоянном давлении в интервале температур от 298 до  $T_{cp}$ . Имея, таким образом, величину энтальпии реакции гомолиза при 298°К, экспериментальную или вычисленную величину энтальпии образования соединения  $\Delta \mathbb{H}_{f298}^{o}$  и одного радикала, оценивают новые значения энтальпий образования свободных радикалов из соотношения:

 $\Delta \mathbb{H}_{298}^{0} = \Delta \mathbb{H}_{f298}^{0}(\mathbb{R}_{i}^{*}) + \Delta \mathbb{H}_{f298}^{0}(\mathbb{R}_{j}^{*}) - \Delta \mathbb{H}_{f298}^{0}(\mathbb{R}_{i}^{*}\mathbb{R}_{j})$ 

На практике определение энтальпий образования свободных радикалов из реакций разрыва связи может быть реализовано не столь успешно. Трудности возникают начиная из предположения о нулевой энергии активации для реакции радикал-радикальной рекомбинации. В литературе известно два основных варианта для вычисления энтальпий образования свободных радикалов из кинетических данных газофазного гомолиза. В первом из них предполагается, что энергия активации рекомбинации свободных радикалов равна нулю при температуре T, выражая константы скорости в единицах давления<sup>2-4</sup>. В таком случае

$$\Delta H_{\rm T} = E_{\rm T},$$

где  $\triangle H_T$  — изменение энтальпии в ходе реакции разрыва связи, а  $E_T$  — экспериментальная энергия активации разрыва связи. В более ранних работах предполагалось также  $\triangle H_{298} =$ =  $\triangle H_T = E_T$ , т.е. игнорировалось изменение теплоемкости. Если предположить энергию активации рекомбинации радикалов равной нулю при температуре T и использовать константы скорости, выраженные в единицах концентрации, то

$$\Delta H_{T} = E_{T} + RT,$$

поскольку для бимолекулярной реакции разность энергий активации, соответствующих константам скорости, выраженных в единицах концентрации и давления, равна RT (т.е.  $E_c - E_p = RT$ ). Последний подход считается более предпочтительным<sup>5</sup>, однако, возможны также небольшие положительные значения энергий активации рекомбинации радикалов<sup>5, 6</sup>. В общем реакции рекомбинации являются пока недостаточно изученными<sup>6</sup>. Точность предполагаемых определенных значений констант скорости рекомбинации радикалов, приведенных в<sup>4, 5</sup>, считается критической при оценке кинетических параметров газофазного гомолиза<sup>5</sup>.

Предполагая Е\_т = 0, основной проблемой является экспериментальное определение величин констант скорости кт и энергий активации Ет. Эти величины должны быть выделены из суммарной кинетики разложения очень сложных реакций. Трудности возникают часто в связи с гетерогенными реакциями на поверхности и цепными процессами, которые инициируются возникающими свободными радикалами. Эффекты поверхности можно изучить или предотвратить экспериментально, что обычно и делается. Цепные процессы являются более сложной проблемой. Для идентификации экспериментальной энергии активации пиролиза C энергией активации разрыва связи Ет, разрыв связи должен быть стадией, определяющей скорость. Это вариант нецепного пиролиза. Так ведут себя некоторые классы соединений (например, алкилазосоединения, перекиси), хотя некоторая доля цепного процесса может наблюдаться и в случае этих соединений<sup>4, 5</sup>. Большинство реакций распада, несомненно, сопряжено с наличием сложных свободно-радикальных цепных процессов. Наиболее общим методом изучения таких реакций является добавка реагентов (ингибиторов), связывающих свободные радикалы, надеясь подавить тем самым цепные процессы. Предполагается, что свободные радикалы, образующиеся в реакции (I), реагируют исключительно с ингибиторами, давая стабилизированные радикалы, неспособные инициировать цепи и рекомбинирующиеся лишь между собой. Такой подход подвергнут справедливой критике4, 5.

Еще одной трудностью при экспериментальном определении констант скорости и аррениусовских параметров реакции (I) является их зависимость от давления. Имеются два предельных случая: области низкого и высокого давлений. Между ними находится переходная область давлений, где реакция меняет свой порядок от второго к первому. Границу между областями низкого и высокого давлений можно охарактеризовать давлением

рт/2, при котором эффективная константа скорости равна половине предельного значения константы скорости для области высокого давления k. Величина рт/2 сильно зависит от степени сложности молекулы: с увеличением числа атомов в рт/2 перемещается к более низким давлениям, а молекуле термический распад двухатомных молекул всегда следует закону второго порядка. Значение Рт/2 Зависит также от темпе-Р1/2 перемещается к более ратуры: с повышением температуры высоким давлениям. При достаточно высоких температурах разложение всех молекул должно протекать по второму порядку". Большинство реакций типа (I) исследовано в области высокого давления. Однако считается<sup>8</sup>, что предельные значения констант скорости реакции (I) к в большинстве случаев не достигнуты, и они могут быть оценены лишь путем экстраполяции. На практике экспериментальные данные часто недостаточны для вполне точного определения к из-за невозможности измерения констант скорости при достаточно высоких давлениях8.

Учитывая сложность экспериментального определения констант скорости реакции типа (I) и вытекающие из этого значительные погрешности, в качестве альтернативного подхода представляется статистическая обработка по возможности более широкой совокупности данных в рамках некоторых разумных гипотез об эффектах строения, влияющих на величины 1g A и E. осуществляя во всех случаях исключение значимо отклоняющихся точек. Для получения достаточно достоверных результатов необходимо иметь параллельные независимые данные, а среди них полжны иметься и постаточно точные данные.

Для истинной энергии или энтальпии активации (D) ЛОГИНно принять следующую гипотезу о зависимости этой величины от природы R. • и R. • :  $D_{ij} = \Delta H_{R_{i}}^{\neq} + \Delta H_{R_{jj}}^{\neq} - \Delta H_{OR_{i}R_{j}}^{O}$ I52

(3)

Это уравнение предполагает отсутствие взаимодействия образующихся свободных радикалов в активированном состоянии (принцип аддитивности). Через  $\Delta H_{R}^{\neq}$ . обозначены условные энтальпии образования указанных радикалов в активированном состоянии при 0°К, через  $\Delta H_{OR_1R}^{\circ}$ . —стандартная энтальпия образования соединения  $R_1R_1$ , при 0°К. Следовательно, предполагается также аддитивность температурных составляющих энтальпий в процессе активации:

 $(\mathbf{H}_{\mathrm{T}}^{\mathrm{o}} - \mathbf{H}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{o}})^{\neq}_{\mathbf{R}_{\mathrm{i}}^{*}} + (\mathbf{H}_{\mathrm{T}}^{\mathrm{o}} - \mathbf{H}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{o}})^{\neq}_{\mathbf{R}_{\mathrm{j}}^{*}} = (\mathbf{H}_{\mathrm{T}}^{\mathrm{o}} - \mathbf{H}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{o}})_{\mathbf{R}_{\mathrm{i}}\mathbf{R}_{\mathrm{j}}}$ 

Уравнение (3) отражает зависимость  $D_{ij}$  от природы радикалов-заместителей и открывает возможность для вычисления величин  $\Delta H_R^{\neq}$ . Для свободных радикалов в активированном состоянии. Если число разных сочетаний радикалов, для которых известны оценки значений  $D_{ij}$ , существенно превышает число разных радикалов, охваченных этими сочетаниями, а величины  $\Delta H_{OR_1R_1}^{\circ}$  либо известны, либо могут быть вычислены, то соблюдение уравнения (3) может быть проверено и величины  $\Delta H_{R^{\circ}}^{\neq}$ . и их стандартные отклонения определены путем применения техники множественного линейного регрессионного анализа (MJPA) в координатах уравнения (3). Вопрос о вычислении энтальпий образования соединений в газовой фазе при 0°К рассмотрен в нашем первом сообщении данной серии<sup>9</sup>.

В целях уточнения закономерностей, управляющих значениями D и lg A, может быть испытано несколько разных гипотез<sup>I</sup>, IO. В данной работе будет рассмотрена формально изоэнтропийная модель. Нами было показано, что всем реакциям типа (I) соответствует эффективное среднее значение lg A, равное lg  $A_o = 14,64$ . Для алифатических нитросоединений значение lg  $A_o = 16,0$  значимо отличается от отмеченной выше величины<sup>I</sup>.

Учитывая формальную изоэнтропийность, экспериментальные энергии активации должны быть пересчитаны согласно формуле:

 $D = E + 2,3 RT_{cp} (lg A_o - lg A + lg n)$ (4) I53

где R — газовая постоянная, Т<sub>ср</sub> — средняя температура того температурного интервала, по данным которого были вычислены 1<sub>g</sub> A и E, n — статистический фактор (число эквивалентных связей, подвергающихся гомолизу).

Значения D, рассчитанные по формуле (4) (1g A<sub>0</sub> = = I4,64) приведены в девятом столбце табл. 2. Сравнивая эти величины с соответствующими значениями Е для реакций, в случае которых имеются независимые параллельные данные, видно, что разброс величин D существенно меньше, чем это имеет место для исходных значений Е. Так, для реакции распада этана на два метильных свободных радикала приведены II независимых оценок Е в диапазоне I2,4 ккал/моль, от 79,3 до 9I,7 ккал/моль (среднее значение 85,8, стандартное отклонение 3,4 ккал/моль). Соответствующие величины D расположены в диапазоне 7,0 ккал/моль, от 78,4 до 85,2 ккал/моль (среднее значение 80,0, стандартное отклонение 2,5 ккал/моль).

Для распада нитрометана имеется 7 независимых оценок E (E = 5I,9 ± 5,1 ккал/моль). Соответствующие величины D приводят при  $l_{\rm g}$  A<sub>0</sub> = 14,64 к D = 53,3±2,4, ккал/моль, a при  $l_{\rm g}$  A<sub>0</sub> = 16,0 к D = 59,8±1,9 ккал/моль.

Приведенные в литературе крайние значения 1<sub>Б</sub> A и Е для распада нитробензола различаются разительно: для 1<sub>Б</sub> A 17,32 и 12,63 и для Е 69,7 и 53,4 ккал/моль, соответственно. Соответствующие значения D равны 60,9 и 59,7 ккал/моль.

Из этих примеров видно, что наблюдается общее увеличение самосогласованности параллельных данных. По этой причине даже чисто формальное принятие изоэнтропийной модели может оказаться полезным в расчетном аспекте.

Условные энтальпии образования при 0<sup>0</sup>К △H<sup>≠</sup><sub>R</sub>. могут быть оценены исходя из комбинаций уравнений (3) и (4), осуществляя мультилинейный регрессионный анализ в координатах следующего уравнения:

$$\Delta H_{R_{j}}^{\neq} + \Delta H_{R_{j}}^{\neq} = D_{j} + \Delta H_{OR_{j}R_{j}}^{O}$$
(5)

в котором D дается уравнением (4).

Применение уравнения (5) требует знания величин энталь-

пий образования соединений, гомолиз которых рассматривается. Соответствующие экспериментальные значения имеются далеко не во всех случаях. К тому же некоторые из них содержат значительные погрешности, что приводит к соответствующему росту погрешности в вычисляемых величинах  $\Delta H_{R^*}^{\not z}$ . Поэтому имеет смысл пользоваться не только экспериментальными, а также и вычисленными значениями энтальпий образования соединений R.R..

Согласно формальной вычислительной схеме энтальпий образования органических соединений R<sub>1</sub>R<sub>1</sub>, величина  $\Delta H_{OR_1k_1}^{\circ}$ может быть представлена как сумма групповых аддитивных вкладов  $\Delta H_{OR-}^{\circ}$  и вклада взаимодействия  $I_{R_1R_1}^{\circ}$ :

$$\Delta H_{OR_{i}R_{j}}^{o} = \Delta H_{OR_{i}}^{o} + \Delta H_{OR_{j}}^{o} + I_{R_{i}R_{j}}$$

Величина I<sub>RiR;</sub> (в ккал/моль) может быть вычислена как сумма *Ч*- и индукционного взаимодействия:

$$I_{R_{i}R_{j}} = \Psi_{R_{i}} \Psi_{R_{j}} + \propto \mathcal{O}_{R_{i}} \mathcal{O}_{R_{j}}$$

где  $\Upsilon_{R_{j}}^{*}$ ,  $\Upsilon_{R_{j}}^{*}$  —  $\Upsilon$ -константы заместителей,  $\mathscr{S}_{R_{j}}^{*}$ ,  $\mathscr{S}_{R_{j}}^{*}$  — индукцибнные константы заместителей и  $\mathscr{S}^{*}$  — масштабный множитель. В общем случае в величину  $I_{R_{j}R_{j}}$  входят также стерический и резонансный составляющие.

Величину I<sub>R,R</sub> можно вычислить также как разность:

$$I_{R_iR_j} = \Delta H_{OR_iR_j}^{\circ} - \Delta H_{OR_iH}^{\circ} - \Delta H_{OR_jH}^{\circ}$$

Таким образом, вместо величин  $\Delta H_R^{\pm}$  могут быть параметризованы и использованы величины

$$\Delta \Delta H^{\neq}$$
 =  $\Delta H^{\neq}_{R}$  -  $\Delta H^{O}_{OR}$ 

представляющие собой разности между энтальпией образования свободного радикала и аддитивным инкрементом для соответствующего заместителя. В таком случае уравнение (5) сводится к следующей зависимости:  $\Delta \Delta H_{R_{i}}^{\neq} + \Delta \Delta H_{R_{j}}^{\neq} = D_{ij} + I_{R_{i}R_{j}}$ 

Величины △△H<sup>₹</sup>, удобны при рассмотрении эффектов строения для радикалов R<sup>•</sup>, поскольку в них сокращаются аддитивные вклады всех заместителей, связанных со свободнорадикальным центром.

Исходные данные для обработки по уравнениям (4) — (6), а также использованные нами в работе<sup>I</sup>, приведены в табл. 2. Значения і и ј соответствуют нумерации радикалов-заместителей R из табл. I. Данные 1g A и E, вошедшие в таблицы Веденеева и Кибкало<sup>II</sup>, цитируются по этому источнику. Указывается также год опубликования данных 1g A и E (предпоследний столбец). Первые 307 строк табл. 2 представляют реакции, для которых имеются экспериментальные энтальпии образования исходных соединений. Затем следуют реакции, для которых нам этих величин в литературе отыскать не удалось. В конце таблицы (строки 4I7—432) представлены данные, которые были исключены в ходе обработки в координатах 1s kr2 - 1s kr3 всей совокупности данных<sup>I</sup>. Этим реакциям соответствуют явно ненадежные аррениусовские параметры.

Если не указано иначе, значения  $\Delta H_0^0$  или  $\Delta H_{f298}^0$ взяты из источников<sup>56—58</sup>, за исключением низших алканов, для которых использовались данные из работ<sup>97</sup>, 98. Величины  $\Delta H_0^0$ оценены из величин  $\Delta H_{f298}^0$ , пользуясь методикой, описанной нами ранее<sup>9</sup>. Методика обраоотки данных

Статистическая обработка данных в координатах уравнений (5) и (6) осуществлялась с использованием программе для мультилинейного регрессионного анализа (МЛРА). При этом имеется несколько возможных вариантов такой обработки. Во-первых, для одноатомных радикалов (атомы водорода и галогенов) можно считать значения  $\Delta H_R^{\neq}$ . заранее известными и приравненными к величинам, вычисленным из значений энергий диссоциации для H<sub>2</sub> и молекулярных галогенов при 0°К. Следует, однако, иметь в виду, что эти величины являются стандартными энтальпиями образования изолированных частиц.

Неоднозначность разных возможных вариантов обработки данных вытекает также из резкой неоднородности в степени пред-156

(6)

ставленности разных R в имеющейся выборке исходных данных. Хотя для некоторых радикалов имеется достаточно богатая статистика (метил, нитрогруппа и др.), большинство из них встречается лиць в одной единственной комбинации, для которой имеются данные лишь в одном источнике. Включение таких данных в выборку для первичной статистической обработки создает лишь видимость увеличения статистической представительности этой выборки, поскольку при этом не происходит увеличения числа статистических степеней свободы. Поэтому, наряду с одновременной обработкой всей выборки данных. В других случаях привлекались данные лишь для наиболее представленных радикалов, а из вычисленных таким образом значений ДН<sup>≠</sup>, или ДДН<sup>≠</sup>, и значений D для сочетаний с участием радикалов, представленными лишь однократно или в малом числе случаев, вычислялись соответствующие величины он<sup>≠</sup>. или △он<sup>≠</sup>. для последних.

Кроме того, может быть испытан вариант, в случае которого для реакций с разрывом С – NO<sub>2</sub> связи используется особое значение lg A<sub>0</sub> = 16,0<sup>1</sup>.

Для уравнения (6) можно использовать альтернативные значения  $G_{NO_2}^*$  и  $\chi^*$ , хотя в работе<sup>9</sup> нами было отдано предпочтение значениям  $G_{NO_2}^* = 4.48$  и  $\chi^* = 1.35$ .

Все основные манипуляций с данными и их статистическая обработка осуществлялись на ЭВМ по программам, составленным и отлаженным авторами настоящей работы. Задачи, укладывавшиеся в рамки возможностей малой учиверсальной ЭВМ "Наири-2", решались с использованием этой машины.

Программа МЛРА, использованная для одновременного вычисления величин  $\Delta H_R^{\neq}$ . для 98 радикалов, была составлена на языке ФОРТРАН для ЭВМ "Минск-32"\*.

В ходе работы программ МЛРА осуществлялось исключение значимо отклоняющихся точек по Стюденту (принимая уровень значимости 0,95).

<sup>\*</sup>Авторы благодарны Т. D. Юриадо за предоставление составленной им программы, использованной в этой работе в несколько модифицированном варианте.

#### Результаты обработки данных и их обсуждение

Обработка данных по уравнению (5) была осуществлена как для всей их совокупности, так и для I5 из наиболее представленных радикалов. Испытывались варианты без предварительного фиксирования величин  $\triangle H_R^{\neq}$ . для каких-либо радикалов, при фиксировании этой величины либо для H., либо для атомов Cl., Br. и I. (для F. данных нет). Наряду с использованием для всех реакций универсального значения lg A<sub>0</sub> = 14,64, испытывался также вариант с принятием для разрыва связи C-NO<sub>2</sub> особого значения lg A<sub>0</sub> = 16,0.

При оценке результатов обработки данных принимались во внимание два основных критерия: точность описания при сопоставимом числе строк и статистическая самосогласованность или "разумность" получаемой совокупности величин  $\triangle H_R^{\vec{x}}$ . или  $\triangle \triangle H_R^{\vec{x}}$ , в рамках формальной теории внутримолекулярных взаимодействий. При этом критерий "разумности" оказалось достаточным применить к величинам, характеризующим только радикалы метил, этил, изопропил и т-бутил, для которых уровни представленности в исходной выборке данных достаточно высоки.

Если в рамках формальной теории внутримолекулярных взаимодействий принять наиболее простую рабочую гипотезу об аддитивности  $\mathscr{S}$ -взаимодействия свободно-радикального центра С. с примыкающими к нему заместителями, то величины  $\Delta H_{R}^{\vec{z}}$ . для указанных свободных радикалов должны описываться следующим уравнением:

 $\Delta H_{(CH_3)_n H_{3-n}}^{\neq} C \cdot - n \Delta H_{OCH_4}^{\circ} = \Delta H_{CH_3}^{\neq} + n F_C \cdot Y_{CH_3}$ Через  $Y_C$ . обозначена  $\Upsilon$ -постоянная для свободно-радикального центра C · .

Это уравнение содержит два новых эмпирических параметра при четырех возможных значениях n (от 0 до 3) и ее соблюдение может быть проверено использованием данных только для указанных четырех радикалов.

Если имеют место взаимодействия между указанными заместителями, по аналогии с тем, что наблюдается для алканов строения R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>2</sub>R<sub>4</sub>C, то эти взаимодействия следует учесть путем введения еще двух дополнительных эмпирических постоянных, аналогичных константам А и В для алканов, и данных для указанных четырех радикалов уже не хватает для осуществления проверки соблюдения результирующей зависимости. Тем не менее критерий "разумности", с точки эрения требования о сходимости используемого ряда, сводится к тому, что составляющая, пропорциональная сумме 72 (в общем случае -сумме попарных произведений постоянных У для заместителей), должна быть существенно меньше по абсолютной величине, чем величина n fc. fcH, a абсолютная величина члена, пропорци-СН, должна быть еще существенно меньонального величине ше. Кроме того, значения 3 параметров, вычисленные исходя из данных для указанных четырех радикалов, должны описывать вклады  $\mathcal{V}$ -взаимодействия в величины  $\Delta H_{p}^{\neq}$ . и  $\Delta \Delta H_{p}^{\neq}$ для всех других замещенных метилов.

Варианты, когда искомыми являются  $\Delta H_R^{\neq}$ . как для  $H^{\circ}$ , так и для Cl<sup>•</sup>, Br<sup>•</sup> и I·, или когда все эти величины предварительно закреплены при значениях, вычисленных из энергий диссоциации соответствующих двухатомных молекул, приводят к искажению значений  $\Delta H_R^{\neq}$ . для перечисленных выше четырех свободных радикалов, особенно для этила. При этом величина

 $\Delta H_{H}^{\neq}$ . получает в качестве искомой существенно (примерно на 5 ккал/моль) завышенное значение, по сравнению с оценкой из энергии диссоциации  $H_2$ , в значительной степени за счет параллельных данных, исключаемых как значимо отклоняющиеся при условии закрепления этой величины. Поэтому в дальнейшем закреплялись значения  $\Delta H_{H}^{\neq}$ . или  $\Delta \Delta H_{H}^{\neq}$ , а соответствующие значения для галогенов считались искомыми.

Результаты обработки всех данных согласно уравнению (5) приведены в табл. І и З. Выборка исходных данных состояла из 297 строк для I37 реакций. Присутствие нескольких строк для одной и той же реакции обусловлено в большинстве случаев наличием нескольких параллельных значений D, хотя в ряде случаев причиной является также наличие двух или большего числа параллельных значений  $\Delta H^{O}_{OR_4R_4}$ . Число радикалов, для которых величины  $\Delta H_{R}^{\#}$ . являются искомыми, равно 97.

В ходе обработки данных было исключено всего 65 строк. Из них 38 представляют собой параллельные значения тем, которые вошли в выборку данных для получения конечного результата. I2 строк для 5 реакций были исключены из-за наличия резко расходящихся альтернативных значений  $\Delta H_{OR;Ri}^{o}$ конечной выборке данные для этих соединений и соответствующих 5 радикалов отсутствовали, поскольку эти радикалы (и-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NN·, С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·, CHCl<sub>2</sub>., 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>· И ·Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) присутствуют в исходной выборке каждый лишь в одном сочетании с каким-либо другим радикалом. Оставшиеся I5 строк для 9 реакций были исключены вследствие статистической несогласованности соответствующих им данных с остальной совокупностью. Во всех этих случаях трудно сказать, обусловлена ли эта несогласованность соответствующими величинами D. или ∆HOR<sub>j</sub>R<sub>j</sub>

Стандартное отклонение в конце процедуры составляет I.I ккал/моль. Для исходной совокупности данных эта величина равна З, І ккал/моль. В результате получены условные значения Δн<sup>≠</sup>. для 93 свободных радикалов. 17 из этого числа представлены в 5 или большем числе независимых комбинаций радикалов (для метила это число равно 69, для NO2 - 45). 45 радикалов представлены каждый лишь в одной комбинации, а 23 — в двух. Для ΔН<sup>≠</sup>. всех радикалов, представленных в конечной выборке по меньшей мере тремя строками, стандартное отклонение не превышает 0,7 ккал/моль. В случае меньшей степени представленности вряд ли можно придавать какое-либо реальное значение полученным величинам стандартных отклонений.

Сопоставление результатов для описанного варианта обработки, с принятием универсального значения 1g A\_ = 14,64, с одной стороны, и результатов для той же выборки данных, но с использованием для реакций нитросоединений величин D. вычисленных исходя из значения 1g A<sub>0</sub> = 16,0, показывает, что до достижения стандартного отклонения в І, І ккал/моль в первом случае исключается 66 строк, причем 5 из них соответствуют разрыву связи с нитрогруппой, а во втором тот же уровень стандартного отклонения достигается после исключения 71 строки, из которых II отвечают отщеплению свободного радикала NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Следовательно, использование особого значения 1g A<sub>0</sub> для реакций с отрывом указанного радикала приводит не к улучшению, а к ухудшению общих статистических показателей результатов обработки данных в рамках использованной упрощенной модели.

Сопоставление результатов обработки данных по уравнению (5) для всей их совокупности и для 15 наиболее представленных радикалов показывает, что эти результаты практически не различаются. Поэтому дальнейшая обработка данных согласно уравнению (6) осуществлялась только для наиболее представленных радикалов.

При обработке данных согласно уравнению (6), удается дополнительно включить в исходную выборку некоторые реакции, для которых экспериментальные значения  $\Delta \mathbb{H}_{OR;R.}^{O}$ неизвестны. В то же время для другой части реакций нет возможности вычислить величины . I R. R. и еще отпадают строки с альтернативными значениями  $\Delta H_{ORiRj}^{l}$ . Поэтому в исходную выборку вх дит лишь 175 независимых строк для III реакций и 83 радика-Поэтому в исходную выборку вхолов. В этом случае данные обрабатывались только в соответствии со схемой решения задачи МЛРА для 15 радикалов, имеющих наивысшие уровни представленности в исходной выборке, а для остальных радикалов величины △△H<sup>≠</sup>. вычислялись исходя из значений △△HÉ. для Н° и этих I5 радикалов. В исходной выборке для этих 15 радикалов насчитывалась 81 независимая строка для 34 реакций. После исключения 16 строк, из которых IЗ представляют собой параллельные данные для реакций, представленных в выборке данных для заключительной обработки, стандартное отклонение составляет I,4 ккал/моль, а стандартные отклонения для △△H<sup>≠</sup><sub>R</sub>. колеблются от 0,20 ккал/моль для СН<sub>3</sub>; представленного 36 строками, до I,05 ккал/моль для Cl., представленного двумя строками. Эти результаты также приведены в табл. І и З.

Полученные в результате описанных процедур значения

 $\Delta H_R^{\sharp}$ . или  $\Delta \Delta H_{R^*}^{\sharp}$ , позволяют оценить значения  $D_{ij}$ , а следовательно, и соответствующих констант скорости в случае всех сочетаний, когда либо известно экспериментальное значение  $\Delta H_{OR_iR_j}^{\circ}$ , либо может быть вычислено значение  $1_{R_iR_4}$ .

<sup>1</sup> Модель, отражаемая уравнениями (5) и (6), работает лучше, чем этого можно было бы ожидать исходя из общей точности исходных данных. Это достигается исключением в ходе обработки менее достоверных или грубо-ошибочных данных и статистической самосогласованностью остававшихся выборок.

Конечно, было бы неразумно воспринимать этот статистический вывод слишком буквально. Настораживает также тот факт, что результаты обработки данных в координатах уравнения (5) свидетельствуют о статистической необоснованности принятия для реакции распада нитросоединений особого значения  $l_{\rm g}$  A<sub>0</sub> = 16,0. Тем не менее из результатов обработки данных в координатах изокинетической зависимости для этой реакции вполне достоверно получается существенно более высокое значение  $l_{\rm g}$  A<sub>0</sub>, по сравнению с величиной I4,64.

В предыдущем сообщении<sup>1</sup> этой серии нами было оценено максимальное значение SMX = 6 ккал/моль вклада в стандартное отклонение, которое может быть обусловлено пренебрежением реальной вариации величин 1g А. Полученные в этой работе стандартные отклонения для конечных выборок данных (I,I и I,4 ккал/моль при использовании экспериментальных и вычисленных значений  $\Delta H_{OR,R}^{\circ}$ , соответственно) существенно меньше этой величины. Это свядетельствует о том, что истинная вариация значений 1g А существенно меньше, чем та, которая может быть оценена исходя из результатов обработки данных в координатах изокинетической зависимости. Напомним, что эта оценка была получена исходя из предположения, что наблюдаемое стандартное отклонение целиком обусловлено неучетом реальной вариации 1g А.

Примем за основу в качестве оценки верхней границы стандартного отклонения для обработки данных в координатах уравнений (5) и (6) величину I,5 ккал/моль. Если теперь считать, что это значение целиком обусловлено пренебрежением реальной

вариацией величин 1g A, то для стандартного отклонения реального отличия 1g A от эффективного среднего значения при 750°К получается оценка  $\Delta_{\rm CP} = 0,4$ . Это означает, что в 2/3 от всех охваченных обработкой реакций значение 1g A находится в промежутке от 14,2 до 15, а в 95% случаев — в промежутке от I3,8 до I5,5. Учитывая далеко не пренебрежимый вклад экспериментальных погрешностей в величину  $\Delta_{\rm CP}$ , напрашивается вывод о еще меньших статистических границах предполагаемой "реальной" вариации величин 1g A.

Напомним еще, что в данном подходе не учитывается изменение теплоемкостей в ходе реакции при вычислении энтальпий образования свободных радикалов.

Множество реакций охарактеризовано, возможно, слишком низкими значениями экспериментальных аррениусовских параметров<sup>4, 5</sup>. Этот выво́д вытекает из сравнения экспериментальных энергий активации и полученных из независимого эксперимента (иодирования и бромирования) энтальпий образования свободных радикалов. Причиной слишком низких аррениусовских параметров может быть также то, что приведенные в табл. 2 кинетические данные во многих случаях, очевидно, не относятся к пределу области высоких давлений. Поэтому среднее эффективное значение 1g A<sub>0</sub>, возможно, должно иметь более высокое значение, чем было получено из обработки в координатах изокинетической зависимости.

Отметим, наконец, что весь изложенный подход основан на модели с независимыми от температуры параметрами уравнения Аррениуса. В широком интервале температур может наблодаться значимая зависимость 1g A и E от температуры 100,8,101. Ясно, что в таких случаях экстраполяция, в рамках этого подхода, к высоким или низким температурам сопряжена с соответствующими дополнительными погрешностями.

Таблица І Список и нумерация отщепляющихся групп и величины  $\Delta H_R^{\neq}$ . и  $\Delta \Delta H_R^{\neq}$ . (в ккал/моль) для соответствующих свободных радикалов.

 $\Delta H_{R}^{\neq}$  (98) - результат одновременной обработки данных в координатах уравне-

 ∠н#<sup>≠(15)</sup>
- результат, полученный решением задачи МЛРА для 15 радикалов с по следурати результат, полученный решением задачи МЛРА для 15 радикалов с последующим расчетом значений для остальных по уравнению (5).

△△H<sup>≠(15)</sup> - результат аналогичной обработки данных согласно уравнению (6). -- стандартные погрешности в ккал/моль. SAAH D.

5 1615 ПП	R	<u>∆</u> H <sup>≠(98)</sup> R°	<sup>s</sup> ∆H <sup>≠</sup> <sub>R</sub> .	ΔH <sup>≠(15)</sup> R <sup>•</sup>	<sup>sl</sup> ∆H <sup>≠</sup> <sub>R</sub> .	ACH#(15) R•	<sup>ISI</sup> ∆∆H <sup>≠</sup> <sub>R</sub> .
0	I	2	3	4	5	6	7
0.	Н	51.6	0,0	51,6	0.0	51.6	0.0
I.	F	- 1 - 1	134 8.	- 2.00	-	1	-
2.	Cl	27.5	I.19	28.I	I.4	50,6	I.05
3.	Br	30.0	0.7	30.2	0.8	38.7	0.89
4.	I	29.3	0.49	31.5	0.48	24.8	0.66
5.	0	1. S. M. C	-	-	-		9. E - 1, 90
6.	OH	I0.5	0.79	I0.6	2.2	_	
7.	OF	28.2	0.8	28.3	0.I		-
8.	001	_				-	1 - W.S.

SAHE.

Продолжение таблицы І

_0_	İ	2	3	4	5	6	7
9.	OCLF	-	- 12 C	-	1 2 10	-	- S.
IO.	C10,F	-	-	-	-	-	-
II.	C103	512		100	-	401 -	-
12.	C10_	10.72	100-10	1 miles		-	-
I3.	No		-	-	-	-	-
<b>I4</b> .	NH	44.8	0.3	44.9	0.3	53.I	0.2
I5.	NF2	8.6	0.4	8.6	. 0.0	-	
I6.	NO	21.2	0.38	24.3	I.49		
17.	NO	7.2	0.25	7.I	0.3	29.2	0.5
I8.	ONO	20.9	0.8	20.9	0.25	_	
I9.	co	-		-	-	-	
20.	C0,	15.4	1.12	-	-	-	-
21.	SH	18.7	0,68	19.9	0.68	39.3	0.8
22.	SF 5	-	- 10	- 1	to the		
23.	SOF	-	-	-			_
24.	CH2	4.2	0.25	4.0	0.3	51.6	I.0
25.	OCF .	-			-		
26.	00 H	-2.2	0.18	-I.3	2.5	60.4	I.49
27.	CC_H7	-8.0	0.7	-10.9	0.I.	-	-

Продолжение таблицы І

0	I	2	3	4	5	6	7
28.	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		2-0.81		- 3		- 0
29.	OC, Hgi	-	-	-	-	-	-
30.	oc (ch)	-15.9	0.16	-15.9	0.19		
31.	CC (CH_2) C H5	18.7	-0.08	210.0	- 08	39.3	- 9.8
32.	OCH = CH	I2.6	I.I5	14.2	-	-	
33.	OCH (CH ONO)		-			-	-
34.	OC OCH 2 2 2 2	w 2015	-0.8		1.1.185		
35.	cccc_H_	-15-5	-0.50	- 100	70.3	- 25.5	- 20
36.	CCC H_	5. 8	- 8.9	- 11		-	-
37.	OCOC_H_	-10	- 11	- 84			-
38.	ос <sub>ен</sub>		-0'2	20.I	4.5		
39.	NHCH	39.2	I.I	39.2		5I.I	I.I
40.	NHC H	60.0	0.6	59.8	I.4	-	-
4I.	N(CH)	36.0	I.I	35.9	- 13	44.0	
42.	N(C,H_)	-	-	-		-	
43.	N(CH_)C_H_	63.0	0.7	62.9	I.9		-
44,	N = CHCH	-					-
45.	NNCH 3		-	-	-	-	-
46.	NNCD3	- 1	-	-		-	-
47.	NNCF 3	-	-	-	L PERCH	Har Party Mark	·

Продолжение таблицы І

0	I	2	3	4	5	6	7
48.	NNC H				the s		
49.	NNCH	48.3	I.2	49.5		4	1 - C
50.	NNCH (CH3) 2	-	-	51.4	6.2	-	-
51.	NNC4H9	-	-	the state of the	-31.0	-	-
52.	NNCH (CH3) C2H5	-	-		-		
53.	NNC (CH3)3	31.3	.0.8	3I.I	I.4		-
54.	NNCH2CH = CH2		-	1001 -		-	
55.	NNN (CH3)2	-	- 11		-0'0 1	-	
56.	NNN (C H		-	- 9-58	-	-	-
57.	NOCH3	-		- starte			-
58.	NOCH_CH(CH_3) 2	-	-			-	-
59.	SCH	I4.7	I.I	I4.8		36.I	-
60.	SC_H_	42.8	I.I	42.7	-	-	- 2
6I.	sozcia	-74.5	0.8	-72.5	3.I	-	-
62.	Si(CH3) 3	-I.2	0.3	-I.2	0.2	-	-
63.	ZnCH <sub>3</sub>	48.9	I.I	48.7	- 16	-	-
64.	CdCH	53.8	0.6	53.7	I.3	-	-
65.	HgCl	22.7	0.9	22.0	I.9	-	-
66.	HgBr	29.I	I.2	28.5	-	-	

0	I	2	3	4	5	6	7
67.	HgCH	5I.I	0.3	51.2	0.9	-	-
68.	HgC H 5	47.8	0.8	50.5	5.9	-	-
69.	HgCH(CH_)	35.4	0.8	35.2	0.7	-	-
70.	$HgCH = CH_2$	-	-		- 1.	-	-
7Ī.	Ga(CH <sub>3</sub> )2		-	-	-	-	-
72.	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-			-	-
73.	T1(CH <sub>3</sub> )	-	-		-	-	-
74.	SnCl_CH3	-8.2	I.I	-8.3	-		-
75.	Sn(CH <sub>2</sub> )	33.9	0.79	29.8	4.7	-	
76.	Pb(CH <sub>3</sub> )	- 12	-	54.5	6.6	-	-
77.	Pb(C,H,)	57.6	0.85	59.I	0.8	-	-
78.	Sb(CH3)	-	-	- 1		-	-
79.	Bi(CH2)2		-		-	-	
80.	CH	31.9	0.15	32.I	0.18	48.0	0.2
8I.	CD3		-	-			-
82.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25.2	0.36	23.7	0.4	4I.9	0.48
83.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	20.7	0.68	19.5	2.66	4I.3	3.4
84.	CH(CH3)2	17.I	0.3	I7.4	0.4	37.3	0.5
85.	CLHO	-	-	-	-	-	-
86.	сн(сн <sub>3</sub> )с <sub>2</sub> н <sub>5</sub>	14.0	0.49	I3.9	0.27	35.9	I.8

Продолжение таблицы I

Продолжение таблицы І

	······································
87. C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> IO.4 O.3 IO.5 O.36 35.9	0.48
88. CH(CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) 9.7 I.I 9.6 - 37.4	-
89. C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 7.0 0.8 7.7 0.39 33.7	0.88
90. CH <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub> 40.9 0.46 40.3 0.56 31.9	0.45
9I. CH_C(CH_) = CH_ 3I.9 I.09 3I.9 - 30.9	-
92. CH(CH <sub>2</sub> )CH = CH <sub>2</sub> 33.I I.I 33.0 - 28.9	0.75
93. C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub> 25.3 I.I 25.2 - 24.4	12- 23
94. CH_C = CH 36.0	-
95. CH_Cl 28.3 I.3 28.0 - 45.9	-
96. CH_Br 45.9 I.3 45.7 - 48.8	-
97. CH_OCH 32.3	8.5
98. OH_COOH	
99. CH_CN 58.7 0.6 59.3 I.8 38.5	0.26
I00. CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 5I.8 0.4 5I.8 0.4 34.6	0.5
IOI. $CH_2(2-CH_2-C_2H_1)$ 4I.I I.I 4I.I - 30.I	-
IO2. $CH_{2}(3-CH_{2}-C_{c}H_{u})$ 43.9 I.I 43.9 - 33.0	-
IO3. $CH_{2}(4-CH_{2}-C_{2}-H_{1})$ 42.0 0.6 42.0 0.6 3I.0	0.6
I04. CH_(I-C_0H_0) 65.5 I.I 65.6	-
I05. CH <sub>2</sub> (2-C <sub>10</sub> H <sub>0</sub> ) 65.4 I.I 65.5	

Продолжение таблицы І

_0_	I	2	3	4	5	6	7
I06.	2-CHC_H_N	61.9	I.I	61.9	-	32.9	
107.	3-CHC5H_N	64.6	I.I	64.6	-	33.9	
I08.	4-CH2-C5H4N	-	-		- ).	-	470
I09.	CHCl	I8.5	I.3	I8.3	-	37.7	-
IIO.	CHBr		-	45.5	4.2	41.5	-
III.	CHENO	-				49.3	140 1440
II2.	CH(NO <sub>2</sub> )	36.8	0.8	36.9	2.I	46.7	-
II3.	CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-	-3	-	-	25.8	
II4.	CF <sub>2</sub>	-122.7	0.5	-121.4	7.4	32.4	4.0
II5.	CCL	15.3	I.0	15.I	0.4	32.8	0.2
II6.	CBr <sub>3</sub>	52.2	I.0	52.0	0.7	34.6	
II7.	CF_NF_	-63.0	I.2	-63.0		1 2-10-5	
II8.	CFONO	-54.5	I.I	-54.4		50.I	-
II9.	CF(NF)	-6.9	I.2	-6.9	1		21012
I20.	CFCINO		-	-	-	48.4	4 5 4
12T.	CFBrNO	- 100	-	10 - 10 M	-	47.3	
I22.	CFINO		-		_	46.6	
I23.	CF(NO2)2	I.I	I.I	I.2		55.5	
I24.	CC1_NO_		-	-	-	42.2	
I25.	CC1(NF2)2	-	-			- 9.	

Продолжение таблицы І

0	I	2	3	4	5	6	7
I26.	CC1(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	38.3	I.I	38.4	-	48.3	- 1
I27.	CBr(NO2)2	47.6	I.I	47.7	-	47.3	1. 1.
I28.	CI(NO2)2	and the News -	-	-	-	46.6	
I29.	C(NF2)3	36.4	I.2	36.4	-	-	-
130.	C(NO2)3	53.2	0.8	53.3	0.8	51.5	0.8
I3I.	COOH	-	-	in the	-	44.7	3.5
132.	COCH3	-5.8	0.4	-7.7	-3.5	39.9	4.2
I <b>3</b> 3.	COCF3	-		-	-	-	-
I34.	с∞ <sub>6</sub> н <sub>5</sub>		-		-	-	-
135.	C(C6H5)3	102.0	I.I	102.0	-	23.4	
136.	CH2CH2CI	26.3	I.6	25.7	-	44.6	-
137.	CH(OH)CH3	-		-	-	35.9	-
I38.	CH(CH <sub>3</sub> )NO <sub>2</sub>	17.0	I.6	, I7.I	-	39.3	
139.	CH(CH3)O6H5	46.I	I.I	46.0	-	31.7	-
140.	CC1_CH3		-	-	- 626	39.I	-
I4I.	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	25.6	I.I	25.7	-	44.I	-
I42.	CF(NO)CH3		-	-	-	46.7	-
I43.	CC1(NO2)CH3	-	-	-	-	40.7	-
I44.	CBr(NO2)CH3	-	-	-	-	40.8	
I45.	C(CN) (CH3)C6H5	-	-	-	-	25.4	-

Продолжение таблицы І

0	The I	2	3	4	5	6	7
I46.	CF(NO <sub>2</sub> )CF(NO <sub>2</sub> )	-	-	-	-	53.4	-
I47.	C(NO2) CF(NO2) 2	I2.5	I.I	12.6	-	50.4	
I48.	C(NO2) 5C(NO2) 3	71.3	I.I	71.4	-	50.7	
I49.	CH(NO <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I5.4	I.I	15.5	I.3	40.0	
I50.	C(CH2) OH	-	-	-	-	34.3	-
I5I.	C(CH3) CN	41.8	I.I	41.6	-	28.9	
152.	C(CH2) NO2	II.7	I.I	II.8		37.9	-
I53.	CC1 <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-	-		39.0	
I54.	C(NO) CH5	20.9	I.I	21.0	-	44.0	-
I55.	CH(NO2)C3H2	10.2	I.I	I0.3	-	39.9	-
I56.	C(NO2) C3H7	-	-	-	-	43.5	-
I57.	CH = CH2	55.5	0.8	55.4	2.9	45.0	2.9
I58.	C(CH <sub>3</sub> ) = CH <sub>2</sub>	40.5	I.I	. 40.3	-	34.8	
I59.	$C(CF_3) = CF_2$	-	-	-	-	-	-
I60.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73.4	0.6	74.I	0.6	55.2	0.8
I6I.	2-C1-C6H4	- 1	-	-	-	-	-
162.	3-C1-C6H4		-				
I63.	4-C1-C6H4	-		-	-		
I64.	2-NO2-C6H4	75.I	I.I	75.2	-	-	-
I65.	3-NO2-C6H4	71.7	0.8	71.9	I.6	53.3	

Продолжение таблицы І

0	I	2	3	4	5	6,	7	
I66.	4-NO2-CEH	68.7	I.I	68.8	_	52.3	1	
167.	2-CH3-C6H4	-	-	-	-			
I68.	3-CH3-C5H4	-	-		-	-		
I69.	4-CH3-C6H4	62.2	0.6	61.0	2.3	47.0	3.I	
170.	2,5-(NO2)2-C6H3	111-	10.4.39	()	-	- Carlor	-	
171.	2,6-(NO2)2-06H3	1. 14			-	1 states the	had -	
I72.	3,5-(NO2)2-06H3	-	-	78.9	5.7	50.7	E = . 11	
173.	2-CH3-5- NO2 -06H3	-		Hard Hornig	-	Bunti -	- 60	
174.	3-0H3-5-NO2-06H3	-	-	-	-	Ge - mail		
175.	4-C1-3,5-(NO2)2-06H2		-	-	-	-	-	
I76.	4-NH2-3,5-(NO2)2-C6H2	-	-	-	-		-	
177.	4-CH3-3,5-(NO2)2-C6H2	-	-		-		-	
178.	I-C10H7	74.I	I.2	75.7	-	-	-	
179.	2-C10H7	-	-	-	-	-	-	
<b>180.</b>	9-антраценил	-	-	-	- 1	-	-	
<b>I8I.</b>	9-фенантренил	-	-	-		-	-	
I82.	CH_F	-		-	-	-	-	
I83.	CHZI	-	-	-	-		-	
184.	CHF <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	
I85.	CN	-	-	-	-	-	-	

Продолжение таблицы I

0	I	2	3	4	5	6	7
186.	CHFC1	1996-199	-	-	1.2	-	-
187.	CHFBr	(1999) <b>-</b> 1997	-	-			
I88.	CHFI	Constant - Constant		1094 Y	-		-
I <b>8</b> 9.	С6 <sup>Н</sup> II (циклогексил)	S. 18 - 19	- 1		1.4	36.1	1997 - La

<u>Примечание</u>. Отсутствие величин  $\Delta H_{R}^{\neq}$ . или  $\Delta \Delta H_{R}^{\neq}$ . В таблице указывает на следующие возможности: I) данный радикал имеется в комбинации только с одним другим радикалом и для обоих невозможно вычислить значения  $\Delta H_{R}^{\neq}$ . или  $\Delta \Delta H_{R}^{\neq}$ .; 2) для сочетаний с данным радикалом не имеется значений  $\Delta H_{OR_{1}R_{1}}^{\circ}$  или  $I_{R_{1}R_{1}}$ ; 3) радикалы I82--I88, для которых нет аррениусовских параметров, включены ввиду учета в дальнейшем их эффектов заместителей. Для случаев I) и 2) в табл. 2 приведены значения  $I_{E}$  и в рии использовались в работе при обработке в координатах  $I_{E}$   $k_{T_{2}}^{--1} = I_{E}$   $k_{T_{2}}^{--1}$ 

Таблица 2

Исходные экспериментальные данные для гомодизирующихся соединений R, R, ј соответствуют нумерации R i Ν из табл. І. Tcp △Т — средняя температура и величина температурного интервала в °К. И статистический фактор. n AHOR R ; ' ND. имеют размерность ккал/моль. HOR, R приводится, если эта величина не взята из56-58 Ссылка на источные 1615 Источник Источник AllOR, R. 1g Aij Год AHOR, R Tcp lg Aij AT n Dij ИЕ пп 12 7 11 13 6 8 10 2 5 9 80 0 1500 (600) -15.9 104.72 (11,CTP. 72) 101.0 1 14.71 1959 2 80 -15.9 0 1670 (160) 15.00 103.0 104.84 (11, CTP. 72) 1965 3 80 0 1225 (150) -15.9 14.10 101.0 107.45 (11, CTP. 72) 1963 80 0 1475 (650) -15.9 14.58 103.0 107.47 (11.CTP. 72) 1963 80 -15.9 0 1050 (108)16.45 107.6 101.83 (12)1975 0 1000 0.98 91 (150)13.7 76.0 82.53 (11, CTP. 72) 1949 99 0 1200 (80) 90.26 (13) 22.7 11.8 72.0 1969 (11,CTP. 72) (11,CTP. 72) 8 100 0 999 (-) 17.5 13.3 77.5 85.85 1947 100 1050 17.5 87.07 9 0 (230)14.8 85.5 1962 (11,CTP. (11,CTP. 10 1 0 1050 (107) 10 11.1 13.7 74.8 81.64 72) 1948 102 0 1070 (127) 10.9 13.6 77.1 84.56 72) 1948 0 1080 11.06 (11, CTP. (11, CTP. 12 103 (115) 13.7 76.2 83.24 72) 1948 (300) 103 0 1200 3 11.06 13.97 76.0 82.35 13 72) 1962 (11, CTP. 850 (125) 82.21 14 10 3 0 3 11.06 14.43 79.5 72) 1955 84.48 (11,CTP. 85.48 (11,CTP. 15 106 0 1075 (43)29.03 75.5 13.3 73) 1948 16 107 0 1075 (43)3 30.75 13.3 76.5 13) 1948

 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13
111122222222222222222333333333334442	80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 8	80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 8	8999 1075 1230 1000 899 860 810 858 980 860 830 899 350 840 800 760 800 760 800 899 1000 800 770 870 11375	(-) (70) (361) (95) (-) (44) (125) (70) (120) (37) (100) (-) (100) (-) (101) (70) (101) (70) (101) (70) (101) (100) (101) (100)	1111111112233334444444444	$\begin{array}{c} -16 \cdot 3 \\ -25 \cdot 2 \\ -31 \cdot 8 \\$	17.0 15.0 14.7 16.3 16.5 17.45 14.5 16.00 16.8 16.3 16.0 17.6 18.58 18.5 18.5 18.5 18.5 17.4 17.4 16.1 16.9 16.1 16.8 18.05 17.7 16.2 16.0	85.0 87.0 79.3 86.0 85.0 91.74 81.0 86.0 86.3 86.3 80.9 80.0 85.1 80.5 78.2 80.5 78.9 82.0 85.6 85.0 77.8 85.6	75.29 85.22 79.00 78.44 77.35 80.71 80.66 78.74 81.50 81.12 71.10 75.47 75.73 75.73 75.73 75.250 72.800	(11, CTP. (11, CTP.))))))))))))))))))))))))))))))))))))	74) 74) 74) 74) 74) 74) 74) 74) 74) 75) 75) 75) 75) 75) 75) 75) 75) 75)	1955 1955 1960 1961 1963 1964 1964 1966 1972 1966 1976 1955 1962 1966 1966 1967 1966 1967 1968 1957 1966 1977 1966	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
43	157	80	899	(-)	1	8.5	17.8	94.0	81.04	(11.CTP. 74)	1966	
44	90	80	945	(90)	1	4.96	12.71	59.1	67.47	(11.CTP. 75)	1965	
45	90	80	850	(106)	1	4.96	13.9	69.5	72.41	(11.CTP. 75)	1968	
46	90	80	990	(106)	1	4.96	13.0	62.2	69.61	(11.CTP. 75)	1950	
47	90	80	7 30	(77)	1	4.96	16.3	71.5	65.98	(21)	1970	
48	88	80	1100	(200)	4	-32.7	16.6	81.1	74.30	(11.CTP. 75)	1965	
49	92	80	710	(55)	2	-0.68	15.9	68.8	65.70	(21)	1970	
50	93	80	685	(53)	3	-5.82	16.9	68.6	63.03	(21)	1970	
51	158	80	1200	(270)	2	0.98	18.26	89.6	71.41	(22)	1976	
52	100	80	900	(150)	1	13.9	13.0	63.2	69.94	(11 CTP. 76)	1949	
53	100	80	899	(-)	1	13.9	14.9	70.5	69.47	(11 CTP. 76)	1967	
51	100	80	940	(124)	1	13.0	14.6	70 1	70 30	(11 000 76)	1963	
55	100	80	960	(104)	1	13 0	14 7	60 2	68 97	(11 000 76)	1969	
56	1 30	80	040	(07)	2	0 26	14 2	66 0	69 90	(11 OTP 76)	1909	
57	160	00	960	(125)	2	11 06	14 67	00.0	00.00	(11 (MD 77)	1904	
50	160	00	1 2 20	(200)	2	11.06	12 07	72 0	02.09	(11, OTP. 77)	1977	
50	160	00	1220	(61)	2	11.00	12.91	12.0	70 50	(11, CTP. 77)	1955	
60	109	00	9,0	(151)	4	11.00	12.3	01.0	10.72	(11, CTP. (1)	1964	
61	24	00	800	(1)4)	4	-40.1	17.0	10.0	12.10	(48)	1975	
01	24	80	187	(1)4)	2	-40.1	11.0	81.0	11.80	(11, CTP. 89)	1963	
02	132	80	120	(300)	2	-47.7	12.0	68.0	61.19	(11, CTP. 77)	1946	
63	132	80	1050	(100)	2	-47.7	14.15	70.9	74.73	(11,CTP. 77)	1956	
64	132	80	1050	(108)	2	-47.7	14.38	72.0	74.74	(11, CTP. 77)	1955	
65	132	80	1020	(150)	2	-47.7	15.43	69.5	67.26	(11,CTP. 77)	1966	
66	17	80	650	(130)	1	-14.55	11.4	42.8	52.45	(11, CTP. 85)	1950	
67	17	80	683	(60)	1	-14.55	14.6	53.6	53.74	(11,CTP. 85)	1950	
68	17	80	623	(60)	1	-14.55	13.43	50.0	53.47	(11,CTP. 85)	1953	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12 13
69 70 772 775 776 778 90 882 88 88 88 88 88 88 99 99 99 99 99 99	17 17 17 17 17 17 17 21 61 4 4 82 89 89 80 100 21 84 87 136 96 110 110 116 116 114	\$0 80 80 80 80 80 80 82 82 82 82 82 82 82 82 82 82 82 82 82	$\begin{array}{c} 600\\ 675\\ 650\\ 1200\\ 1050\\ 800\\ 800\\ 800\\ 899\\ 940\\ 1150\\ 940\\ 860\\ 110\\ 950\\ 940\\ 860\\ 1140\\ 1090\\ 1140\\ 1090\\ 1060\\ 673\\ 970\\ 840\\ 740\\ 740\\ 740\\ 740\\ 1055 \end{array}$	(27) (100) (30) (600) (97) (30) (0) (-) (86) (154) (161) (153) (161) (127) (127) (127) (127) (127) (10) (122) (10) (1	1 1 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 2 3 3 4 4 4 4 1	-14.55 -14.55 -14.55 -14.55 -14.55 -18.4 -99.9 5.4 6.4 -23.6 -23.2 -22.2 -22.2 -22.2 -26.1 -10.2 -16.2 -27.1 -151.2	13.73 14.1 14.35 16.25 13.48 14.33 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.41 13.51 13.3 13.	49.2 55.2 54.3 58.5 67.0 60.6 54.7 86.3 77.2 77.1 54.7 86.3 77.2 77.1 568.5 63.0 76.0 73.0 71.3 68.5 70.0 62.5 55.5 55.5 55.5 49.0 49.0 49.0	51.71 56.88 49.65 72.62 62.86 59.19 70.12 74.39 68.57 66.93 67.42 67.60 68.70 63.80 60.49 75.97 69.82 62.52 62.52 55.61 55.61 57.61 57.61 57.61 57.01	(11, CTP. 85) (11, CTP. 85) (11, CTP. 85) (34) (11, CTP. 85) (34) (11, CTP. 89) (11, CTP. 83) (11, CTP. 83) (11, CTP. 83) (11, CTP. 75) (23) (2) (11, CTP. 76) (11, CTP. 76) (11, CTP. 76) (11, CTP. 79) (11, CTP. 79)	1959 1969 1971 1972 1954 1951 1951 1951 1951 1962 1974 1969 1952 1963 1954 1965 1967 1965 1967 1965 1966 1952 1951 1951 1951

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
95	114	3	1055	(70)	1	-155.1	13.3	64.5	71.01	(11.CTP. 79)	1951	1 2000 1000 2001 000 vi
96	95	3	955	(91)	1	-8.64	13.3	61.0	66.89	(11.CTP. 79)	1951	
97	109	3	850	(91)	1	-10.2	13.3	53.5	58.75	(11.CTP. 80)	1951	
98	115	3	775	(100)	1	-8.8	13.3	49.0	53.78	(11 CTP. 80)	1950	
99	115	2	775	(109)	1	-8.2	13.3	49.0	53.78	(11 CTP. 80)	1950	
100	160	2	1000	(113)	1	21.6	13.3	70.9	77.62	(11 CTP. 80)	1952	
101	114	A	675	(100)	1	-142 6	15 1	17.2	14 87	(27)	1975	
102	114	4	675	(100)	1	-138 0	15 4	47.2	44.87	(27)	1975	[50]
103	14	14	1000	(120)	1	26 15	12 6	60 0	60 38	(11 (TP 08)	1940	679.
10 4	14	14	060	(147)	1	26 15	11 7	54 15	67 09	(11 CTP 08)	1963	
105	11	1.4	1350	(500)	1	26 15	12 8	52 0	63 42	(11 (777 08)	1965	
10.6	14	14	1250	(500)	1	26 15	12.0	18 0	64 30	(11 (772 08)	1965	
107	14	14	1 250	(580)	1	26 15	13.0	54 0	63 38	(11 (777 08)	1965	
10.9	20	14	700	(216)	1	27 5	13 10	51 0	56 56	(11 CTD 09)	1963	
100	17	17	275	(40)	1	4 6 4	16 0	120	11 29	(11 CMP 102)	1053	
110	17	17	275	(40)	1	4.04	16 0	12.0	11 20	(11 (MD 102)	1052	
110	10	17	21)	(40)	1	4.41	12.1	20 0	22 52	(11 (MD 102)	1977	
110	10	17	298	(10)	4	J • [	10.1	21.0	22.16	(11. CIF. 10))	1957	
112	18	11	298	(10)	4	2.1	14.1	21.0	22.10	(11, CTP. 10))	1951	
113	1	11	383	(40)	1	4 - 3	12.39	36.3	30.99	(11, CTP. 103)	1962	
114	1	11	313	(20)	1	4.3	14.90	31.17	31.20	(11, CTP. 103)	1901	
115	15	15	650	(67)	1	-1.23	14.98	19.4	18.40	(11.CTP. 98)	1965	
116	15	15	400	(102)	1	-1.23	15.37	19.8	18.41	(30)	1973	
117	83	100	925	(100)	1	5.93	14.48	65.0	65.71	(11, CTP. 77)	1952	
118	83	100	900	(145)	1	5.93	14.50	67.2	67.76	(11, CTP. 77)	1963	
119	13	5	1899	(-)	1	20.4	11.66	60.6	86.57	(11,CTP.102)	1951	
120	13	5	1899	(-)	1	20.4	11.70	60.0	85.63	(11,CTP.102)	1955	
1	2	3	4	5	6	T	8	9	10	11	12	13
------	-----	----	------	-------	---	--------	-------	-------	-------	----------------	------	------
121	13	5	1850	(700)	1	20.4	10.36	55.7	92.00	(11,CTP.102)	1964	
122	13	5	1950	(900)	1	20.4	11.40	59.5	88.50	(11,CTP.102)	1966	
123	10	5	753	(30)	3	-3.03	13.59	58.4	63.68	(11.CTP.104)	1960	
124	10	5	753	(30)	3	-3.60	13.59	58.4	63.68	(11, CTP. 104)	1960	
125	22	1	1850	(400)	6	-285.7	12.95	75.92	96.88	(11, CTP. 104)	1969	
126	22	1	1850	(400)	6	-285.2	12.95	75.92	96.88	(11,CTP.104)	1969	
127	22	1	1850	(400)	6	-288.2	12.95	75.92	96.88	(11,CTP.104)	1969	
128	135	0	970	(100)	1	78.6	16.45	83.0	75.01	(11, CTP. 73)	1960	
129	104	0	999	(-)	3	34.8	13.18	73.5	82.40	(11, CTP. 73)	1950	
130	105	0	999	(-)	3	34.7	13.18	73.5	82.40	(11.CTP. 73)	1950	
131	38	80	760	(75)	1	-12.4	13.7	58.0	61.3	(49)	1975	[60]
132	38	80	760	(75)	1	-6.0	13.7	58.0	61.3	(49)	1975	[61]
133	40	80	880	(136)	1	28.2	13.4	60.0	65.03	(11.CTP. 84)	1963	
134	40	80	880	(136)	1	27.0	13.4	60.0	65.03	(11.CTP. 84)	1963	[62]
1 35	43	80	890	(129)	2	30.9	12.9	57.0	65.35	(11.CTP. 84)	1964	
136	43	80	890	(129)	2	28.2	12.9	57.0	65.35	(11.CTP. 84)	1964	[62]
137	60	80	900	(154)	1	14.0	14.48	60.0	60.70	(11.CTP. 89)	1960	
138	63	80	970	(254)	2	17.2	11.25	47.2	63.57	(11.CTP. 90)	1957	
139	64	80	800	(102)	2	30.3	11.9	45.8	56.95	(11.CTP. 90)	1957	
140	64	80	770	(57)	2	30 . 3	12.3	45.8	55.13	(11.CTP. 90)	1965	
141	64	80	770	(57)	2	30 . 3	13.4	48.8	54.25	(11.CTP. 90)	1965	
142	67	80	800	(63)	2	27.0	13.5	51.5	56.77	(11.CTP. 90)	1953	[63]
143	67	80	590	(39)	2	27.0	14.28	51.3	53.10	(11.CTP. 90)	1955	[63]
144	67	80	810	(143)	2	27.0	13.1	50.1	56.95	(11.CTP. 90)	1957	63
145	67	80	750	(103)	2	27.0	13.6	51.0	55.63	(11.CTP. 91)	1963	63
146	67	80	700	(185)	2	27.0	15.7	57.9	55.49	(11.CTP. 91)	1959	63

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
147	67	80	750	(99)	2	27.0	14.8	53.7	54.20	(11,CTP. 91	) 1963	[63]
148	67	80	650	(116)	2	27.0	15.02	58.0	57.79	(11, CTP. 91	) 1964	63
149	67	80	800	(63)	2	26.4	13.5	51.5	56.77	(11, CTP. 90	) 1953	64
150	67	80	590	(39)	2	26.4	14.28	51.3	53.10	(11, CTP. 90	) 1955	64
151	67	80	810	(143)	2	26.4	13.1	50.1	56.95	(11, CTP. 90	) 1957	64
152	67	80	750	(103)	2	26.4	13.6	51.0	55.63	(11, CTP. 91	) 1963	[64]
153	67	80	700	(185)	2	26.4	15.7	57.9	55.49	(11, CTP. 91	) 1959	[64]
154	67	80	750	(99)	2	26.4	14.8	53.7	54.20	(11, CTP. 91	) 1963	[64]
155	67	80	650	(116)	2	26.4	15.02	58.0	57.79	(11, CTP. 91	) 1964	[64]
156	75	80	870	(138)	4	2.9	15.7	64.5	62.71	(52)	1972	[64]
157	75	80	870	(138)	4	3.4	15.7	64.5	62.71	(52)	1972	[65]
158	75	80	870	(138)	4	-6.1	15.7	64.5	62.71	(52)	1972	[66]
159	75	80	870	(138)	4	-3.5	15.7	64.5	62.71	(52)	1972	[67]
160	74	80	890	(134)	2	-38.2	13.52	56.1	61.91	(11.CTP. 93	) 1958	
161	76	80	710	(82)	4	40.1	14.7	49.4	51.18	(53)	1972	[64]
162	76	80	.710	(82)	4	30.7	14.7	49.4	51.18	(53)	1972	[66]
163	99	80	1000	(79)	1	15.7	14.1	72.7	75.20	(11.CTP. 78	1965	[69]
164	99	80	1000	(79)	1	14.5	14.1	72.7	75.20	(11.CTP. 78	1965	[71]
165	151	80	900	(50)	3	5.6	15.16	70.2	70.02	(11.CTP. 78	1965	
166	178	82	980	(122)	1	31.2	13.9	64.8	68.15	(11.CTP. 77	1955	
167	4	82	710	(40)	1	0.43	14.33	51.6	52.62	(11.CTP.83)	1964	[72]
168	4	82	730	(140)	1	0.43	11.9	45.0	54.18	(11.CTP. 83	) 1965	[72]
169	4	82	730	(140)	1	0.43	13.65	50.0	53.34	(11.CTP. 83	1965	[72]
170	4	82	710	(40)	1	1.9	14.33	51.6	52.62	(11.CTP. 83	) 1964	[73]
171	4	82	730	(140)	1	1.9	11.9	45.0	54.18	(11.CTP. 83	1965	[73]
172	4	82	730	(140)	1	1.9	13.65	50.0	53.34	(11, CTP. 83	1965	[73]
	-											

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13
173	26	82	860	(70)	2	-53.2	14.0	78.0	81.70	(11,CTP.	89)	1964	[74]
174	26	82	640	(10)	2	-23.1	14.0	78.0	81.70	(11.CTP.	89)	1964	1101
176	52	82	620	(50)	2	-20.1	13.0	49 5	55 00	(11 OTP	01)	1053	[63]
177	68	82	640	(100)	2	28.4	14.1	42.5	44.99	(11.CTP.	91)	1956	63
178	68	82	640	(72)	2	28.4	15.4	45.7	44.37	(50)		1971	631
179	68	82	620	(50)	2	23.7	13.0	49.5	55.00	(11, CTP.	91)	1953	[64]
180	68	82	640	(100)	2	23.7	14.1	42.5	44.99	(11,CTP.	91)	1956	64
181	68	82	640	(72)	2	23.7	15.4	45.7	44.37	(50)	0.01	1971	[64]
182	11	82	530	(30)	+	38.8	12.08	36.9	44.28	(11. CTP.	93)	1933	
183	60	82	275	(60)	4	10.0	11 0	27 0	43.43	(11 CTP.	95)	1963	[77]
185	69	84	375	(60)	2	18.3	11.0	27.0	33.76	(11.CTP.	91)	1963	64
186	100	84	1100	(0)	1	4.4	15.23	69.1	66.17	(2)		1969	No Ta
187	17	84	1050	(285)	1	-27.5	15.38	54.0	50.49	(36)		1973	[78]
188	17	84	1050	(285)	1	-27.1	15.38	54.0	50.49	(36)		1973	[79]
189	90	87	1070	(130)	1	-8.9	15.78	65.53	59.59	(11, CTP.	76)	1967	
190	16	87	700	(300)	1	3.8	15.6	36.0	32.95	(55)	201	1974	
191	90	90	910	(93)	1	22.1	13.4	15 6	61.20	(11. CTP.	(0)	1967	
192	90	90	021	(110)	1	20.1	13 17	4.0	65 48	(11 CTP	79)	1051	
193	2	90	800	(133)	1	16.6	12.7	47.5	54.63	(11.CTP.	80)	1950	1.1
195	1	90	900	(326)	1	26.3	14.45	42.8	43.61	(29)	0	1972	
196	61	90	690	(100)	1	-82.2	14.1	47.7	49.42	(11, CTP.	90)	1961	
197	100	3	820	(104)	1	21.8	13.3	50.5	55.56	(11, CTP.	81)	1949	
198	100	3	820	(104)	1	25.5	13.3	50.5	55.56	(11,CTP.	81)	1949	[81]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13
199 200 201 202 203	100 160 160 40	3 4 4 14 14	820 910 910 650 770	(104) (94) (94) (112) (122)	1 1 1 1	26.7 44.6 43.0 54.8 26.2	13.3 15.0 15.0 11.8	50.5 64.4 64.4 39.99	<b>55.5</b> 6 62.89 62.89 48.46 54.62	(11,CTP. 8 (28) (28) (11,CTP. 9	81)	1949 1976 1976 1964	[82] [83] [84]
204 205 206 207 208	118 112 112 123 126	17 17 17 17 17	5 35 46 3 46 3 480 415	(35) (20) (20) (58) (45)	123333	-92.5 4.8 1.9 -33.0	15.83 15.94 15.94 15.4	47.4 42.4 42.4 41.9	45.23 40.66 40.66 41.29	(11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8	35) 35) 35)	1969 1969 1969 1968	[85] [86]
209 210 211 212 213	127 130 130 138 141	17 17 17 17 17	408 520 405 500 460	(50) (153) (91) (69) (50)	34423	20.4 24.4 24.4 -18.8 -6.1	16.1 17.53 16.3 16.74 17.18	36.2 40.9 38.6 47.1 43.2	34.37 35.46 36.64 43.00 38.87	(11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8	6) 6) 6) 6)	1967 1966 1967 1968	
214 215 216 217 218	147 148 149 149 152	17 17 17 17 17	387 383 515 515 465	(52) (40) (50) (50) (35)	36222	-12.9 46.0 -21.7 -19.9 -24.0	17.3 17.3 16.91 16.91 18.5	36.5 35.8 48.0 48.0 50.5	32.63 32.49 43.38 43.38 42.92	(11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (11,CTP. 8	36) 36) 37) 37) 37)	1968 1967 1968 1968 1962	[79] [79]
219 220 221 222 223 224	154 155 160 160 160 160	17 17 17 17 17 17	453 515 720 690 720 690	(40) (48) (70) (50) (70) (50)	3 2 1 1 1 1	-10.6 -25.9 20.7 20.7 20.0 20.0	16.86 17.0 17.32 12.65 17.32 12.65	42.3 48.2 69.7 53.4 69.7 53.4	38.69 43.33 60.89 59.70 60.89 59.70	(11,CTP. 8 (11,CTP. 8 (38) (43) (38) (43)	57) 57)	1968 1968 1975 1963 1975 1963	[87] [87] [79] [79]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
225 226 227 228	164 165 165 166	17 17 17 17	600 650 650 600	(50) (65) (65) (50)	2 2 2 2 2	26.3 19.2 21.4 18.3	14.6 13.0 13.0 13.5	55.1 52.9 52.9 53.7	56.05 58.66 58.66 57.64	(40) (41) (41) (41) (41)	1972 1966 1966 1966	[ <b>7</b> 9]
229 230 231 232 233	169 172 172 83	17 17 17 17 17	600 590 590 1060	(50) (85) (85) (285) (25)	1 3 3 1	$   \begin{array}{r}     13.7 \\     34.0 \\     25.9 \\     -24.0 \\     -31.9 \\   \end{array} $	16.73 13.6 13.6 15.36	61.5 51.9 51.9 55.0 39.9	55.78 56.01 56.01 51.55 37.41	(42) (43) (43) (36) (11.CTP, 98)	1969 1963 1963 1973 1979	[ <b>7</b> 9]
233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243	26 26 24 83 84 84 84 84 87 87	17 17 17 49 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50	444 465 500 590 543 590 543 590 473 530	(20) (34) (30) (170) (40) (170) (40) (170) (40) (170) (40) (66)	1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	-31.9 -31.9 -25.1 22.4 19.3 30.2 30.2 2.9 2.9	10.85 14.74 14.4 14.6 13.75 13.68 13.75 13.68 16.34 17.15	41.23 38.0 39.5 45.7 40.9 40.75 40.9 40.75 40.9 40.75 42.8 43.0	36.75 37.80 40.07 46.63 43.84 44.18 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84 43.84	(11, CTP. 98) (11, CTP. 98) (11, CTP. 98) (11, CTP. 88) (11, CTP. 88) (11, CTP. 88) (11, CTP. 88) (11, CTP. 88) (11, CTP. 88) (11, CTP. 88)	1954 1956 1936 1938 1928 1968 1928 1968 1968 1960 1962	[88] [88] [89] [89]
244 245 246 247 248 249 250	24 30 24 24 24 24 24 16	6 6 24 24 24 24 24 24	610 600 440 415 440 415 490	(90) (100) (25) (43) (25) (43) (50)	1 1 1 1 1 1 1	-29.1 -44.1 -25.5 -25.5 -27.5 -27.5 -12.4	11.0 13.7 15.6 15.2 15.6 15.2 13.26	32.0 37.8 36.89 35.3 36.89 35.3 36.4	42.16 40.39 34.94 34.23 34.94 34.23 34.23 39.47	(11,CTP. 94) (11,CTP. 94) (11,CTP. 95) (11,CTP. 95) (11,CTP. 95) (11,CTP. 95) (11,CTP. 95) (11,CTP. 96)	1965 1960 1954 1959 1954 1959 1954	90 90 91 91

-			
×.			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13
251	16	24	900	(220)	1	-12.4	12.9	34.0	41.19	(11.CTP.	96)	1970	
252	16	24	500	(30)	1	-12.4	13.1	36.1	39.62	(11.CTP.	97)	1936	
253	26	16	490	(50)	1	-20.0	14.13	37.7	38.82	(11.CTP.	97)	1934	[92]
254	26	16	495	(21)	1	-20.0	14.13	37.3	38.43	(11.CTP.	97)	1936	92]
255	26	16	455	(40)	1	-20.0	13.78	37.5	39.28	(11, CTP.	97)	1956	[92]
256	26	16	498	(30)	1	-20.0	13.65	36.68	38.92	(11, CTP.	97)	1966	92]
257	26	16	490	(50)	1	-20.6	14.13	37.7	38.82	(11.CTP.	97)	1934	[93]
258	26	16	495	(21)	1	-20.6	14.13	37.3	38.43	(11, CTP.	97)	1936	[93]
259	26	16	455	(40)	1	-20.6	13.78	37.5	39.28	(11, CTP.	97)	1956	[93]
260	26	16	498	(30)	1	-20.6	13.65	36.68	38.92	(11, CTP.	97)	1966	[93]
261	27	16	463	(40)	1	-24.6	14.43	37.64	38.07	(11, CTP.	97)	1935	
262	27	16	500	(0)	-1	-24.6	14.43	37.0	37.47	(11, CTP.	97)	1936	
263	27	16	488	(30)	1	-24.6	13.2	34.7	37.91	(11, CTP.	97)	1956	
264	129	15	495	(64)	4	6.6	16.13	40.4	38.36	(32)		1970	
265	119	15	590	(124)	3	-43.0	16.44	48.3	44.70	(32)		1970	
266	117	15	690	(85)	2	-105.4	15.75	53.6	51.02	(32)		1970	
267	114	114	1720	(300)	1	-320.1	18.22	94.4	66.20	(11.CTP.	74)	1965	
268	114	114	1450	(285)	1	-320.1	17.62	94.4	74.60	(11, CTP.	74)	1965	
269	132	132	899	(-)	1	-74.4	15.7	66.0	61.67	(11, CTP.	77)	1953	
270	132	132	725	(99)	1	-74.4	16.0	67.2	62.66	(11.CTP.	77)	1969	
271	26	26	430	(60)	1	-38.6	14.7	31.5	31.39	(11.CTP.	95)	1938	[60]
272	26	26	473	(80)	1	- 38.6	12.03	29.9	35.52	(11.CTP.	95)	1946	[60]
273	26	26	495	(45)	1	-38.6	13.3	31.7	34.73	(11.CTP.	95)	1952	[60]
274	26	26	420	(40)	1	-38.6	12.67	30.4	34.16	(11.CTP.	95)	1952	[ 60 ]
275	26	26	425	(34)	1	-38.6	16.1	37.3	34.46	(11.CTP.	95)	1967	601
276	26	26	4 30	(60)	1	- 39.1	14.7	31.5	31.39	(11.CTP.	95)	1938	1901
-10	-0	- 0	+ )*		-	10.2					/	-770	4

									4 [		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
1	2	3	4	2	0	[	0	9	TO		16	1.3
277 278 288 288 288 288 288 288 288 288	26660000000000000000000000000000000000	222222 300 300 300 300 300 300 30	473 420 4225 420 4225 410 5150 5400 4155 3800 410 5300 410 5300 100 100 9802 203 7010 100 9802 203 8802 203 205 205 205 205 205 205 205 205 205 205	(80) (45) (40) (34) (20) (108) (25) (210) (25) (210) (25) (25) (210) (44) (118) (35) (260) (175) (175) (260) (175) (20) (80) (80) (80) (82) (20)	111111111111111111111111111111111111111	$\begin{array}{c} -39.1\\ -39.1\\ -39.1\\ -39.1\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -67.3\\ -75.1\\ 28.0\\ -75.1\\ 28.0\\ -73.6\\ -73.6\\ -70.0\end{array}$	12.03 $13.3$ $12.67$ $16.1$ $16.5$ $13.3$ $14.72$ $16.0$ $15.84$ $16.4$ $16.4$ $16.4$ $16.4$ $15.6$ $15.8$ $15.8$ $15.8$ $13.47$ $13.47$ $14.51$ $13.0$ $14.3$ $12.2$ $13.5$ $17.2$ $15.64$	29.9 31.7 30.4 37.3 34.0 36.0 38.0 38.0 38.0 38.3 37.4 37.3 37.4 37.4 37.3 37.4 37.3 37.4 37.3 37.4 37.3 37.4 37.3 37.4 37.3 37.4 37.3 37.4 37.3 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 37.4 37.5 3.00 57.300 57.300 57.5 32.9	35.52 34.73 34.46 35.47 35.80 35.40 35.40 35.18 35.507 35.556 35.766 35.7.43 57.430 57.450 66.566 64.557 71.521 70.651	(11, CTP, 9 (11, CTP, 9) (11, CTP, 9) (	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	[90] [90] [90] [90] [90] [90] [90] [90]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
303	11	12	383	(20)	2	66.4	15.64	32.9	31.65	(11.CTP.104)	1956	
304	82	17	1100	(450)	1	-19.4	15.9	57.0	50.69	(35)	1973	
305	86	86	1100	(109)	1	-38.6	16.33	75.3	66.77	(3)	1972	
306	86	87	1100	(129)	1	-39.8	16.3	72.3	63.97	(3)	1972	
307	100	59	830	(175)	1	10.6	13.47	51.5	55.93	(11,CTP. 89)	1955	
308	100	2	970	(98)	1	-	15.35	70.0	66.83	(11, CTP. 79)	1954	
309	100	14	9 90	(120)	1	-	12.77	59.0	67.46	(11.CTP. 84)	1949	
310	100	14	950	(252)	1	-	13.0	59.8	66.90	(11,CTP. 84)	1963	
311	100	14	1150	(210)	1		15.2	71.9	68.98	(24)	1972	
312	133	80	950	(100)	1	- 10	13.47	67.8	72.86	(11,CTP. 77)	1956	
313	145	80	850	(104)	2	-	12.3	54.1	64.39	(11.CTP. 78)	1965	
314	92	84	1070	(93)	1	-	15.7	64.6	59.43	(2)	1969	
315	94	84	1100	(165)	1	-	12.25	69.4	64.80	(26)	1970	
316	137	87	1080	(135)	1	-	16.32	74.5	66.18	(25)	1976	
317	97	2	653	(40)	1	-	18.62	69.3	57.38	(11,CTP. 79)	1967	
318	115	17	427	(32)	1	-	15.68	37.66	35.61	(11,CTP. 85)	1938	
319	115	17	428	(30)	1	-	15.34	37.4	36.00	(11,CTP. 85)	1971	
320	124	17	403	(40)	2		15.25	34.3	33.71	(11, CTP. 85)	1967	
321	111	17	527	(20)	2	-	16.67	48.5	44.32	(11,CTP. 85)	1969	
322	120	17	465	(44)	2	-	15.7	41.5	39.89	(11,CTP. 85)	1968	
323	121	17	463	(40)	2	-	15.3	39.5	38.75	(11,CTP. 85)	1968	
324	122	17	452	(37)	2	-	15.7	39.7	38.13	(11,CTP. 85)	1968	
- 325	128	17	405	(37)	3	-	15.25	34.4	34.13	(11,CTP. 86)	1967	
326	142	17	510	(48)	2	-	17.0	47.7	42.87	(11, CTP. 86)	1968	
327	143	17	443	(40)	2	-	14.72	37 . 4	37.82	(37)	1971	
328	144	17	448	(30)	2	-	16.13	40.5	38.05	(11,CTP. 86)	1971	

1	2	3	4	j	6	7	8	9	10	11		12	13
329	140	17	485	(45)	1	-	15.21	42.6	41.31	(11,CTP.	86)	1971	
330	146	17	415	(73)	4	-	18.02	42.2	36.90	(11, CTP.	86)	1968	
331	153	17	500	(58)	1	-	15.14	42.7	41.53	(11, CTP.	87)	1971	
332	156	17	453	(40)	3	-	17.7	43.6	38.25	(11 CTP.	87)	1968	
333	97	97	760	(45)	1	-	13.35	71.3	68.81	(11, CTP.	77)	1967	
334	100	131	899	(-)	1	-	14.3	66.0	67.42	(11, CTP.	78)	1955	
335	100	131	9 30	(135)	1	-	12.9	55.0	62.43	(11, CTP.	78)	1960	
336	113	131	800	(21)	1	-	12.9	52.0	58.39	(11, CTP.	78)	1960	
337	100	39	870	(117)	1	-	12.85	57.7	64.80	(11.CTP.	84)	1963	
338	150	84	1170	(85)	1	-	16.23	74.3	65.76	(25)		1976	
339	87	189	1100	(139)	1	-	16.3	74.1	65.72	(3)		1972	
340	100	39	1100	(179)	1	-	15.1	68.7	66.41	(24)		1972	
341	100	41	950	(225)	1		12.2	60.9	58.48	(24)		1972	
342	43	90	620	(90)	1	-	13.75	48.5	51.01	(33)		1974	
343	134	2	10 20	(109)	1	-	15.37	73.6	70.17	(11.CTP.	79)	1954	
344	33	17	428	(10)	1	-	15.5	36.0	34.30	(46)		1970	
345	26	6	600	(100)	1		13.4	37.7	41.11	(11.CTP.	94)	1960	
346	41	16	560	(70)	1	-	15.3	20.2	48.51	(11.CTP.	99)	1967	
347	108	Û	1075	(43)	1	10 St + 12 - 1	13.3	77.5	86.47	(11.CTP.	73)	1948	
348	71	80	850	(297)	3		12.53	59.5	57.88	(11.CTP.	92)	1963	
349	72	80	670	(231)	3		15.7	47.2	45.42	(11.CTP.	92)	1965	
350	78	80	850	(189)	3	-	15.2	57.0	56.70	(11.CTP.	93)	1958	
35 1	79	-80	740	(238)	3		14.01	44.3	47.75	(11.CTP.	93)	1958	
35 2	73	80	500	(84)	3		12.1	36.4	36.44	(51)		1973	
35 3	134	3	880	(132)	1		13.7	57.0	60.81	(11.CTP.	82)	1952	
354	178	3	1075	(119)	1	-	13.54	70.9	76.29	(11.CTP.	82)	1952	
		-									/		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13
355	179	3	1075	(111)	1	-	13.17	70.0	77.22	(11,CTP.	82)	1952	
356	180	3	1010	(98)	1	- 11	13.17	65.6	72.37	(11,CTP.	82)	1952	
357	181	3	1060	(123)	1		13.0	67.7	75.63	(11, CTP.	82)	1952	
358	157	. 4	870	(118)	1	-	15.61	66.5	62.62	(11, CTP.	83)	1964	
359	161	17	620	(70)	1	-	12.82	51.1	56.25	(39)		1973	
360	162	17	623	(60)	1	-	12.21	49.8	56.70	(39)		1973	
361	163	17	6 30	(50)	1	-	13.72	54.4	57.03	(39)		1973	
362	168	17	598	(50)	1	-	17.88	65.0	56.13	(42)		1969	
363	173	17	573	(60)	1	-	13.34	49.1	52.48	(41)		1966	
364	174	17	600	(50)	2	-	12.4	48.2	55.18	(40)		1972	
365	170	17	593	(40)	1	-	12.3	46.2	52.55	(40)	Contra a	1972	
366	8	17	383	(40)	1		14.17	30.0	30.81	(11, CTP.:	104)	1961	
367	45	80	750	(137)	2	-	14.5	49.6	51.09	(44)		1975	
368	45	80	575	(50)	2	1 - 7	16.47	52.4	48.35	(11, CTP.	87)	1932	
369	45	80	543	(140)	2		15.9	50.2	47.82	(11, CTP.	87)	1936	
370	45	80	548	(92)	2		15.7	51.2	49.30	(11, CTP.	87)	1959	
371	45	80	587	(44)	2		16.54	52.5	48.19	(11,CTP.	87)	1939	
372	45	80	693	(60)	2		14.0	46.0	48.97	(11, CTP.	87)	1953	
373	45	80	599	(-)	2		17.3	55.4	48.94	(11, CTP.	87)	1961	
374	45	80	1050	(500)	2		17.0	53.0	43.09	(11, CTP.	87)	1966	
375	46	81	550	(41)	2	-	15.48	50.7	49.32	(11,CTP.	87)	1969	
376	114	47	725	(70)	2	-	13.95	48.5	51.77	(11, CTP.	87)	1956	
377	114	47	600	(62)	2		15.1	52.7	52.27	(11, CTP.	88)	1962	
378	114	47	625	(50)	2	-	15.31	52.8	51.72	(11.CTP.	88)	1969	
379	114	47	600	(62)	2	-	16.16	55.2	51.83	(11, CTP.	88)	1962	
380	48	82	599	(-)	2	-	15.7	48.5	46.43	(11,CTP.	88)	1959	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1.1	12	13
381	48	82	599	(-)	2	-	14.76	48.5	48.98	(11.CTP. 88)	1960	
382	51	85	630	(57)	2		17.7	53.2	45.22	(11,CTP. 88)	1962	
383	41	55	425	(48)	2	-	13.82	34.58	36.75	(11, CTP. 98)	1967	
384	41	55	500	(73)	2		14.4	36.1	37.34	(11, CTP. 99)	1963	
385	41	55	410	(22)	2	-	11.4	31.9	38.54	(11, CTP. 99)	1960	
386	42	55	490	(37)	2		13.7	33.0	35.79	(11, CTP. 99)	1963	
387	45	90	445	(19)	2	-	14.5	35 . 4	36.27	(45)	1972	
388	28	6	600	(100)	1	-	15.2	40.0	38.47	(11,CTP. 94)	1960	
389	34	6	500	(129)	1	-	14.0	32.0	33.45	(11,CTP. 96)	1962	
390	44	6	650	(110)	1		12.82	47.0	52.40	(11, CTP. 98)	1962	
391	28	16	463	(40)	1	-	14.43	37.64	38.07	(11, CTP. 97)	1935	
392	28	16	500	(0)	1	-	14.1	37.0	38.25	(11,CTP. 97)	1936	
393	29	16	500	(0)	1		14.47	37.0	37.37	(11, CTP. 97)	1936	
394	29	16	495	(37)	1		13.65	36.2	38.42	(11, CTP. 97)	1936	
395	125	15	493	(21)	3		13.23	36.04	40.28	(31)	1974	
396	159	114	1000	(50)	2		14.03	82.7	86.84	(11, CTP. 75)	1957	
397	30	26	430	(40)	1	-	14.4	34.5	34.98	(11, CTP. 95)	1952	
398	27	27	400	(50)	1	-	14.95	35.0	34.42	(11,CTP. 95)	1970	
399	28	28	440	(37)	1	-	15.4	37.1	35.56	(11, CTP. 95)	1967	
400	28	28	400	(44)	1		15.14	36.8	35.86	(11, CTP. 95)	1967	
401	31	31	413	(20)	1	-	16.71	38.7	34.76	(11, CTP. 96)	1966	
402	34	34	413	(100)	1		14.25	29.5	30.22	(11, CTP. 96)	1954	
403	35	35	420	(91)	1		14.4	30.0	30.47	(11,CTP. 96)	1955	
404	36	36	410	(82)	1	-	14.27	29.6	30.27	(11, CTP. 96)	1955	
405	25	25	495	(47)	1	-	15.93	46.2	43.25	(47)	1975	
406	34	100	799	(-)	1	-	14.5	67.0	67.50	(11,CTP. 89)	1955	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
407	37	100	955	(42)	1	-	15.3	69.0	66.14	(11,CTP. 89)	1953	
408	60	98	800	(75)	1	-	15.0	58.0	56.67	(11, CTP. 90)	1968	
409	70	157	850	(140)	2		11.9	48.3	60.14	(11,CTP. 91)	1961	
410	57	57	385	(30)	1	-	11.8	21.7	26.70	(11, CTP. 99)	1960	
411	57	57	385	(30)	1	-	13.4	23.0	25.19	(11, CTP. 99)	1960	
412	58	58	385	(30)	1	-	14.4	25.6	26.02	(11, CTP. 99)	1960	
413	9	5	593	(40)	2	-	13.4	45.0	49.19	(11, CTP. 104)	1959	
414	23	1	380	(30)	2	-	15.12	33.0	32.67	(11,CTP.104)	1968	
415	19	20	960	(125)	1	-	14.1	54.0	56.40	(11.CTP.104)	1962	
416	52	86	580	(79)	2	-	17.27	48.4	42.19	(11, CTP. 88)	1962	
417	167	17	598	(50)	1		10.21	42.5	54.61	(42)	1969	
418	171	17	548	(50)	1	-	4.8	23.4	48.08	(40)	1972	
419	176	17	595	(42)	1		8.8	38.5	54.41	(40)	1972	
420	177	17	573	(40)	1	13.4	8.45	34.5	50.75	(40)	1972	
421	177	17	573	(40)	1	13.4	7.4	31.5	50.50	(40)	1972	
422	175	17	583	(40)	1	-	8.45	37.0	53.53	(40)	1972	
423	26	17	585	(430)	1	-31.9	20.7	38.0	21.80	(11,CTP. 98)	1962	
424	-41	17	456	(35)	1	-	20.0	53.0	41.80	(11, CTP. 99)	1962	
4 25	13	5	1850	(700)	1	20.4	9.1	49.5	96.38	(11,CTP.102)	1964	
426	13	5	1850	(700)	1	20.4	9.4	51.4	95.65	(11, CTP. 102)	1964	
427	13	5	1850	(700)	1	20.4	9.6	52.4	95.13	(11, CTP. 102)	1964	
428	13	5	1850	(700)	1	20.4	10.1	55.0	93.50	(11,CTP. 102)	1964	
429	13	5	1850	(700)	1	20.4	8.95	48.2	96.34	(11, CTP. 102)	1964	
4 30	13	5	1899	(-)	1	20.4	9.3	50.0	96.48	(11.CTP. 102)	1964	
431	76	80	785	(70)	- 4	40.1	10.17	28.2	46.39	(11,CTP. 93)	1947	[64]
432	76	80	785	(70)	4	30.7	10.17	28.2	46.39	(11, CTP. 93)	1947	[66]

16I

Результаты статистической обработки в координатах уравнений (5) и (6).

NE — число независимых уравнений (строк).

NRN — число разных реакций (сочетаний R, и R,).

NRD — число разных радикалов-заместителей с искомыми △H<sup>≠</sup><sub>p</sub>. или △△H<sup>≠</sup><sub>x</sub>.

в — стандартное отклонение в ккал/моль. Варианты:

**1**) Уравнение (5). Одновременное решение задачи МЛРА для 98 радикалов. Заранее закреплено значение  $\Delta H_{H^*}^{\neq} = 51,63$  ккал/моль.

2) То же. Величины  $D_{ij}$  для реакций разрыва связи С-NO<sub>2</sub> вычислены исходя из lg A<sub>0</sub> = 16, 0.

3) Уравнение (5) для 15 наиболее представленных радикалов.

4) Уравнение (6). Решение задачи МЛРА для I5 наиболее представленных радикалов.  $G_{NO_2}^* = 3,55$ ,  $\chi^* = 2,2$  ккал/моль.

Приведены результаты для конечной выборки строк, после исключения значимо отклоняющихся. Данные для исходной выборки указаны в скобках.

Вариант	NE	NRN	NRD	S
I)	231(297)	125(138)	93(97)	I,I(3,I)
2)	213(297)	II7(I38)	95(97)	0,9(3.2)
3)	107(134)	35(41)	I5(I5)	I,3(2,6)
4)	65(81)	31(34)	I5(I5)	I,4(3,0)

#### Литература

- I. Палъм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орган. соедин., <u>19</u>, III (1982).
- 2. Tsang W. Int. J. Chem. Kinet., 1, 245 (1969).
- 3. Tsang W. J. Phys. Chem., 76, 143 (1972).
- Benson S.W., O'Neal H.E. Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, NSRDS-NBS 21, 1970.
- Benson S.W., O'Neal H.E. Thermochemistry of Free Radicals, chap. 17 in Free Radicals, ed. by J.K. Kochi, John Wiley and Sons, N.Y. 1973.
- Troe J. Ann. Rev. Phys. Chem., <u>29</u>, 223, Palo Alto, Calif. (1978).
- 7. Бенсон С. Термохимическая кинетика. "Мир", М., 1971.
- 8. Forst W.J. Phys. Chem., 83, 100 (1979).
- 9. Пальм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орг. соед., <u>18</u>, 445 (1981).
- Пальм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орг. соед., 26, 149 (1981).
- II. Веденеев В.И., Кибкало А.А. Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций, "Наука", М., 1972.
- Chen C.-J., Back M.H., Back R.A. Can. J. Chem. <u>53</u>, 3580(1975).
- 13. Asmus T.W., Houser T.J. J. Phys. Chem. 73, 2555 (1969).
- 14. Pacey P.D., Purnell J.H. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, <u>68</u>, 1462 (1972).
- Clark J.A., Quinn C.P. J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 706 (1976).
- Marshall R.M., Purnell H., Storey P.D. J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 85 (1976).
- Barronnet F., Dzierzinsky M., Come C.M., Martin R., Niclause M. Int. J. Chem. Kinetics, <u>3</u>, 197 (1971).
- Halstead M.P., Konar R.S., Leathard D.A., Marshall R.M., Purnell J.H. Proc. Roy. Soc., <u>A</u>, <u>310</u>, 525 (1969).

**I93** 

- 19. Pacey P.D. Canad. J. Chem., 51, 2415 (1973).
- 20. Tsang W. Int. J. Chem. Finetics, 5, 651 (1973).

- 21. Trenwith A.B. Trans. Faraday Soc., 66, 2805 (1970).
- 22. Bradley J.N., West K.O. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 558 (1976).
- 23. Hughes D.G., Marshall R.M., Purnell J.H. J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 3, 594 (1974).
- 24. Golden D.M., Solly R.K., Gac N.A., Benson S.W. J. Amer. Chem. Soc., <u>94</u>, 363 (1972).
- 25. Tsang W. Int. J. Chem. Kin. 3, 173 (1976).
- 26. Tsang W. Int. J. Chem. Kin. 2, 23 (1970).
- 27. Данилов О.Б., Елагин В.В., Залесский В.D., Ячнев И.Л. Кинетика и катализ, <u>16</u>, 302 (1975).
- 28. Kominar R.J., Krech M.J., Price S.J. Can. J. Chem., <u>54</u>, 2981 (1976).
- Maloney K.L., Falmer H.B., Seery D.J. Int. J. Chem. Kinet., 4, 87, (1972).
- Tschuikow-Roux E., MacFadden K.O., Jung K.H., Armstrong D.A. J. Phys. Chem. <u>77</u>, 734 (1973).
- 31. Rauch F.C., Fanelli A.J., J. Phys. Chem. <u>78</u>, 2189 (1974).
- 32. Sullivan J.M., Akworthy A.E., Houser T.J. J. Phys. Chem. 74, 2611 (1970).
- 33. Egger K.W., Vitins P. Helv. Chim. Acta 57, 214 (1974),
- 34. Glänser K., Troe J. Helv. chim. Acta 55, 2884 (1972).
- 35. Glänzer K., Troe J. Helv. chem. Asta 56, 577 (1973).
- 36. Glänzer von K., Troe J. Helv. chim. Acta, <u>56</u>, 1691 (1973).
- 37, Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1239 (1971).
- 38. Матвеев В.Г., Назин Г.М. Изв. АН СССР, сер. хим., 774 (1975).
- Салахиев В.М., Шарнин Г.П. Тр. Казан. хим.-технолог. ин-та, 73 (1973).
- 40. Максимов D.Я. Ж. физ. хим. 46, 1726 (1972).
- 41. Максимов D.Я., Дубовицкий Ф.И. ДАН СССР, 170, 371 (1966), цит. по /40/.
- 42. Максимов D.Я. Ж. физ. хим. 43, 725 (1969), цит. по /40/.

- 43. Максимов Ю.Я. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1963, стр. 338; цит. по /40/.
- 44. Camilleri P., Marshall R.M., Purnell H. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1491 (1975).
- 45. Crawford R.J., Tekagi K. J. Amer. Chem. Soc., <u>84</u>, 7406 (1972).
- 46. Waring C.E., Krasting G. J. Phys, Chem. 74, 999 (1970).
- 47. Descamps B., Forst W. Can. J. Chem., 53, 1442 (1975).

48. Pacey P.D. Can. J. Chem., 53, 2742 (1975).

- 49. Paul S., Back M.H. Can. J. Chem., 53, 3330 (1975).
- 50. Lalonde A.C., Price S.J.W. Can. J. Chem. 49, 3367(1971).
- 51. Price S.J., Richard J.P., Rumfeldt R.C. Can. J. Chem., <u>51</u>, 1397 (1973).
- 52. Johnson R.P., Price S.J.W. Can. J. Chem., 50, 50 (1972).
- 53. Gilroy K.M., Price S.J., Webster N.J. Can. J. Chem., 50, 2639 (1972).
- 54. Davidson I.M.T., Howard A.V. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 69 (1975).
- 55. Choo K.J., Mendenhall G.D., Golden D.M., Benson S.W. Int. J. Chem. Kinet. <u>6</u>, 813 (1974).
- 56. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений, "Мир", М., 1971.
- 57. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. "Химия", М., 1975.
- Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. "Химия", М., 1968.
- 59. Goy C.A., Lord A., Pritchard H.O., J. Phys. Chem. <u>71</u>, 1086 (1967).
- 60. Badoche M., Bull. Soc. Chim. France, 8, 212 (1941).
- 61. Лебедева Н.Д., Катин D.A. Деп. ВИНИТИ № 4373-72; ЖФХ, 46, 1888 (1972)
- 62. Vriens G.M., Hill A.C. Int. Eng. Chem., 44, 2732(1952).
- 63. Hartley K., Pritchard H.O., Skinner H.A. Trans. Faraday Soc. <u>46</u>, 1019 (1950).
- 64. Skinner H.A. Advan. Organomet. Chem., 2, 49 (1964).

TRU Raamatukogu

65. Davies J.V., Pope A.E., Skinner H.A., Trans. Faraday Soc., 195 59, 2233(196)).

- 66. Lippincott E.R., Tobin M.C., J. Amer. Chem. Soc., <u>75</u>, 4141 (1953).
- 67. Баландин А.А., Клабумовский Е.И., Козина М.П., Ульянова О.Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 12 (1958).
- Good W.D., Scott D.W., Lacina J.L., Mc Cullough J.P., J. Phys. Chem., <u>63</u>, 1139 (1959).
- 69. Hall H.K., Baldt J.H., J. Amer. Chem. Soc., <u>93</u>, 140 (1971).
- 70. Benson S.W., Gruickshank F.R., Golden D.M. etc. Chem. Revs., <u>69</u>, 279 (1969).
- 71. Landolt-Börnstein Tabellen, Sechste Auflage, Band II, Teil 4, "Kalorische Zustandgrössen, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- 72. Кабо Г.Я., Андреевский Д.Н. Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол., 575 (1965).
- 73. Kobo K.A., Harrison R.M., Petrol. Refiner., <u>33</u>, 161, (1954).
- Коробов В.В., Фрост А.В. Свободная энергия органических соединений. М., Изд-во ВХО им. Менделеева, 1953.
- 75. Pihlaja K., Heikkilä J. Acta Chem. Scand., <u>22</u>, 2731 (1968).
- 76. Pilcher G., Skinner H.A., Pell A.S., Pope A.E, Trans. Faraday Soc., <u>59</u>, 316 (1963).
- 77. Mortimer C.T., Fritchard H.O., Skinner H.A., Trans. Faraday Soc., <u>48</u>, 220 (1952).
- 78. Holcomb D.E., Dorsey C.L., Ind. Eng. Chem., 41, 2788(1949).
- 79. Лебедев D.A., Мирошниченко Е.А., Кнобель D.К. Термохимия нитросоединений. "Наука", М., 1970.
- 80. Hu J.-H., White D., Johnston H.L., J. Amer. Chem. Soc., 75, 5642 (1953).
- 81. Андреевский Д.Н. ЖФХ, 43, 2713 (1969).
- 82. Benson S.W., Bues J.H., J. Chem. Phys., 29, 546 (1958).
- 83. Carson A.S., Carson E.M., Wilmshurst B., Nature, <u>170</u>, 320 (1952).
- Kogerman P.N., Sitzbar Naturforsch-Ges. Univ. Tartu, 41, (3-4), 62 (1934).

- Мирошниченко Е.А., Лебедев D.А., Певелев С.А., Гулевская В.И., Файнзильберг А.А., Апин А.Я. ЖФХ, <u>41</u>, 1477 (1967).
- 86. Carpenter L.A., Zimmer M.F., Baroody E.E., Robb R.A. J. Chem. Eng.Data, 15, 553 (1970).
- 87. Лебедева Н.Д., Катин Ю.А., Ахмедова Г.Я. Деп. ВИНИТИ № 2945-71, ЖФХ, 2103 (1971).
- Engel P.S., Wood J.L., Sweet J.A., Margrave J.L., J. Amer. Chem. Soc., <u>96</u>, 2381 (1974).
- 89. Coates G.E., Sutton L.E., J. Chem. Soc., 1187 (1948).
- 90. Baker G., Littlefair J.H., Shaw R., Thynne J.C.J. J. Chem. Soc., 6970 (1965).
- 91. Benson S.W., J. Amer. Chem. Soc., 86, 3922 (1964).
- 92. Gray P,, Williams A., Chem. Rev., 59, 239(1959).
- 93. Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.M., Levine S., Jaffe I., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (NBS Circular No. 500), Washington, D.C., 1952.
- 94. Good W.D., J. Chem. Eng. Data, 17, 28(1972).
- Mackle H., McClean R.T.B., Trans.Faraday Soc., <u>58</u>, 895 (1962).
- 96. Hartley K., Pritchard H.O., Skinner H.A., Trans.Faraday Soc., 47,254 (1951).
- 97. Pittam D.A., Pilcher G.J. Chem.Soc., Faraday Trans. I, 2224 (1972).
- 98. Good W.D., J. Chem. Thermodynam., 2, 237(1970).
- 99. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и и сродство к протону. "Наука", М., 1974.
- 100. Tsang W. Int. J. Chem. Kinet., 10, 821 (1978).
- 101. Forst W., Turrell S. Int. J. Chem. Kinet., 13, 283(1981),

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, нып. 2(70), 1983

УДК 541.12.012

МОДЕЛЬ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ПОВЕДЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ СЛАБОГО ОСНОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Ю.Л.Халдна

Институт химии АН ЭССР, ул. Акадеемия тээ, д. 15, Таллин, 200026

Поступило 29 марта 1983 г.

Определяемый методом распределения коэффициент активности слабого основания в водных растворах кислот отражает изменения в энергии сольватации неионизированного негидратированного основания (В). Показано, что коэффициент активности реально существующего в водном растворе гидратированного основания (В. ЪНо) может быть вычислен по уравнению в.ьно = в. ано. Предположено, что при равновесном распределении относительные изменения концентрации слабого основания в водной фазе линейно зависят от изменений молярных концентрации всех присутствующих в водном растворе кислоты ионных и неионных частиц. На основе указанного предположения выведено расширенное уравнение Сеченова, предложенное теперь для интерпретации поведения коэффициента активности в водных растворах кислот.

Коэффициенты активности слабых оснований играют важную роль при исследовании их основности <sup>1-3</sup>. Соответствующие работы подытожены в обзоре К.Эйтса и Р.Макклеллэнда <sup>1</sup>. Посколько только коэффициент активности неионизованного основания может быть определен без применения некоторых дополнительных предположений, большинство выполненных до сих пор исследований занимается этим коэффициентом активности. Установлено, что органические соединения разного строения и состава обнаруживают весьма разные типы поведения  $f_B$  в водных растворах сильных кислот <sup>1</sup>. По имеющимся у нас сведениям до сих пор не предпринимались попытки вывести уравнение, связывающее изменения r<sub>R</sub> с ионным (и неионным) составом рассматриваемой сильнокислой системы. Цель настоящей работы - вывести такое уравнение.

Во-первых, можно допустить, что все органические соединения, заметно растворимые в воде и водных растворах сильных кислот, в водных растворах подвергаются гидратации. В случае слабых оснований по-видимому доминирует электрофильная гипрация 4. Коэффициент активности неионизованного основания вычисляется при методе распределения по уравнению 1

$$\mathbf{f}_{\mathrm{B}} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{o}}^{-1} , \qquad (1)$$

где D и D - значения коэффициента распределения в стандартном состоянии (в воде) и в водном растворе сильной кислоты, соответственно.

Допуская, что в органической фазе рассматриваемое основание существует только лишь в негидратированной форме (В) 5 . МЫ МОЖЕМ Написать

$$D_{o} = [B]_{opr} \cdot [B]_{o}^{-1}$$
(2)

И

 $D = [B]_{ODT} \cdot [B]^{-1},$ где [B] органической фазе и

[В], [В] - концентрация В в воде и в водном растворе сильной кислоты, соответственно.

Из рис. 1 видно, что [В] Орг имеет одно и то же значение в уравнениях (2) и (3). Следовательно, уравнение (I) можно переписать в виде

$$\mathbf{f}_{\mathrm{B}} = \left[ \mathrm{B} \right]_{\mathrm{O}} \cdot \left[ \mathrm{B} \right]^{-1} \tag{4}$$

Таким образом, метод распределения дает нам коэффициент активности негидратированного основания (В), а не гидратированной частицы (B.bH. 0), доминирующей в реальных водных растворах. необходимо добавить, что в случае заметной протонизации основания В следует ввести соответствующую поправку 1 :

$$\mathbf{f}_{\mathrm{B}} = \frac{\left[\mathrm{B}\right]_{\mathrm{o}}}{\left[\mathrm{B}\right]} \left(\mathbf{1} + \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{K}_{\mathrm{BH}^{+}}}\right) , \qquad (5)$$

где h - подходящяя для В шкала кислотности и К<sub>ВН</sub>+ - константа основности основания В.



Рис. I. Схема опыта по распределению соединения В.

Для того, чтобы вычислить коэффициент активности для частицы B.bH<sub>2</sub>O, нам необходимо учесть равновесие, имеющее место в водной фазе

$$B_{\mathbf{b}}H_{2}0 \Longrightarrow B + \mathbf{b}H_{2}0 \tag{6}$$

с константой равновесия

$$\mathbf{K} = \frac{\left[\mathbf{B}\right] \cdot \mathbf{a}_{\mathrm{H}_{2}\mathbf{O}}^{\mathrm{H}}}{\left[\mathbf{B} \cdot \mathbf{b} \, \mathrm{H}_{2}\mathbf{O}\right]} \tag{7}$$

Комбинируя уравнения (4) и (7) (выписывая при этом (7) дважды – для воды и для водного раствора кислоты), мы получим

$$e_{\rm B} = \frac{\left[ B. \ b \ H_2 0 \right]_0 \ .a_{\rm H_2 0}^{\rm b}}{\left[ B. \ b \ H_2 0 \right]}, \qquad (6)$$

где [B. bH20] и [B. bH20] - концентрации B. bH20 в воде и в водном растворе сильной кислоты, соответственно. Теперь можно писать

$$\mathbf{f}_{B. \ \mathbf{bH}_{2}\mathbf{0}} = \frac{[B. \ \mathbf{b} \ \mathbf{H}_{2}\mathbf{0}]_{0}}{[B. \ \mathbf{b} \ \mathbf{H}_{2}\mathbf{0}]} = \mathbf{f}_{B} \cdot \mathbf{a}_{H_{2}0}^{-\mathbf{b}}$$
(9)

В водных растворах сильных кислот активность воды  $(a_{H_20})$ уменьшается с ростом концентрации кислоты, так что  $a_{H_20}$  становится <1. Следовательно,  $f_{B. bH_20} \ge f_{B}$ . Отношение f B. bH<sub>2</sub>O ·  $f_{B}^{-1} = a_{H_20}^{-b}$  имеет более высокие значения для оснований, в большей степени гидратированных, т.е. для оснований, имеющих больше неподеленных пар электронов.

Второй вопрос состоит в том, каким образом значения г в и/или 1В. вн. о зависят от аналитической концентрации сильной кислоты в его водном растворе. Так, например, если аналитическая концентрация серной кислоты растет, молярные концентрации таких частиц, как s 04, H s04, H s04, H s04, H 30+, H50+ т.д. изменяются в широких пределах 6.7. Для того, чтобы построить количественную модель для описания связи между значениями  $\mathbf{f}_{B}$  (  $\mathbf{f}_{B.b \ H.0}$  ) и концентрациями разных частиц, присутствующих в рассматриваемом водном растворе сильной кислоты, допустим, что у нас имеется гипотетическая система. состоящая из очень большого объема органической фазы и небольшого объема водной фазы. Изучаемое соединение (В) равновесно распределено между указанными фазами. Следуя предложению А.Б.Здановского 8, высказанного для случая, когда изучаемое соединение является электролитом, можно допустить, что относительные изменения концентрации изучаемого соединения линейно зависят от концентраций присутствующих в растворе частиц:

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{[\mathbf{B}]} = \mathbf{A}_{\mathbf{I}} \mathbf{d} \mathbf{c}_{\mathbf{I}} + \mathbf{A}_{2} \mathbf{d} \mathbf{c}_{2} + \dots + \mathbf{A}_{n} \mathbf{d} \mathbf{c}_{n}$$
(10)

где  $A_1$ ,  $A_2$ , ...  $A_n$  - постоянные коэффициенты и  $c_1$ ,  $c_2$ ,... $c_n$  - молярные концентрации частиц, присутствующие в растворе (т.е.  $so_4^2$ ,  $Hso_n^2$  и т.д.).

После интегрирования в пределах от воды до данного раствора кислоты, уравнение (10) дает

20I

$$\ln \frac{[B]_{0}}{[B]} = A_{1}c_{1} + A_{2}c_{2} + \dots + A_{n}c_{n}$$
(II)

Учитывая уравнения (4) и (9), мы можем писать log  $f_B = A_1'c_1 + A_2'c_2 + \dots + A_n'c_n$  (12)

И

$$\log \mathbf{f}_{B.bH_{2}0} = A_{1}^{*}c_{1} + A_{2}^{*}c_{2} + \dots + A_{2}^{*}c_{n} - b \log a_{H_{2}0}$$
(13)

Выведенное уравнение (II) кажется вполне приемлимым, посколько оно представляет собой расширенную форму уравнения Сеченова /I,9/, применимость которого во многих случаях хорошо известна /8-II/. Согласно общепринятым взглядом на сущность чисел гидратации /IU/ можно ожидать, что гидратационный параметр ( b ) в уравнении (I3) не является по всей вероятности постоянной,если аналитическая концентрация сильной кислоты в растворе изменяется в широких пределах.

### Литература

- I. K.Yates and R.A.McClelland, in Progress in Physical Organic Chemistry, v. 11, J.Wiley and Sons, N.Y., London, Sidney, 323 (1974).
- 2. Ю.Халдна, Успехи химии, 49, II74 (1980).
- 3. R.A. Coxand K.Yates, J. Am. Chem. Soc., 100, 3861(1978).
- 4. Т.К.Родима, Ш.Л.Халдна, Т.А.Стауб, Реакц. способн. орг. соедин., 7, 1258 (1970).
- 5. Т.К.Родима, Л.Э.Эррелине, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., <u>6</u>, 214 (1969).
- 6. H.Chen, D.E.Irish, J. Phys. Chem., 75, 2672 (1971).
- 7. Н.Б.Либрович, В.Д.Майоров, Изв. АН СССР, Сер. хим., 684 (1977).
- А.Б.Здановский, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института галургии, № 21, Физико-химические исследования соляных систем. Госхимиздат, М.Л., 26 (1949).
- М.И.Бакеев, Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов, Изд. Наука Каз. ССР, Алма-Ата, 10, 179 (1978).

- 10. W.F.Devit and F.A.Long, J. Am. Chem. Soc., <u>74</u>,1773 (1952).
- 11. W.L.Masterton and Tei Pei Lee, J. Phys. Chem., <u>74</u>, 1776 (1970).

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. 2(70), 1983

## УДК 539.19 + 541.6 : 547.26

# ФОТОВЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ. 2. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского госуниверситета, г. Тарту, ЭССР

Поступило I февраля 1983 г.

Измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) 9 алифатических простых эфиров и трех 0- и N-метилзамеценных гидроксиламинов. Обсуждаются эффекты ствоения на ФЭС простых эфиров. Исследуются возможности полуэмпирического метода ШДП/2 в интерпретации ФЭС указанных молекул.

В предыдущей статье данной серии изучались ФЭС некоторых алифатических спиртов как с точки зрения эмпирических зависимостей между IP и энергетическими параметрами (сродство к протону (РА), энергии связи электронов внутренних оболочек и т.д.), так и квантовохимическими методами. В настоящей работе на примере простых эфиров изучаются эффекты галогензамещения на ФЭС. Рассматривается и влияние некоторых других заместителей на фотоэлектронный спектр простых эфиров. В то время как ФЭС алкилзамещенных эфиров изучены довольно основательно<sup>2, 3, 4</sup>, имеется ограниченное количество работ, где изучаются ФЭС эфиров с электроотрицательными заместителями. ФЭС некоторых сложных перфторэфиров рассмотрены в работе<sup>5</sup>, в<sup>6</sup> исследованы спектры галогензамещенных про-пиленоксида, а в<sup>7</sup> сняты ФЭС ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe. Кроме того, изучены спектры F<sub>2</sub>O и Cl<sub>2</sub>O<sup>8</sup>, а также CF<sub>3</sub>OF<sup>9</sup>. ФЭС кремнийсодержащих эфиров исследовались в двух ра-ботах<sup>IO</sup>, II

#### Экспериментальная часть

Методика определения IP и используемая аппаратура описаны в первой статье<sup>I</sup> настоящей серии. Для калибровки спектров повсеместно использовался аргон. Вертикальные потенциалы ионизации (IP<sub>v</sub>) определены как максимумы полос из ФЭС, а адиабатические (IP<sub>a</sub>) как начало полосы с добавлением полуширины линии аргона в спектре. Представленные на рис. I ФЭС являются средними из повторного сканиирования спектра. Определенные из ФЭС значения IP<sup>\*</sup>, а также известные значения, определенные другими методами, собраны в табл. I. Некоторые значения первых адиабатических IP определены также методом фотоионизации (PI).

Использовались, как правило, продажные препараты. Исключение составляют лишь CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, которые синтезировались нами стандартным образом. H<sub>2</sub>NOMe, MeNHOMe и MeONMe<sub>2</sub> превращались из соответствующих гидрохлоридов в нейтральную форму воздействием на последних водным раствором КОН. Чистота их проверялась методом газожидкостной хроматографии. Для освобождения жидкостей от растворенных в них газов все вещества перед снятием спектра подвергли нескольким циклам вымораживания в жидком азоте с последующей откачкой.

Для большинства исследуемых в данной работе эфиров, а также для простых эфиров, используемых для сравнения, проведены квантовохимические расчеты полуэмпирическим методом ШДП/2 с оригинальной параметризацией<sup>12</sup>. Использовались "оптимальные" длины связей, предложенные в работе<sup>13</sup>: C0 = I.367 Å, CC = I.457 Å, CH = I.II9 Å, CF = 1.343 Å, а CCl = 1.67 Å, SiO = 1.63 Å и SiC = 1.87 Å приняты нами на основе результатов этой работы. Все валентные углы считались тетраэдрическими. Так как последовательность и характер локализации рассчитанных МО зависит от конформа-

<sup>\*</sup> Как в работе<sup>1</sup>, часть представленного в этой работе материала уже была представлена и использована при обсуждении различных аспектов зависимости IP от строения и сродств к протону (см. ссылки в работе<sup>1</sup>).





Рис. I. Фотоэлектронные спектры некоторых простых эфиров.



Рис. I. Фотоэлектронные спектры некоторых простых эфиров (продолжение).

# Таблица

Потенциалы ионизации простых эфиров и некоторых других кислородсодержащих соединений, определенные из ФЭС и рассчитанные энергии орбиталей (-£) в электронвольтах 1. Me<sub>2</sub>0 2. MeOEt

2	4-3	1G <sup>a</sup>				4-31	Ga		
IPv	- E MO		<u>- 8</u>		IPav	- ٤	MO		<u>CND0/2</u> - E
I. 10.04 2. 11.91 3. 13.43 4. 14.20 5. 16.0 6. 7. 16.5	11.36 12.76 14.33 15.04 17.20 17.67 17.97	2b <sub>2</sub> 6a <sub>1</sub> 4b <sub>1</sub> 1a <sub>2</sub> 3b <sub>1</sub> 5a <sub>1</sub> 1b <sub>2</sub>	<sup>n</sup> o <sup>n</sup> o лсн <sub>3</sub> лсн <sub>3</sub> осо лсн <sub>3</sub> лсн <sub>3</sub>	14.33 16.07 16.25 18.63 21.91 24.25 25.57	1. 9.86 2. 11.60 3. 12.57 4. 13.13 5. 13.94 6. 14.70 7. 15.72 8. 16.53 9. 17.14	11.27 12.59 13.60 13.72 14.55 15.89 16.96 17.56 18.27	4a <sup>11</sup> 13a 12a 3a" 11a 2a" 10a 9a' 9a' 6 1a <sup>n</sup> 5	no To Solution	13.99 15.48 15.64 16.31 18.14 21.27 22.55 23.85 26.98

а) из работы<sup>2</sup>

208

6)  $E_{TOT} = -37.260I$  a.e.;

последовательность МО и их характеры те же.

а) из работы2

6)  $E_{\text{TOT}} = -45.9601$  a.e.;

последовательность МО и их характеры те же.

3. CF\_CH\_OMe

Продолжение таблицы I 4. СF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OBt

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	_			-	the second	5.7			_	
I. 10.69 15.14 $a_{I}^{"}$ n I. 10.35 14.70 $a_{I}^{"}$ n I. 13.80 18.62 $a_{I}^{"}$ n I. 10.35 16.14 15a' To I. 10.40 13.62 $a_{I}^{"}$ n I. 10.40 19.42 12a' $a_{I}$ n I. 10.40 13.66 14a' $a_{I}$ n I. 19.81 $a_{I}^{"}$ n I. 19.33 $a_{I}^{"}$ n I. 19.81 $a_{I}^{"}$ n I. 19.40 13a' I. 19.40 I. 10.40	I	pa v	CND - E	MO		20. Ja	IP <sub>v</sub> <sup>a</sup> -	CNDO, -E	/2 <b>6</b> MO	
10. 19.11 60.00 38 Horr	I. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13.	I0.69 I2.38 I3.80 I4.40 I5.49 I6.70 I7.18 I9.I4 20.32	15.14 15.44 16.74 18.62 19.42 19.81 20.64 21.08 21.40 21.83 22.52 24.80 26.36	8a <sup>"</sup> 14a' 13a' 7a" 12a' 6a" 11a' 5a" 10a' 4a" 9a' 3a" 8a'	<sup>D</sup> O CCC DO ICH <sub>2</sub> n <sub>F</sub> n <sub>F</sub> n <sub>F</sub> n <sub>F</sub> n <sub>F</sub> n <sub>F</sub> n <sub>F</sub> n <sub>F</sub> cCO Do IOH <sub>2</sub> CCF	I. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15.	10.35 10.38 10.56 12.26 13.21 15.49 16.67 (17.5) 19.11	14.70 15.10 16.14 16.77 18.06 19.33 19.40 20.26 20.98 21.01 21.69 22.21 23.59 25.17 25.85	9a" 16a' 15a' 8a" 14a' 7a" 13a' 12a' 6a" 5a" 11a' 4a" 10a' 9a' 3a"	<sup>n</sup> o <b>G</b> CC, <b>G</b> CO <b>T</b> CH <sub>2</sub> <b>T</b> CH <sub>2</sub> <b>T</b> CH <sub>3</sub> <b>n</b> <sub>F</sub> <b>G</b> CO, <b>n</b> <sub>F</sub> <b>n</b> <sub>F</sub>

a)  $\exists \text{Ta} padota$   $(\text{IP} (I) = 10.53, \text{IP}_{a}^{(\hat{Z})} = 11.99, \text{IP}_{a}^{(3)} = 13.19)$ 6)  $\exists \text{Ta} padota, \text{IP}_{a}^{(3)} = 23.0210$ 

- $E_{TOT}^{=} -126.9310$  a.e.
- a) Эта работа  $(IP_a^{(I)} = I0.27$
- б) Эта работа, Е<sub>тот</sub> = -I35.63I5 а.е.

209

Продолжение таблицы I

5. ClCH <sub>2</sub> OEt	6. HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OBu	7. $(n-C_4F_9)_2^0$
IP <sup>a</sup> CNDO/2 <sup>6</sup> MO	IPa	IPav
1. 10.50 13.61 5a'' $n_{C1}$ , $n_0$ 2. 11.06 13.80 11a' $n_{01}$ 3. 11.42 14.29 4a'' $n_0$ , $n_{01}$ 4. 15.79 10a' $\sigma_{CC1}$ , $\sigma_{C0}$ 5. 12.39 16.10 9a' $n_0$ 6. 13.09 16.92 3a'' $n_0$ , $T_{CH_3}$ 7. 13.70 18.53 8a' $T_{CH_3}$ 8. 14.88 20.72 7a' $n_0$ , $T_{CH_3}$ 9. 23.41 2a'' $T_{CH}$ 10. 17.06 23.62 6a' $\sigma_{C0}^2$	1. 11.80 1 2. 15.01 2 3. 15.86 3 4. 18.76	<ul> <li>13.30</li> <li>16.11</li> <li>17.75</li> </ul>
a) Эта работа (IP <sub>a</sub> <sup>(I)</sup> = I0.30) 5) Эта работа, E <sub>тот</sub> = -6I.380I a.e.	а) Эта работа (IP <sub>a</sub> <sup>(I)</sup> = I0.78)	a) $\exists \tau a pado \tau a$ $(IP_{a}^{(I)} I2.68, IP_{a}^{(2)} I5.60);$ us - sa oneuar- $ku \ b pado \tau e^{I4}$ $d r s \exists \tau o r o coe-$ d u h e h u s oundou- h o n p u n u ca h o $c \tau p o e h u e$ $[(CF_{3})_{3}C]_{2}O.$

ции молекулы, для которой проведен расчет: нами определены наиболее стабильные ШДД/2 конформации молекул. 8. Cl\_CHOMe

Продолжение таблицы I 9. NCCH<sub>2</sub>OMe

IPva	CN	1D0/20	5	-	IP <sup>a</sup> v	CNI	00/2 <sup>0</sup>	1
I. I0.98 2. II.35 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. IO.	I3.4I I4.10 I4.49 I4.58 I5.06 I7.18 I8.03 I8.83 21.82 23.95	6a" 10a' 5a" 9a' 4a" 8a' 7a' 3a" 6a' 2a"	<sup>n</sup> C1, <sup>n</sup> 0 <sup>n</sup> C1 <sup>n</sup> C1 <sup>n</sup> C1, <sup>n</sup> 0 <sup>n</sup> 0, <sup>n</sup> C1 <sup>T</sup> CH <sub>3</sub> <sup>T</sup> CH <sub>3</sub> <sup>T</sup> CH <sub>3</sub> <sup>T</sup> CH <sub>3</sub> <sup>T</sup> CH <sub>3</sub> <sup>T</sup> CH <sub>3</sub> <sup>T</sup> CH <sub>3</sub>	I. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10.	I0.96 I2.62	14.36 15.54 16.14 16.17 17.57 19.33 20.82 23.60 26.00 26.95	4a" 10a' 9a' 3a" 8a' 7a' 2a" 6a' 5a' Ia"	no 57 см, ño 57 см, ño ño, 77 см 7 м 77 сн <sub>2</sub> , 7 см 77 сн <sub>3</sub> 77 сн <sub>3</sub> 77 сн <sub>3</sub> 77 сн <sub>2</sub>
а) Эта раб IP(2) <sub>=</sub> б) Эта раб	ота (I) II.I9) ота, Е,	$P_a^{(I)} =$ rot <sup>=</sup>	10.84, -68.1184	a.e	а) Э ( . б) Э Е	та рабо IP <sub>a</sub> = та рабо тот <sup>=</sup>	ота, 10.75 ота, -55.03	5) BI5 a.e.

В таблице I собраны как результаты наших расчетов, так и некоторые результаты неэмпирических квантовохимических расчетов других авторов. Использованы общепринятые обозначения симметрии МО и характера локализации (например,  $n_0$ ,  $\sigma_{\rm CC}$ ,  $\sigma_{\rm SiC}$ , псевдо- $\pi_{\rm CH_2}$  и т.д.).

10. Et\_0

IP <sup>a</sup>		4-3	G		D0/2 0		
	v	-2	MO		3-	МО	
I. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11.	9.61 11.08 11.92 16.23	II.24 I2.43 I3.08 I3.35 I4.13 I4.44 I4.95 I6.04 I6.51 I7.87 I8.56	5a 16a' 15a' 4a" 14a' 3a" 13a' 12a' 2a" 11a' 1a"	ng no occ JCH2 TCH3	13.77 15.06 15.18 15.30 16.88 18.29 19.61 21.60 23.41 25.26 26.73	5a" IIa' I0a' 4a" 9a' 3a" 8a' 7a' 2a" 6a' 5a'	<sup>n</sup> 0 σ <sub>C0</sub> , σ <sub>CC</sub> <sup>n</sup> 0 u <sub>CH2</sub> u <sub>CH3</sub> σ <sub>C0</sub> , σ <sub>CC</sub> w <sub>CH3</sub> σ <sub>C0</sub> , σ <sub>CC</sub>

а) Из работы<sup>2</sup>

б) Эта работа, Е<sub>тот</sub> = -54.6598 а.е.

### Обсуждение результатов.

Как и в первой статье данной серии нами принята точка зрения, что для достоверной интерпретации ФЭС достаточно сложных молекул подходит лучше всего комплексный подход. В случае молекул, ФЭС которых содержат много перекрывающихся бесструктурных полос и несколько конкурирующих центров ионизации, полезными оказываются зависимости<sup>16</sup> между IP и некоторыми независимыми энергетическими параметрами молекулы.

Для простых эфиров нами установлена<sup>16</sup> общая линейная зависимость между сродством к протону (РА) в газовой фазе и

Продолжение таблицы І

11. Me<sub>3</sub>SiOMe

12. (Me3Si)20

1	TPA	CI	100/2	5 1		TP <sup>a</sup>	CNDO/26		
	v	3-	МО				-8	МО	
I. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9.	9.85 10.64 12.33 13.82	13.61 13.79 14.69 14.95 17.34 17.92 18.09 19.09 19.82	7a" 12a' 11a' 6a" 10a' 9a' 5a" 4a" 8a'	no Sic No Sio TCH CO TCH CO TCH CO CO	I. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13.	9.69 10.54 12.21 13.84	13.61 13.63 13.96 13.99 14.29 16.12 16.59 16.73 16.80 18.40 18.40 18.47 18.71 19.39	$ \begin{array}{c} {\rm I7a}' \ {\rm 6~sic} \\ {\rm I1a} \ {\rm n_0} \\ {\rm I6a}' \ {\rm 7_{CH}} \\ {\rm I0a}' \ {\rm 0~sic} \\ {\rm I5a}' \ {\rm 7_{CH}} \\ {\rm 9a}'' \ {\rm 7_{CH}} \\ {\rm 14a}' \ {\rm \bar{n_0}} \\ {\rm 13a}' \ {\rm \bar{n_0}} \\ {\rm 8a}'' \ {\rm n_0} \\ {\rm 7a}'' \ {\rm 7_{CH}} \\ {\rm I2a}' \ {\rm \pi_{CH}} \\ {\rm I2a}' \ {\rm \pi_{CH}} \\ {\rm 6a}'' \ {\rm \pi_{CH}} \\ {\rm Ia}' \ {\rm n_0} \end{array} $	
a)	Этар IP(2) IP(3)	абота ( = I0.39	$IP_a^{(I)}$	<b>9.6</b> I,		а) Эта IP <sub>a</sub> см.	работ I) <sub>=</sub> 9. также	a; 64+0.01 (PI), II	
G)	Этар Етот	абота, = -60.I	737 a	.e.		б) Эта Е <sub>то</sub>	работ г = -8	a, 3.1750 a.e.	

Продолжение таблицы І

13. t-BuOMe

Ι.

2.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

9.

IO.

II.

I2.

I3.

14.

14. t-Bu 0 ------CNDO/20 CNDO/20 IP<sup>a</sup> IPa - E MO MO -5 I7a Ι. 9.16 II.66 9.48 13.12 7a no IIa" I3.69 2. 10.24 12.59 I2a 0 dd I6a' 3. I0.95 I3.80 I5.I9 IIa 000 I5.94 6a 4. 14.13 I5a' no, TCH IOa" I7.06 5. I4.30 I0a TCH. 17.19 6. I5.54 9a' 5a T CH 7. I5.67 I4a' **I8.I8** 9a JI CH2 I3a' 4a 8. I6.93 18.26 fi<sub>CH</sub>3 8a " 8a' 9. 17.37 20.36 3a" 7a." 22.60 TCH3 IO. I7.7I 7a' 6a" TCH 3 23.73 II. 18.29 2a" 12. I2a' 24.15 I9.02 no 5a" 6a' 24.9I TCH-I3. **I9.7I** 5a' I4. IIa' 26.83 GCO 20.83 а) Из работы<sup>3</sup> а) Из работы 15 б) Эта работа,  $E_{mom} = -63.3174$  a.e. б) Эта работа,  $E_{\rm TOT} = -89.2398$  a.e. вертикальными IP неподеленной пары кислорода (I).  $IP_{r} = -0.057(0.002)PA + 21.327(0.517); r = 0.985;$ s = 0.08 3B; s% = 5.0; n = 17 r -- коэффициент корреляции, где s -- стандартное отклонение, s% =  $(s/\Delta IP_{max})100$ , где AIP -- максимальный диапазон изменения коррелируемой 214

	15. H <sub>2</sub> NOMe <sup>a</sup>	16.	MeHNCMe <sup>a</sup>	17. MeONMe2a
	IPo		IP <sup>B</sup> v	IPa
I.	10.16	Ι.	9.39	I. 8.78
2.	I0.93	2.	10.22	
3.	I2.94	3.	12.61	
4.	I5.0	4.	13.95	
5.	17.31	5.	16.II	
		6.	17.25	

Продолжение таблицы І

а) Анализ спектра следует в данной серии статей. б) Эта работа  $(IP_{a}^{(I)} = 9.55, IP_{a}^{(2)} = I0.46),$ см. также<sup>2</sup>. в) Эта работа  $IP_{a}^{(I)} = 8.92, IP_{a}^{(2)} = 9.97, IP_{a}^{(3)} = I2.20)$ 

#### величины, а n -- число точек

Зависимость (I) изображается прямой линией на рис. 2. Ей не удовлетворяет MeOSiMe, значение РА (РА = 204.4 ккал/ моль) которого оказывается слишком высоким на 5 ккал/моль. СNCH\_OMe, вероятно, протонируется на СN-группу, имея при этом (PA = 189.7 ккал/моль) IP = 13.29 эВ неподеленной пары азота (IP вычислено по уравнению (II) из табл. 2 в работе<sup>16</sup>). Зависимость (I) может быть также сипользована для предсказания РА соединений, определение газофазной основности которых экспериментально затруднительно, а 12 известно.

В предыдущей статье обнаружена линейная зависимость между IP неподеленной пары кислорода для спиртов и сдвигами частоты валентных ОН-колебании фенола 17 AV Photh при комплексообразовании со спиртами. Вполне аналогичная приближенная, хотя и статистически определенная зависимость существует и для простых эфиров. Используя сдвиги фенола в тетрахлорметане, определенные главным образом в нашей лаборатории 17, найдена зависимость (2), которой соответствует прямая


Рис. 2. Зависимость IP<sub>v</sub> от сродств к протону РА для некоторых простых эфиров.

на рис. 3.

 $IP_{v} = -0.009(0.001)\Delta v_{PhOH} + 12.13(0.08); (2)$ r = 0.988; s = 0.08 3B; s% = 5.2

Как и в случае зависимости (I), кремнийорганические эфиры также не удовлетворяют уравнению (2). Поскольку существует линейная зависимость между  $IP(n_0)$  и газофазной основностью (PA) этих соединений, можно ожидать аналогичной зависимости также последней величины от  $\Delta V_{PhCH}$ , что означает, что т.н. общая основность в растворе и истинная основность в газовой фазе меняются в некоторых пределах более-менее симбатно.



# Рис. 3. Зависимость IP<sub>v</sub> от параметров основности Для некоторых простых эфиров.

В результате статистической обработки данных по адиабатическим (IP<sub>a</sub>) и вертикальным (IP<sub>v</sub>) потенциалам ионизации различных простых эфиров и спиртов методом наименьших квадратов предложено<sup>I4</sup> многопараметровое уравнение, выражающее. зависимость IP от строения:

 $IP_{a} = 10.09(0.17) + 0.547(0.017) 5^{*} - 0.027(0.004) \Delta R + 0.493(0.169) 5^{0} R + 0.446(0.087)n_{1} + 0.057(0.06) \Delta n_{2} (3) R=0.982; s=0.15 B; s=3.5; n=34$ 

 $IP_{v}=10.09(0.21) + 0.670(0.024)\Sigma 5^{-} - 0.032(0.003)\Delta R +$ 

+ 1.028(0.089) $n_1$  + 0.162(0.031) $\Delta n_2$ 

R=0.978;  $s=0.17_{3}B$ ; s=4.1; n=40

Применение уравнений (3) и (4) для вычисления  $IP(n_0)$ исследуемых соединений приводит к значениям, совпадающим с экспериментальными энергиями первых полос в спектрах с отклонениями в статистически допустимых пределах, определяемых стандартным отклонением в (исключение составляют кремнийсодержащие соединения). В случае хлорсодержащих эфиров возникает вопрос о центре ионизации. Как и в случае спиртов, зависимости IP от структуры типа (3) и (4) приводят к заключению, что первый IP в ФЭС подобных соединений относится к ионизации электронов неподеленных пар кислорода. Используя для вычисления. IP( $n_{C1}$ ) соединений XC1 уравнение 9 из табл. 2 статьи<sup>14</sup>, имеем для ClCH<sub>2</sub>OEt значение II.37 эВ, что в пределах статистической неопределенности хорошо совпадает с энергией третьей полосы в ФЭС (II.42 эВ).

Во фторзамещенных молекулах т.н. перфторалкильный эффект может быть изучен сравнивая различные метил- и трифторметильные производные. В настоящей работе  $CF_3$ -замещение используется для разделения  $\mathcal{G}$  и  $\mathcal{T}$ -орбиталей. При этом (как и раньше<sup>1</sup>) принята, согласно ab initio расчету этанола, следующая последовательность  $\mathcal{G}$ -орбиталей: $\mathcal{G}_{CC}$ ,  $\mathcal{G}_{CO}$ . Опредсленные указанным способом  $\mathcal{G}$ -орбитали для двух пар молекул приведены в табл. 2.

Таблица 2

(4)

Соединение	n <sub>O</sub>	GCC	<b>5</b> 00	<b>5</b> 00
	0.69	11 50	All 20	46 52
EtOMe	9.68	11.60	14.70	16.53
CF3CH2OMe	10.69	12.38	15.49	17.18
Eto	9.61	11.08		16.23
CF3CH2OEt	10.35	12.26		16.67

Энергии б-орбиталей (в эВ), идентифицированные на основании перфторалкильного эффекта В ФЭС простых эфиров можно ожидать появления интенсивных острых пиков 2р несвязывающих электронов кислорода и неподеленных пар галогенов, линий, связанных с электронами С-С и С-О связей, а также серии широких перекрывающихся полос, типичных алканам. Как и в случае спиртов, линии  $IP(n_0)$ значительно шире ожидаемого, что свидетельствует о связывающем характере соответствующих орбиталей. Ширина  $IP(n_0)$  линии растет с ростом объема алкильной или фторалкильной группы и достигает особенно значительных размеров в ФЭС  $(C_4F_9)_2O$ . При этом полоса теряет заметно в интенсивности и приобретает структуру. В соединениях, имеющих непосредственно связанный с кислородом кремний, также заметно снижается несвязывающий характер первой полосы спектра, что объясняется участием d-аO кремния в образовании связи<sup>18</sup>.

С ростом размеров алкильных заместителей в ФЭС алкильных эфиров с неразветвленными цепями наблюдается постепенное сближение фронта перекрывающихся полос внутренних орбиталей к  $IP(n_0)$ . Интересно, что в случае молекулы  $BuO(CF_2)_2H$  достигается полное перекрывание полос, и невозможно выделить  $IP(n_0)$ . Однако расчет по уравнению (3) приводит к значению  $IP_a = II.05$ , что удовлетворительно согласуется с определением начала полосы ФЭС (IO.78 эВ).

Для детальной идентификации полос ФЭС нами проведены квантовохимические расчеты на уровне ППДП/2.

ФЭС Me<sub>2</sub>O интерпретировался на разных уровнях квантовохимического подхода. Кимура с сотрудниками провели расчет энергий ионных состояний этой молекулы используя метод конфигурационных взаимодействий. Ими же проведен расчет SCF-мO на базисе 6-31G с использованием теоремы Куупманса. К аналогичным результатам приводят расчеты этой молекулы на базисе 4-31G и расчеты более простым полуэмпирическим методом ПЦП/2<sup>I9</sup>. Последовательность и характер локализации MO (в качественном аспекте) во всех этих расчетах одинаковые.

Для исследования влияния заместителя на спектрэнергий МО исходим из анализа спектра метилэтилового эфира. Оптимальная ППДП/2 конформация этой молекулы согласуется с данными микроволновой спектроскопии (см.<sup>2</sup>) транс-Ме<u>О</u>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub> сммметрии С<sub>з</sub>. Последовательность МО совпадает с вычисленной для данной конформации неэмпирическим методом<sup>2</sup>, а распределение заряда и характеры МО различаются лишь незначительно (см. табл. I).

Как и раньше<sup>I</sup>, 19, 20, мы используем линейную зависимость типа

$$IP_{i} = -a \mathcal{E}_{i} + b \tag{5}$$

где а и b -- постоянные, между последовательными IP молекулы из ФЭС и энергиями МО (по теореме Куупманса) для отнесения полос ФЭС. Приведенные на рис. 4 прямые соответствуют линейной зависимости (5) в случае метилэтилового эфира. Результаты регрессионного анализа по уравнению (5) данных из табл. I для исследуемых эфиров представлены в табл. 3.

Как видно из корреляционной диаграммы (рис. 5), замена водорода на метильную группу в алкильных эфирах с нормальными цепями  $n_0$ -(26<sub>2</sub> МО в диметиловом эфире) и  $\mathcal{T}$ -MO (Ia<sub>2</sub> и За<sub>1</sub>) дестабилизируются, в то время как  $\mathcal{C}_{CO}^{-(2b_1)}$  и  $\mathcal{T}$ -MO (1b<sub>2</sub>), наоборот, стабилизируются. Начиная с  $\mathbb{O}_2$ H<sub>5</sub> заместителя появляется МО с  $\mathcal{C}_{CC}$  характером, которая несколько дестабилизируется с ростом длины цепи. Самая стабильная



Рис. 4. Зависимость IP<sub>i</sub> от вычисленных энергий MO (-ξ<sub>i</sub>). MO для метилэтилового эфира.



Рис. 5. Корреляционная диаграмма ФЭС некоторых простых эфиров.

## Таблица З

-	прос	гых эфиров	согласно	уравнению	(5)**		
	Соединение	Метод	a	Ъ	r	Ş	n
I.	<b>¥</b> e <sub>2</sub> 0	4-31G	0.962 (0.049)	-0.545 (0.738)	0.995	0.28	6
		тил/2	0.536 (0.II0)	<b>3</b> .606 (2.070)	0.925	I.04	6
2.	MeOEt	4-31G	0.993 (0.043)	-0.922 (0.645)	0.993	0.29	9
		而加/2	0.508	4.06I (I.I2I)	0.957	0.73	9
3.	Et <sub>2</sub> 0	4-31G	I.242 (0.004)	-4.347 (0.058)	0.999	0.02	4
		वाप्यत/2	0.630 (0.093)	I.584 (I.580)	0.979	0.72	4
4.	CF3CH2OMe	而加/2	0.855 (0.0II)	-2.120 (0.239)	0.999	0.12	9
5.	CF3CH2OEt	пццп/2	0.767 -	-I.423 (0.670)	0.993	0.4I	9
6.	ClCH <sub>2</sub> OEt	ШДП/2	0.565	3.090 (0.379)	0.996	0.22	8
7.	Me3SiOMe	ППДП/2	0.616 (0.036)	I.486 (0.598)	0.997	0.18	4
8.	(Me3Si)20	ппдп/2	0.699	0.393	0.994	0.26	4
9.	(t-Bu) <sub>2</sub> 0	ппдп/2	0.824 (0.162)	-0.336 (2.055)	0.981	0.25	3

Результаты регрессионного анализа ФЭС некоторых простых эфиров согласно уравнению (5)\*

к г -- коэффициент корреляции, в -- стандартное отклонение, п -- число точек.

конформация диэтилового эфира симметрией С<sub>2v</sub>, причем водороды метильных групп находятся в цис-положении относительно кислорода. Соответствующая транс-форма на 5.5 ккал/моль менее стабильна. Расчеты этой молекулы более рафинированными квантовохимическими методами<sup>2</sup> приводят в общих чертах (последовательность и характер локализации MO) к качественно согласующимся результатам.

Влияние замещения метильной группы на  $CF_3$ -группу на ФЭС можно изучать на примере молекул  $CF_3CH_2CMe$  и  $CF_3CH_2CEt$ , геометрия которых принята по аналогии с соответствующими алкилзамещенными спиртами. По сравнению с соответствующими алкильными эфирами их МО с ПЦП/2 характерами локализации по (8a" и 9a", соответственно),  $\bar{n}_0$  (13a' и 15a') и  $\mathcal{T}_{CH_2}$  (7a" и 8a") действительно стабилизируются, а  $\mathcal{T}_{CH_3}$  (11a' и 12a'),  $\mathcal{G}_{CO}$  (9a' и 10a') и  $\mathcal{T}_{CH_2}$  (3a" и 3a") дестабийизуется, причемб<sub>CC</sub> (14a' и 16a') почти нечувствительны к такому замещению. Таким образом, постулированный в<sup>21</sup> эффект стабилизации 6-МО при перфторалкильном замещении не подтверждается ПЦДП/2 расчетами.

Поскольку нам известно, в литературе нет сведений об экспериментальном ФЭС простейшего, полностью перфторированного эфира (СЕ, ) 0, что исключает возможность изучения перфторэффекта, сопровождающего переход от диметилового эфира к перфтордиметиловому эфиру.Можно лишь отметить, что предсказанная нами<sup>16</sup> на основе информации об энергии ионизации 1s0 электронов последнего соединения величина IP<sup>(1)</sup> составляет I3.3 эВ, а его расчетный спектр (настоящая работа, STO-3G базис; E<sub>тот</sub> = -736.9396 а.е., d<sub>со</sub> = I.43, d<sub>ог</sub> = I.365 Å, формальный заряд на кислороде -- -0.276 заряда электрона) соответствующих орбитальных энергий выглядит следующим образом (в атомных единицах): 0,521(12b), 0.464 (14а), -0.4463(7b), HOMO), -0.4516(13a), -0.4641(11b),  $-0.495I(6a_2), -0.4964(I0b_1), -0.50I9(6b_2), -0.5025(I2a_T),$ -0.5136(5a2), -0.5172(5b2), -0.5340(4a2), -0.5417(9b), -0.5455(IIa<sub>I</sub>), -0.5595(4b<sub>2</sub>), -0.6230(IÕa<sub>I</sub>), -0.672I(8b<sub>1</sub>),  $-0.6842(3a_2), -0.7162(3b_2), -0.7233(9a_1), -0.7385(7b_1),$  $\begin{array}{l} -0.8I3I(8a_{1}^{2}), \ -0.9008(6b_{1}^{2}), \ -I.3658(7a_{1}^{2}), \ -I.5335(2a_{2}), \\ -I.5350(5b_{1}), \ -I.5387(6a_{1}), \ -I.5409(2b_{2}), \ -I.627(4b_{1}), \end{array}$ -II.35(4a<sub>1</sub>), -II.35(3b<sub>1</sub>), -20.35(3a<sub>1</sub>), -26,0(Ia<sub>2</sub>),  $-26.0(1b_2)$ ,  $-26.0(2a_1)$ ,  $-26.0(2b_1)$ ,  $-26.0(1a_1)$ ,  $-26.0(1b_1)$ .

При хлорзамещении наряду с появлением линий неподеленн ных пар хлора в спектре простого эфира возможно смешивание этих ороиталей с орбиталями неподеленных пар кислорода. Действительно, такое положение наблюдается в спектрах молекул  $Cl_2CHOMe$  и  $ClCH_2OEt^*$ . Появляются пары смешанных MO ба", 4а" и 9а', 7а' в первой и 5а" и 4а" во второй молекуле. В молекуле NCCH<sub>2</sub>OMe происходит смешивание  $T_{CN}$  орбитали с неподеленной парой кислорода (пара IOa', 8а') как симметричная комбинация и другой  $T_{CN}$  орбитали с псевдо- $T_{CH_2}$  орбитальр (3а", 2а") как антисимметричная.

Для наблюдения изменений в спектрах собственных значений при замене метильной группы на SiMe<sub>3</sub> можно исходить из расчета молекулы t.-BuOMe, аналогом которой является SiMe<sub>3</sub>OMe<sub>3</sub>. ФЭС исходной молекулы нам неизвестен кроме первого IP, равного 9.48 зВ. Геометрия Me<sub>3</sub>SiOMe выбрана также симметрией с<sub>s</sub>. Потенциал же n<sub>0</sub> для триметилкремниевого эфира ниже, чем соответствующего алкилзамещенного производного.

Такой сдвиг необъясним чисто индуктивным влиянием заместителя и нередко приписывается участию d-AO кремния в высших занятых MO (т.н. обратное р- d, сопряжение) 18, 22. ПЩЩ/2 воспроизводит правильно этот сдвиг по полосы, хотя при этом d-AO кремния заметно не участвуют в составе MO.

### Литература

- I. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соед., 20, 45 (1983).
- K.Kimura, S.Katsumata, Y.Achiba, T.Yamazaki and S.Iwata, Handbook of the HeI Photoelrctron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Halsted Press, New York, 1981.
- Gas Phase Ion Chemistry, M. Bowers, Ed., Vol. 2, Acad. Press, New York, 1979.
- 4. Успехи фотоники, вып. I, 2, 5. Изд-во ЛГУ, 1969, 1971, 1975.
- \* Хотя наиболее стабильной ПЦДП/2 конформацией этой молекулы оказывается гош-форма <u>ClCH2CH3</u> (CI-группа симметрии); в табл. I и в тексте приведены обозначения симметрии МО для цис. - конформации (C<sub>8</sub>-симметрия).

- A.H. Hardin, C. Sandorfy, J. Fluorine Chem., <u>5</u>, 435 (1975).
- 6. E.J. McAlduff, K.N. Houk, Can.J. Chem., 55 318(1977).
- S. Leavell, J. Steichen, J.L. Franklin, J.Chem. Phys., 59, 4343(1973).
- A.B. Cornford, D.C. Frost, F.G. Herring, C.A. McDowell, J. Chem. Phys., <u>55</u>, 2820 (1971).
- M.B. Robin, N.A. Kuebler, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., <u>1</u>, 13(1972).
- S. Cradock, R.A. Whiteford, Farad. Trans.II, <u>68</u>, 281(1972).
- P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, T.B. Jones, J. Organomet. Chem. <u>82</u>, 89(1974).
- J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill Book Co., N.-Y.(1970).
- 13. H.M. Niemeyer, Tetrahedron, 33, 1369(1977).
- 14. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., <u>18</u>, 366(1981).
- 15. R.S. Brown, Can. J. Chem., 53, 3439(1975).
- И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 17, 460(1980).
- 17. И.А. Коппель, А.И. Паю. Реакц. способн. орган. соедин., II; I2I(1974).
- 18. R. West, L.S. Whatley, K.J. Lake, J. Am. Chem. Soc., 83, 761(1961).
- И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, М.Б. Комизароу. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 21(1981).
- И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Л. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., <u>18</u>, 83(1981).
- 21. S. Elbel, H. Tom Dieck, R. Demuth, J. Fluorine Chem., 19, 349 (1982).
- U. Weidner, A. Schweig, J. Organomet. Chem., <u>39</u>, 261 (1972).

Реакц. способн. орган. соед., т. 20, вып. 2(70), 1983

### УДК 539.19 + 541.6 : 547.26

### ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ З. НИТРИЛЫ

У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского университета, г. Тарту, 202400 ЭССР

Поступило 6 апреля 1983 г.

Измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) 8 нитрилов, в том числе галогензамещенных ацетонитрила, NCCH<sub>2</sub>CN, Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CN, Et<sub>2</sub>NCN и ClCH<sub>2</sub>SCM. Для интерпретации спектров использованы линейные зависимости потенциалов ионизации (IP) от энергетических параметров (сродство к протону (PA), сдвиги частот О-Н группы фенола при комплексообразовании) молекулы, метод сопоставления IP и квантовохимических расчетов ПЦДП/2.

В предыдущих статьях данной серии изучались ФЭС спиртов<sup>I</sup> и простых эфиров<sup>2</sup> (См. также<sup>3</sup>). Для IP неподеленных пар, локализованных на атоме кислорода, выведены линейные зависимости от некоторых энергетических параметров молекулы (сродство к протону, энергия 1s орбитали кислорода, сдвиг частоты валентных О-Н колебаний фенола при комплексообразовании с указанными соединениями и т.д.). При идентификации полос в спектрах подобные зависимости могут служить некоторой опорной точкой.

ФЭС нитрилов обратили на себя внимание многих исследователей как спектры с хорошо разрешенными полосами.

Экспериментально изучены ФЭС алкилнитрилов<sup>4--9</sup>, галогеннитрилов<sup>10</sup>, II, винил<sup>4</sup>-, этинил<sup>8</sup>- и фенил<sup>8</sup>- нитрилов, а также дициана<sup>8</sup>. Проанализированы ФЭС цианамида и диметилцианамида<sup>9</sup>, в работе<sup>12</sup> изучались ФЭС метил- и галогентионитрилов. В настоящей работе рассматриваются ФЭС галогензамещенных ацетонитрила, NCCH\_CN, Me\_NCH\_CN, Et\_NCN и ClCH\_SCN.

Для простых нитрилов имеются расчеты на различных уровнях теории, что позволяет сделать некоторые выводы. С одной стороны, к полуэмпирическим методам расчета можно относиться формально как к некоторым алгоритмам расчета IP (допуская неточности порядка одного электронвольта), как это делается в 36. При этом наклон прямой, соответствующей наилучшему коэффициенту корреляции, близок к единице. С другой стороны, указанные полуэмпирические схемы расчета могут рассматриваться как SCF-методы расчета распределения заряда в молекуле. В частности, такой подход принят в этой работе и в других работах данной серии. В этом случае валное значение приобретает способность метода воспроизвести правильно по крайней мере последовательность МО молекулы. Сопоставляя вычисленные энергии МО экспериментальными значениями вертикальных IP по теореме Куупманса, приходится учитывать недостатки этой теоремы (см. 3). Для HCN последовательность высших занятых MO (НОМО) по ППДП/2 ат, ет, что противоположно экспериментальной последовательности8, 13--15 ет, ат. В работе 16 для более глубоких МО отмечены также отклонения ПЦП/2 последовательности от экспериментально установленной в случае EtCN и H<sub>o</sub>C = CHCN. Установленная в<sup>10</sup>, II последовательность НОМО я, б, я, б для галогеннитрилов репродуцируется в наших ППДП/2 расчетах корректно. Для дициана (CN) установлена электронная конфигурация<sup>8</sup>,  $13(1\pi_{\rm g})^4(5\sigma_{\rm g})^2(4\sigma_{\rm u})^2(1\pi_{\rm g})^4(4\sigma_{\rm g})^2$ . Наши SCF MO расчеты на минимальном базисе<sup>\*</sup> STO-3G и ПЦДП/2 расчеты<sup>36</sup> также адекватно репродуцируют этот результат. В неэмпирических расчетах Клементи 17 же 46, и 17, МО имеют обратную последовательность. Хотя к полуэмпирическим расчетам ФЭС с использованием теоремы Куупманса и надо относиться с определенной осторожностью, они в некоторых случаях приводят к вполне разумным результатам.

<sup>\*</sup> Расчеты<sup>32</sup> проведены по программе GAUSSIAN-70. Принята линейная геометрия NC = 0.115 нм, CC = 0.138 нм, достигнута полная энергия E<sub>тот</sub> = -182.2178 а.е. НОМО имеют значения II.84, II.84, I4.40, I5.04, I5.05, I5.05, 24.36.

### Экспериментальная часть

Используемый нами спектрометр и методика эксперимента описаны в предыдущих сообщениях данной серии 1, 2. На рис. I приведены фотоэлектронные спектры нитрилов. В таблицу I собраны определенные из ФЭС вертикальные (IP,) и адиабатические (IP) потенциалы ионизации. Там же приведены взятые из литературных источников спектры IP некоторых других соединений, используемых для сравнения при интерпретации ФЭС исследуемых соединений. Большинство препаратов коммерческие, перед измерением чистота их проверялась методом газожидкостной хроматографии. Исключение составляют фтор-и трифторметилнитрилы, которые синтезировались непосредственно в ходе эксперимента дегидратацией соответствующих амидов фосфорным ангидридом (P205). Так как ФЭС имеет приблизительно одинаковую чувствительность ко всем соединениям, имеются определенные трудности в разделении линий отдельных соединений в спектре смеси. В данном же случае дело обстоит проще. При комнатной температуре наблюдается ФЭС чистого амида, при нагревании появляется спектр исследуемого нитрила, а после остывания ампулы при постоянной откачке возобновится ФЭС амида. Снятый таким образом ФЭС трифторметилцианида хорошо согласуется с опубликованным недавно в работе<sup>18</sup>.

ФЭС Et<sub>2</sub>NCN нам удалось исследовать лишь до 12.6 эВ, так как интенсивный спектр воды перекрывал остальную часть ФЭС.

Значения IP, приведенные в табл. I, являются средними из величин, полученных при многократном сканировании спектра. Некоторые результаты данной работы использованы ранее при выводе зависимости между энергетическими параметрами молекул<sup>3</sup> и в связи с квантовохимическими расчетами этих параметров.

 ФЭС FCH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> содержит следующие вертикальные IP<sub>v</sub> (эВ): 10.38 10.68 12.99 13.91 14.47 15.18 16.39, а CF<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub> 11.23 14.81 15.42 16.02 16.37 17.30 18.42. ФЭС и их детальный анализ будут опубликованы в следующих сообщениях данной серии.



Рис. І. Фотоэлектронные спектры нитрилов.







Для интерпретации ФЭС в данной работе привлекались квантовохимические расчеты на уровне полуэмпирического метода ПЦДП/2 с оригинальной параметризацией<sup>20</sup>. Соответствующие оптимальным ПЦДП/2 конформациям молекул последовательность МО и приближенные характеры их локализации приведены в таблице I<sup>\*</sup>. Использованы общепринятые обозначения симметрии и характеров МО. В этой же таблице приведены достигнутые значения полной энергии. Для СN-группы принята sp-гибридизация с валентными углами 180°, остальные валентные углы тетраедрические за исключением CSC = 90°. Длины связей приняты ПЦДП/2 "оптимальные", предложенные в<sup>21</sup>, а = C-S = = 0.151 нм, с - S = 0.177 нм.

Таблица I

Потенциалы ионизации нитрилов, определенные из ФЭС и вычисленные орбитальные энергии (- $\mathcal{E}_1$ ) в электрон-

BOALTAX

	1. Mech						
1	a	HAM/	a	C	NDO/2b		
	IPu	3-	MO	3-	NO	1	
	1. 12.46	12.17	2e	15.36	2e	<b><math>\pi_{cN}</math></b>	
	2. 13.17	13.10	7a1	17.42	4a1	n	
	3. 15.7	15.30	1e	22:79	3ay	6 <sub>CC</sub>	
	4. 17.4	16.88	601	23.15	1e	π <sub>CH</sub>	
	5. 24.9	23.16	5ay	36.23	284	28 <sub>N</sub> 3	
	6. 29.7	25.97	4a1	40.61	1a1	28 <sub>C</sub>	

) из работы<sup>4</sup>. см. также
$$5-9$$

b) эта работа, E<sub>тот</sub> = -27.8994 a.e.

Следует отметить, что как полуэмпирические, так и неэмпирические SCF-расчеты молекул нитрилов, как правило, отличаются плохой сходимостью итерационных циклов в процессе самосогласования.

2. FCH\_CN

Продолжение таблицы I 3. СІСН<sub>2</sub>СN

-			
	$\mathbf{IP}_{\mathbf{v}} = \frac{CNDO/2}{-\varepsilon} MO$		$IP_v^a = \frac{CNDO/26}{-\varepsilon}$ MO
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7,	12.92 15.60 3a 13.25 16.74 8a 13.60 17.26 7a .14.58 19.71 2a 14.94 19.96 6a 18.5 23.53 5a 19.1 26.32 1a	<i>π</i> <sub>CN</sub> <i>π</i> <sub>CN</sub> <i>π</i> <sub>F</sub> , <i>n</i> <sub>N</sub> <i>π</i> <sub>F</sub> <i>n</i> <sub>N</sub> , <i>n</i> <sub>F</sub> <i>n</i> <sub>F</sub> <i>π</i> <sub>F</sub> <i>π</i> <sub>F</sub>	1. 12.05 14.22 3a" $n_{Cl}$ 2. 14.32 8a' $n_{Cl}$ 3. 12.3 15.17 7a' $\pi_{CN}$ , $n_{Cl}$ 4. 12.9 16.46 2a" $\pi_{CN}$ , $n_{Cl}$ 5. 13.59 18.16 6a' $n_{N}$
a) 6)	Эта работа (IP <sub>a</sub> <sup>1)</sup> IP <sub>a</sub> <sup>(6)</sup> = I7.4) Эта работа,	<sup>)</sup> = 12.87,	а) из работы <sup>5</sup> , см. также <sup>9</sup> б) эта работа, Е <sub>тот</sub> = -43.3180 a.e.

б) Эта работа, Е<sub>тот</sub> = -54.8693 а.е.

4. CF3CN

	тра	HAM	130		CNDO	/2 B	
-	V	-8	MO	3-	MO		-
1.	14.39	14.30	10a1	17.48	6a1	n <sub>N</sub>	
2.	14.39	13.81	6e	18.41	5e	$\pi_{\rm CN}$	
3.	16.39	16.76	9a1	20.40	4e	n <sub>F</sub>	
4.	16.57	15.87	1a2	21.26	5a1	nN	
5.	17.0	16.45	5e	21.68	1a2	nF	
6.	18.24	17.30	4e	22.55	3e	nF	
7.	21.60	20.85	3e	27.11	2e	n <sub>F</sub>	
8.	22.60	21.51	8a1	27.85	4a1	n <sub>F</sub>	
9.	25.80	24.56	7a1	33.59	3a1	GCC	
		1					V. 812

а -- эта работа (IP<sup>(I)</sup>= I4.0; см. также<sup>I8</sup> б -- из работы<sup>I8</sup>

в -- эта работа, Е<sub>тот</sub> = - 108.8498 а.е.

Продолжение таблицы I 6. СС1<sub>3</sub>СМ

-	0.7	ATT	CART	
2 -	G	CH	CN	
/*	- sher	1-20	~ L 1	

	IP <sup>a</sup> -	CND	0/20		_		TPa	CN	ID0/2	6	
	-v	-8	MO				TV	3-	MO		
1.	12.14	13.95	5a"	n <sub>Cl</sub>		1.	11.94	13.98	5e	ncı	
2.		14.37	9a'	n <sub>Cl</sub>	i	2.	12.27	14.51	6a1	nci	
3.		14.48	8a'	nci		3.		14.80	1a2	nci	
4.	12.63	15.11	4a "	nci	L	+.	12.69	15.45	4e	nci	
5.		16.05	3a"	TCIN	1	5.	13.06	17.53	3e	T.CN	
6.	13.43	17.14	7a'	TCN	6	5.	13.87	19.33	5a,	n	
7.	13.92	18.83	6a'	n	7	7.		22.12	2e	TON	
8.		21.34	2a"	TCN	8	3.	16.99	22.49	4a1	OIA	
9.		21.59	5a'	011	9	).		29.32	3a1		
10.	16.38	25.97	4a'		10	).	18.38	31.44	1e		
				~							
0	000 0	000000 (	TD()	()_ T2 0	0)					_	
a	on m	10001a (	1ra	= 16.0	0),	a	3Ta	(I) T	a T OOL		
5	279 n	anne					(11	<sup>a</sup> 5, 9	1.09	CM.	та-
	F	58 0	558				кже		1		
	TOT		000	a. e.		0	JTa	Papor	a,	0	
							ETO	T = -7	4.213	8 a.e	2.

7. Et\_NCN

	IP <sup>a</sup> v	-6	CNDO/2 MO	б		
1.	9.32	12.07	12a	nN		
3.	12.54	15.22	7a	$\pi_{\rm CN}^{\rm CH_2}$		

a -- эта работа  $(IP_a^{(I)} = 8.97, IP_a^{(2)} = II.23, IP_a^{(3)} = II.93)$ 6 -- эта работа,  $E_{TOT} = -66.3817$  a.e.

Продолжение таблицы І

8.	NCCH_CN		_	9.	Mezno	2 <sup>CN</sup>	
-	IP <sup>a</sup>	CNDO/2	5	_	IPa	CNE	0/20
	· ·	OM 3	1	_	14	-E N	0
1.	12.70 14	.89 2b, 3	I.CN	1.	9.22	12.47 11	a' n <sub>N</sub>
2.	13.05 15	.60 4b2 3	TCN	2.	12.14	13.82 10	$a' \pi_{\rm CN}$
3.	15	.77 5a1 5	TCN	3.	12.62	14.53 6	a" $\pi_{\rm CN}$
4.	13.57 17	.63 1a2	TCN	4.	12.98	15.84 5	a" d <sub>CH</sub>
5.	13.91 18	.53 3b2	nN	5.	13.74	.16.26 9	a' $\pi_{\rm CN}$
6.	19	.08 48	nN	6.	14.58	17.07 4	a" TCN
7.	17.68 25	.51 3a	$\pi_{\rm CH}$	7.	16.73	17.83 8	a' n <sub>N</sub>
8.	25	.57 1b1 .	$\pi_{\rm CH_{\odot}}^2$	8.	17.51	20.62 7	a' T <sub>CH</sub>
9.	25	.71	2	9.	20.4	21.47 3	a" CH
10.	19.6 37	.21					
ď	см. так - эта раб =-45.68 10. С1СН	ota, E <sub>TOT</sub> 05 a.e.		0	- эта р Е <sub>тот</sub>	= -57.736	9 a.e.
	a	CNI	0/20				
	v	3-	MO				
1.	10.38	11.98	4a"	ns, I	N		
2.	11.69	13.28	10a'	ncı			
35	11.84	14.26	3a"	n <sub>Cl</sub>			
4.	12.62	15.54	9a'	ocs	_		
5.	13.04	15.74	8a'	nc1'	CN		
6.	13.33	19.07	'/a'	nN			
	011 111	19.97	2a."	CN			
1.	14.44	00 10	6-1	and h	100		
8.	15.6	20.40	6a'	π <sub>CN</sub> ,	<sup>n</sup> Cl		
7. 8. 9.	15.6 17.52	20.40	6a' 5a' 1a"	<i>π</i> <sub>CN</sub> , <sup>n</sup> <sub>N</sub> , <sup>1</sup>	<sup>n</sup> Cl <sup>1</sup> S		1.54
7. 8. 9.	14.44 15.6 <b>17.5</b> 2	20.40 22.19 23.20	6a' 5a' 1a"	$\pi_{\rm CN}$ , $\pi_{\rm N}$ , $\pi_{\rm CH_2}$	<sup>n</sup> cı 's		
7. 8. 9.	14.44 15.6 ?7.52	20.40 22.19 23.20	6a' 5a' 1a"	<i>π</i> <sub>CN</sub> , <i>n</i> <sub>N</sub> , <i>π</i> <sub>CH2</sub>	<sup>n</sup> Cl 's		
7. 8. 9.	14.44 15.6 17.52	20.40 22.19 23.20	6a' 5a' 1a'' 1a''	π <sub>CN</sub> , <sup>n</sup> <sub>N</sub> , <sup>1</sup> π <sub>CH2</sub> 29.	P(2) =	11.59)	
9. 9. a	14.44 15.6 97.52 - эта раб - эта раб	20.40 22.19 23.20 ота (IP <sup>(I</sup> ота, Е	6a' 5a' 1a'' 1a'' = 10. = -54	π <sub>CN</sub> , <sup>n</sup> <sub>N</sub> , <sup>1</sup> π <sub>CH2</sub> 29, 1	$P_{a}^{(2)} = a.e.$	II.59)	

### Обсуждение результатов

При интерпретации ФЭС нитрилов возникает довольно сложная задача определения IP, локализованных на  $C \equiv N$  связи и соответствующих MO с характерами  $\pi_{CN}$  и  $n_N \cdot B$  работе<sup>9</sup> предложена линейная зависимость между сродством к протону (PA) нитрилов и IP  $(n_N) \cdot B$  нашей работе<sup>3а</sup> установлена аналогичная зависимость на более обширной выборке нитрилов с учетом значений IP, определенных нами:

> $PA(RCN) = -0.556(0.010) IP(h_N) + 360.3(3.2)$ (1) r = 0.998; s = 0.6 ккал/моль, n = 13,

где r -- коэффициент корреляции

s -- стандартное отклонение и

п -- количество точек (РА (NH<sub>3</sub>) = 207 ккал/моль) Из нитрилов, РА которых нам к настоящему времени известны, не удовлетворяет этой зависимости лишь HCN (см. также рис. 5 в статье <sup>3а</sup>).

Как и в случае IP (n<sub>0</sub>) (см. работы<sup>1,2</sup>), для IP(n<sub>N</sub>) также существует линейная зависимость от сдвигов частот валентных колебаний 0--Н группы фенола  $\Delta$ ) PhOH при комплексообразовании с нитрилами, определенными в среде CCl<sub>4</sub>.

Сопоставление значений  $\Delta V_{PhOH}$ , определенных как в нашей лаборатории, так и заимствованных из литературных источников<sup>22</sup>, приводит к зависимости (2) (см. рис. 2).

$$\Delta V_{\text{PhOH}} = -71.792(6.219) \mathbb{IP}(n_{\text{N}}) + 1079.8 \quad (82.2) \quad (2)$$
  
r = 0.961; s = I2.5 cm<sup>-I</sup>; n = 13

Наличие зависимостей (I) и (2) вновь подтверждает интерпретацию природы использованных IP, как относящихся к неподеленной паре электронов СN-группы.

Как прямое следствие из уравнений (I) и (2), существует также линейная зависимость (3):

 $PA(RCN) = 0.169(0.018) \Delta V_{PhOH} + 165.8(2.7)$  (3) r = 0.948, s = 2.6 ккал/моль, n = 12



Рис. 2. Зависимость IP(n<sub>N</sub>) неподеленных пар азота CN - группы нитрилов от сдвигов частот О-Н колебаний фенола в CC1<sub>4</sub>. В случае локализованных орбиталей к интересным результатам приводит метод сопоставления IP различных классов соединений, близких по характеру локализации. Ввиду наличия достаточного количества одинаковых заместителей R для сопоставления выбраны  $IP(n_N)$  нитрилов и  $IP(n_O)$  альдегидов RCHO. В результате получается соотношение (4):

$$IP(n_N) = 1.14(0.04) IP(n_0) + 1.48(0.43)$$
(4)  
r = 0,995, s = 0,07 3B, n = 12

Для определения методом сопоставления  $IP(\pi_{CN})$  нитрилов, видимо, наиболее естественными партнерами являются  $IP(\pi_{C=C})$  замещенных алкинов. Действительно, существует статистически вполне надежно определенная зависимость (5) между этими величинами:

> $IP(I_{CN}) = 1.47(0.06) IP(I_{C=C}) - 3.15(0.68)$  (5) r = 0.992, s = 0, II 3B, n = 11

Соотношения (4) и (5) иллюстрируются на рис. 3<sup>\*</sup>. Выведенные на основании указанных зависимостей значения  $IP(\pi_{CN})$ и  $IP(n_N)$ , соответствующие МО локализованных на  $C_{=N}$  связи нитрилов, приведены в табл. 2.

Расчет ацетонитрила методом ШДП/2 приводит к спектру собственных значений энергий, который вполне согласуется в рамках теоремы Куупманса с установленной из ФЭС<sup>8</sup> и расчетами НАМ/З или двойного дзета (DZ)<sup>8</sup>, за исключением обратной последовательности За<sub>I</sub>, Ie. Такое противоречие снимается в модифицированном варианте ШДП<sup>7</sup>. В молекулах, относящихся к группе симметрии  $C_{3v}, \pi$ -жс дважды вырождены, а в случае несиметричного замещения (группа  $C_{s}$ ) такое вырождение снимается и появляется пара полос. При хлорзамещении НОМО относятся к неподеленным парам хлора.

<sup>\*</sup> Отклонение точки СБ<sub>2</sub>СN от прямой п на рис. З может быть вызвано тем, что первая полоса в ФЭС этой молекулы (ширина ее I эВ) в действительности состоит из двух сильно перекрывающихся полос IP( $\mathcal{T}_{CN}$ ) = I4.39 эВ (положение максимума) и IP( $n_N$ )  $\approx$  I4.7 эВ (?).



Рис. З. Сопоставление IP( $\mathcal{T}_{CN}$ ) нитрилов и IP( $\mathcal{T}_{CC}$ ) алкинов (прямая  $\pi$ ) и IP ( $n_N$ ) нитрилов и IP( $n_0$ ) альдегидов (прямая n).

# Таблица 2

Выведенные на основании зависимостей (I)--(5) значения IP электронных пар, локализованных на см- группе в нитрилах RCN

Nr	RCN	IP(T <sub>CN</sub> )	IP(n <sub>N</sub> )	
1.	HCN	13.6	13.82	
2.	MeCN	12.18	13.11	
3.	EtCN	11.85	12.85	
4.	PrCN	11.67	-	
5.	i-PrCN	11.85	12.7	
6.	t-BuCN	11.6	12.5	
7.	FCN	13.65	14.48	
8.	CICN	12.37	13.80	
9.	BrCN	12.03	13.56	
10.	ICN		13.15	
11.	(CN)2	13.93	14.68	
12.	FCH_CN	12.92	13.60	
13.	CF3CN	14.39	14.39	
14.	CICHCN	12.9	13.59	
15.	C1, CHCN	13.43	13.92	
16.	CCI3CN	13.87	13.87	
17.	HC=CHCN	12.35	13.0	
18.	Me CH= CH CN		12.89	
19.	HC= CCN	13.54		
20.	PhCN	12.18	12.62	
21.	C1 CH2 CH2 CN	12.25	13.24	
22.	H2NCN	13.12	12.98	
23.	MezNCN	12.33	12.55	
24.	Et2NCN		12.54	
25.	MeSCN		12.85	
26.	NCCH2CN	12.68	13.91	
27.	Me NCH CN		14.58	



Рис. 4. Зависимость IP<sup>(I)</sup> от энергии НОМО (-є<sub>i</sub>) для алифатических нитрилов.

На рис. 4 изображена линейная зависимость между первыми вертикальными IP исследуемых соединений и энергиями HOMO, вычисленными методом ПЦДП/2 с учетом теоремы Куупманса. Бросается в глаза, что от общей зависимости (6) для нитрилов отклоняются точки для HCN, винилнитрила и цианамидов образуя отдельную прямую с приблизительно одинаковым наклоном.

> $IP_{v}^{(1)} = -0.702(0.042)\xi_{1} + 2.01(0.63)$ (6) r = 0.982; s = 0.24; n = 12

При фторзамещении ацетонитрила ППДП/2 указывает на смешивание орбиталей  $n_N$  и  $n_F$ , в результате чего появляется пара MO 7a', 6a'. В случае же хлорзамещения смешиваются  $\mathcal{T}_{CN}$ и  $n_{Cl}$ , образуя пару MO 7a', 5a' (по этой же причине MO 3e и 2e в ссц<sub>2</sub>CN также смешанные). По результатам ППДП/2 НОМО

СF CN приписывается превалирующий n<sub>N</sub> характер. Однако в действительности она заметно делокализована на всю молекулу.

 $CNCH_2CN$  имеет симметрию  $C_{2v}$ . Расчет<sup>19</sup> по модифицированному методу ШЦДП приводит к последовательности МО, совпадающей с приведенной в табл. І, за исключением Іа<sub>2</sub> и Зb<sub>2</sub>, которые имеют обратную последовательность. Однако характеры МО при этом отличаются заметно. По ШЦДІ/2, 4а<sub>1</sub> имеет четко выраженный  $n_N$  характер, 2b<sub>1</sub> и Ia<sub>2</sub> -  $T_{CN}$  характер. Для 4b<sub>2</sub>,5a<sub>1</sub> и 3b<sub>2</sub> вывод характера весьма неопределенный изза делокализации этих орбиталей.

Судя по ПЦДП/2 расчетам<sup>6</sup>, первый IP в ФЭС ме<sub>2</sub>NCN имеет характер п<sub>N</sub>. Однако, по всей видимости<sup>3а, в</sup>, <u>протонирование</u> этой молекулы происходит по см - группе. Аналогичное поведение можно предсказать и в случае Et<sub>2</sub>NCN, в то время, как ме<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CN должен в обоих случаях вести себя как типичный алифатический амин. Поэтому более детальный анализ ФЭС указанного соединения будет проведен совместно с данными для соединений этого класса в одной из последующих публикаций этой серии.

Экспериментально установлено, что угол CSC в MeSCN имеет<sup>23</sup> значение 99°. По расчетам ПЦДП/2 значению 90° соответствует несколько более стабильная конфигурация. Для этой молекулы имеется STO-3G расчет<sup>12</sup>, который приводит к последовательности MO, совпадающей с приведенной в этой работе на основании ПЦДП/2 расчета за исключением ба и 2а<sup>4</sup>, которые меняются местами. В таких молекулах НОМО имеет явно выраженный  $n_S$  характер даже при хлорзамещении. Как и следовало ожидать, в C1CH<sub>2</sub>SCN появляется смешивание  $n_{C1}$  и  $\pi_{CN}$ орбиталей. В результате этого в спектре собственных значений энергий появляются 8a<sup>4</sup> и 6a<sup>4</sup> MO. Корреляционная диаграмма для ПЦД1/2 MO всех изученных в этой работе соединений представлена на рис. 5.

В табл. З приведена корреляционная обработка IP из ФЭС и -Е, из табл. I в координатах уравнения (7).

241

$$IP_i = -a\xi_i + b$$

(7)



Рис. 5. Корреляционная диаграмма ШЩИ/2 собственных значений для некоторых алифатических нитрилов.

Для нитрилов при принятом подходе наклоны таких прямых гораздо меньше единицы, в то время как полуэмпирический метод НАМ/3<sup>4</sup>, параметризованный специально для расчета спектров приводит к наклонам, практически не отличающимся от единицы.

Принятые нами значения IP(n<sub>N</sub>) для нитрилов подтверждаются в рамках расчета ПЦДЦ/2 также при изучении распределения заряда. Как нами показано ранее<sup>3B</sup>, IP локализованных пар, с учетом поправок на интрамолекулярный потенциал Маделунга, зависят линейно от формальных ПЦДЦ/2 зарядов Малликена. Интересно отметить, что выведенная для I8 СN-содержащих соединений зависимость<sup>3B</sup>, кстати приводет для IP(n<sub>N</sub>) СF<sub>3</sub>CN к значению I4.7 эВ как это и было принято выше.

#### Таблица З

Корреляционная обработка IP нитрилов в координатах уравнения IP<sub>1</sub> =-aL<sub>1</sub> + b

-				A CONTRACTOR OF		- passes
<b>Ж</b> 1111	Соединени	е Метод	a	b	r	
1.	Me CN	HAM/3	1.23(0.05)	-3.03(0.81)	0.997	0.57
		mm/2	0.67(0.04)	1.48(1.06)	0.993	0.93
2.	PCH_CN	而加/2	0.64(0.06)	2.59(1.16)	0.980	0.55
3.	CF CN	HAM/3	1.08(0.04)	-0.71(0.80)	0.994	0.46
	-	而加/2	0.75(0.03)	1.09(0.64)	0.995	0.40
4.	CICH,CN	而加/2	0.40(0.02)	6.29(0.36)	0.997	0.07
5.	C1, CHCN	ПЦП/2	0.35(0.01)	7.36(0.15)	0.999	0.08
6.	CISCON	ПЦП/2	0.39(0.05)	6.64(0.99)	0.959	0.78
7.	NCCH_CN	ЩДП/2	0.32(0.04)	8.09(0.84)	0.973	0.74
8.	Me NCN	Ⅲ	0.87(0.08)	-1.53(1.36)	0.977	0.64
9.	Et	ПЦП/2	0.94(0.48)	-1.49(6.47)	0.891	1.08
10.	Me NCH, CN	Ⅲ	1.08(0.10)	-3.62(1.65)	0.972	0.84
11.	MeSCN	而如/2	0.55(0.09)	3.81(1.50)	0.943	0.78
12.	C1 CH2 SCN	ПЦДП/2	0.58(0.07)	3.54(1.22)	0.950	0.72
	-					

Некоторые аспекты количественного описания зависимости IP нитрилов от констант заместителей были уже затронути<sup>3в</sup> в одной из наших предыдущих публикаций.

#### Литература

- I. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, 20, 45 (1983).
- У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, этот журнал, 20, 204 (1983).
- а) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, <u>17</u>, 460 (1980).
  - И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, <u>18</u>, 83 (1981).
  - в) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Я. Пиквер, этот журнал, <u>18</u>, 366, 396 (1981).
  - г) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, М.Б. Комизароу, этот журнал, <u>18</u>, 21 (1981).
- L. Åsbrink, W. von Niessen, G. Bieri, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., <u>21</u>, 93 (1980).
- R.F. Lake, H. Thompson, Proc. R. Soc. (London), <u>3174</u>, 187(1970).
- 6. H. Stafast, H. Bock, Chem.Ber., 107. 1882 (1974).
- D.C. Frost, F.G. Herring, C.A. McDowell, I.A. Stenhouse, Chem. Phys. Lett., <u>4</u>, 533 (1970).
- D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Specaroscopy, Wiley, 1970.
- R.H. Staley, J.E. Kleckner, J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., <u>98</u>, 2081 (1976).
- B. Heilbronner, V. Hornung, K.A. Muszkat, Helv. Chim. Acta, <u>53</u>, 347 (1970).
- 11. G. Biery, Chem. Phys. Lett., 46, 107 (1977).
- D.C. Frost, C.B. Mac Donald, C.A. Mc Dowell, N.P.C. Westwood, J. Am. Chem. Soc., <u>103</u>,4423 (1981).
- 13. J.M. Hollas, T.A. Sutherley, Mol. Phys., 24, 1123(1972).
- 14. D.C. Frost, S.T. Lee, C.A. Mc Dowell, Chem. Phys.Lett., 23, 472(1973).
- S.P. So, W.G. Richards, J.C.S. Farad. Trans. <u>2</u>, <u>71</u>, 62(1975).
- P.Baybutt, M.F. Guest, I.H. Hillier, Molec. Phys., 25, 1025(1973).

- 17. B. Clementi, H. Clementi, J. Chem. Phys., 26, 2824(1962),
- 18. L. Asbrink, A. Svensson, W. von Miessen, G. Bieri,
  - J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 24, 293(1981).
- 19. H. Stafast, H. Bock, Z. Natursfg., B28, 746(1973).
- 20. J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular
- Orbital Theory, Mc Graw-Hill Book Co., 1970.
- 21. H.M. Niemeyer, Tetrahedron, 33, 1369(1977).
- 22. И.А. Коппель, А.Й. Паю, этот журнал, <u>II</u>, I2I (1974).
- K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), Landolt-Börnstein, New Series, Vol.7, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. 2(70), 1983 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРЕНОВ НА ИХ СОЛОБИЛИЗАЦИЮ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Р. Краснощекова, М. Губергриц Институт химии АН ЭССР, г. Таллин, ЭССР

Поступило 22 марта 1983г.

Представлены результаты исследования солюбилизации ряда из I2 ПА в водных растворах ионных ПАВ. Оценено влияние природы ПАВ на изменение стандартной свободной энергии системы –  $\Delta G^{\circ}$ . Установлено наличие полилинейной корреляции между коэффициентом распределения ПА в водной и мицелярной фазах, константами гидрофобности Ханша (log P) и полярными константами Стрейтвиезера  $G_r$ . Показано, что вклад каждой константы в корреляцию обусловлен природой ПАВ.

Проникновение полициклических аренов (ПА) в строительные материалы клетки и клеточных мембран и распределение их там является исходным пунктом в процессе метаболического окисления ПА.

Известно, что в водной среде бифильным молекулам, благодаря силам гидрофобного взаимодействия, свойственно образование агрегатов: липидных мицелл, белковых глобул, бислойных мембран, мицелл поверхностно- активных веществ (ПАВ). Способность этих агрегатов солюбилизовать молекулы ПА существенно изменяет их содержание в воде, тем самым влияя на процессы метаболизма.

Группой авторов<sup>1</sup> исследовались кинетические закономерности солюбилизации нейтральных аренов в мицеллах ионных ПАВ. Ими представлена эмпирическая модель для процесса солюбилизации, объединяющая местонахождение солюбилизованных аренов и факторы, управляющие скоростью их входа и выхода из мицеллы. Как следует из, связывание углеводородов с мицеллами обусловлено гидрофобными и ионными взаимодействиями с неполярными и заряженными группами солюбилизуемых молекул.

В случае ароматических молекул также играет роль взаимодействие заряженных групп поверхности мицеллы с  $\mathcal{T}$ -электронной системой ароматического кольца. Однако каких-либо четких корреляций между структурой углеводородов и их способностью к солюбилизации в литературе нет.

Ранее<sup>3</sup> нами было показано, что существуют корреляционные зависимости между экспериментальными значениями гидрофобности ряда ПА и квантово-химическими характеристиками  $r^{max}_{max}$ ,  $L^{min}_{min}$ , и полярными константами Стрейтвиезера  $\mathcal{G}_{r}$ .

В настоящем сообщении изложены результаты изучения влияния структуры ПА на их солюбилизацию в мицеллах ионных ПАВ.

#### Методика и объекты исследования.

Объектом исследования служил ряд ПА, представленный в таблице. В эксперименте также использованы ПАВ: анионоактивный – додецилсульфат натрия (ДДС) (Шосткинский завод химреактивов) и катионоактивный – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) – "Merck". Коммерческие препараты ДДС и ЦТАБ подвергались дополнительной очистке – многократной перекристаллизации из этанола и смеси ацетон-ацетонитрил (3:1) соответственно.

Опыты проведены в термостатированном стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой. I мл ацетонового раствора ПА (4мМ) вносился в реактор, после чего ацетон тщательно упаривался. К сухому остатку прибавлялись 50 мл раствора ПАВ в воде. Концентрации ПАВ были взяты выше их критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (таблица). Содержимое реактора перемешивалось в течение 4-х часов, а затем отстаивалось I6-I8 часов. Во избежание попадания суспендированных частиц ПА раствор фильтровался через двойную зеленую ленту (Filtrak 9I, Germany. В случаях, когда чувствительность прибора ( Specord, UV VIS) не позволяла измерять концентрацию ПА непосредственно из водного раствора (используя коэффициент молекулярной экстинкции для этанола), пользовались экстракционным методом.

Математически обработанные результаты эксперимента представлены в таблице.

(Указанная в таблице ошибка является средним отклонением.)

### Результаты и их обсуждение.

В таблице представлены данные по солюбилизации ряда из I2 ПА в водных растворах ионных ПАВ. При интерпретации результатов эксперимента использован коэффициент распределения К, устанавливаемый в соответствии с простым законом распределения вещества между мицеллярной и водной фазами:

$$K = /\Pi A/_{M} / /\Pi A/_{B}$$

где /ПА/<sub>м</sub> и /ПА/<sub>в</sub> - концентрации ПА в мицеллярной и водной фазах соответственно, причем /ПА/<sub>в</sub> численно равна их растворимости в воде.

Расчет /ПА/, произведен из уравнения:

$$/\Pi A/_{M} = \frac{/\Pi A/_{OGU} - /\Pi A/_{B}}{(C - KKM) \cdot V}, \quad rae$$

/ПА/общ - общее содержание ПА в водном растворе ПАВ,

v - мольный объем ПАВ, равный 0,32 л, значения ККМ - заимствованы из<sup>1</sup>, С - исходная концентрация ПАВ в растворе.

Мольный объем ( v =0,32 л) рассчитан в работе при использовании чисел агрегации ( N ) для ДДС - 62, для ЦТАБ -60. Проведенный нами расчет показал, что согласно Гауссовскому распределению мицелл по размерам в водных растворах монных ПАВ 95% их молекул формируют мицеллы с вышеуказаннами числами агрегации в области исследуемых концентраций.

Изменения стандартной свободной энергии солюбилизации ПА рассчитаны из уравнения термодинамики:

$$\Delta G^{\circ} = - RTlnK$$
.

В качестве структурных характеристик нами выбраны эмпирическая константа Стрейтвиезера  $G_r$ , косвенно характеризующая значения электронных плотностей в r -положении ароматического углеводорода<sup>5</sup>, и константа гидрофобности Ханша<sup>6,7</sup> (log P), где P - коэффициент распределения соединения между н-октанолом и водой. Согласно<sup>7</sup> константа гидрофобности молекулы определяется суммой гидрофобных вкладов ее фрагментов:

$$\log P = \sum_{1}^{n} a_{n} f_{n}$$

Здесь f<sub>n</sub> - гидрофобность фрагмента молекулы, а - количество фрагментов.

Используя имеющиеся в литературе<sup>6,7</sup> значения  $\log P$  для некоторых ПА и фрагментов, на основании аддитивности и инвариантности  $f_n$ , нами рассчитаны величины недостающих  $\log P$ для ряда ПА (таблица).

Как известно, процессом образования мицелл в водных растворах ионных ПАВ в значительной мере управляют силы гидрофобного взаимодействия. Последние должны оказывать существенное влияние и на солюбилизацию углеводородов, что и является причиной выбора константы log P в качестве одной из структурных характеристик.

Как следует из данных таблицы, уменьшение свободной энергии системы при солюбилизации ПА максимально в случае бенз(а)пирена – арена с наивычшей гидрофобностью, т.е. способность ПА солюбилизоваться в мицеллах ионных ПАВ тесно связана с их стремлением покинуть водное окружение, т.е. с гидрофобностью.

Учитывая наличие заряда на поверхностном слое мицеллы (слой Штерна), определенный вклад в солюбилизацию ПА должна вносить Л-электронная система ароматического кольца.

В итоге проведенной математической обработки результатов шагово-регрессионным методом получены корреляционные уравнения (1,2).

(I)  $\ln K_1 = (I, 53^{\pm}2, 39) + (0, 26^{\pm}0, II) \delta'_r + (I, 79^{\pm}0, 57) \log P$ n = I0, r = 0, 95, s = I, 07.

249

# (2) $\ln K_2 = (6,78^+I,93) + (0,75^+0,II) \delta'_r + (II,2I^+6,83) / \log P$ n = I0; r = 0,96; s = 0,96;

Анализ полученных корреляционных зависимостей (I,2) показывает, что в случае анионоактивных мицелл додецилсульфата натрия процесс солюбилизации ПА достаточно достоверно (доверительный уровень 95%) описывается полилинейной корреляцией (I). При этом вклад обеих независимых переменных в корреляцию примерно одинаков.

Несколько иной вид имеет уравнение (2), описывающее солюбилизацию ПА в мицеллах катионоактивного ЦТАБ. При доверительном уровне 95% введение log P в качестве второй независимой переменной существенного вклада в корреляцию не вносит.

Таким образом, корреляционные уравнения (I,2) отражают влияние природы ПАВ на солюбилизацию ПА. Так как  $G_r$  является мерой относительной основности положения г в ароматической молекуле, то из корреляционных уравнений следует, что взаимодействие мицеллы с ПА происходит, в известной мере, по законам электрофильной атаки арена, от чего в итоге зависит место расположения ПА: в поверхностном слое катионной, но в гидрофобном ядре анионной мицеллы.

Следовательно, полученные лочные свидетельствуют о том, что корреляционные уравнения можно использовать для интерпретации результатов исследования солобилизации полициклических аренов в мицеллах ионных ПАВ.

# Таблица

Результаты определения солюбилизации ПА в водных растворах ионных ПАВ

		R <sub>16</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NBr (I,5mM)	R <sub>12</sub> S04N	a (IOmM)		
	IIA	Са ,ммоль/л	-ДС° КДж Моль	Са, ммоль,	/л -дс° кДж моль	Őr	log P°
Ι.	Бензол в	I2300	I6.8I	2500	I2.86	-7.8	2.13d
2.	Нафталин в	IIIO	20,76	380	18,16	0	3,37d
3.	Антрацен	I7,0±2,0	26,29	5,3±0,3	23,4I	8,I	4,45 d
4.	Фенантрен	28,0±3,0	19,63	40,0±2,0	20,53	0,5	4,46d
5.	Пирен	5I,0 <b>±</b> 8,0	28,43	20,0±1,0	26,12	2,9	5,15
6.	Бенз(а)антрацен	25,0±3,0	38,42	57,0±0,5	34,86	8,2	5,83
7.	Бенз(а)пирен	24,0+4,0	43,61	3,5±0,1	38,92	II,I	6,52
8.	Бенз(е)пирен	3,I±0,0	33,28	2,7±0,I	32,94	5,4	6,53
9.	Трифенилен	2,I±0,6	23,19	3,5±0,2	24,48	-0,8	5,84
ΙΟ.	Перилен <sup>b</sup>	2,4	34,30	I,9	33,73	8,4	6,36
II.	Дибенз(а, ј)антрацен	I3,0±2,0	31,70	I,3±0,2	31,70	7,7	7,2I
I2.	Дибенз(a, h )антрацен	3,9±1,2	25,6I	I,2±0,0	22,79	6,5	7,21
#### Литература.

- M.Almgren, F.Grieser, J.K.Thomas, J.Am.Chem.Soc., <u>101</u>, N 2, 279 (1979).
- И.В. Березин, К. Мартинек, А.К. Яцимирский, Успехи химии, 42, 1729 (1973).
- Р.Я. Краснощекова, М.Я. Губергриц, Реакц. способн. орг. соедин., <u>13</u>, 440 (1976).
- H.Wennerström, B.Lindman. Physics Reports, A Review Section of Physics Letters, <u>52</u>, N 1,29 (1979).
- 5. Э. Стрейтвиезер, Теория молекулярных орбит для химиков органиков, Мир, М., 1965, 435 с.
- 6. C.Hansch, T.Fujita, J.Am Chem.Soc., <u>86</u>, N 8, 1616 (1964)
- 7. A.Leo, P.Y.C. Jow, C.Silipo, C.Hansch, J. Med.Chem., <u>18.</u> 865 (1975).

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. 2(70), 1983

#### УДК 541.124-13+541.127+541.515

### КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИЧЕС-КИХ ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

 Вычисление условных энтальный образования свободных радикалов при 0<sup>0</sup>К на основе экспериментальных энергий активации, изокинетической и изоэнтропийной моделей

### Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм

Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, г. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 14 апреля 1983 г.

(1)

Вычислены условные энтальпии образования свободных радикалов в газовой фазе при 0<sup>0</sup>К из экспериментальных энергий активации, а также на основе изокинетической и изоэнтропийной моделей.

Конечная точность всех разных испытанных моделей является примерно одинаковой. Первичный результат до исключения сильно отклоняющихся строк получается несколько худшим в случае использования литературных значений энергий активации, а в остальных вариантах обработки примерно одинаковым. Применение энергий активации, полученных в результете обработки совокупностей параллельных независимых данных для отдельных реакций в координатах уравненияя Аррениуса, ухудшает результат.

Для оценки констант скорости реакции газофазного гомолиза:

$$R_1 - R_j \longrightarrow R_1 + R_j$$

нами были вычислены<sup>I</sup> условные энтальпии образования свободных радикалов при 0<sup>°</sup>К в приближении постоянного среднего эффективного значения 1g A<sub>0</sub>. Основой рабочей модели служило выражение для энергии активации D<sub>ij</sub> реакции (I), предполагающее неизменность температурных составляющих для энтальпии в процессе активации:

$$D_{ij} = \Delta H_{R_i}^{\neq} + \Delta H_{R_j}^{\neq} - \Delta H_{OR_iR_j}^{o}, \qquad (2)$$

где  $\Delta H_{R,.}^{\neq}$  и  $\Delta H_{R,.}^{\neq}$  — условные энтальпии образования свободных радикалов в активированном состоянии;  $\Delta H_{OR,R}^{p}$  — — стандартная энтальпия образования соединения  $R_{i}^{l}R_{j}^{l}$  при 0<sup>0</sup>К. В качестве величины  $D_{ij}$  были использованы пересчитанные значения экспериментальных энергий активации согласно формуле:

$$D_{ij} = E_{ij} + 2.3 RT_{cp} (lg A_0 - lg A_{ij} + lg n_{ij}), \quad (3)$$

где R — газовая постоянная;  $T_{cp}$  — средняя температура того температурного интервала, по данным которого вычислены  $\lg A_{ij}$  и  $E_{ij}$ ;  $\lg A_o$  — эффективное универсальное значение логарифиа предэкспонента, полученное из обработки в координатах  $\lg k_{T_2}$  —  $\lg k_{T_1}$  и равное I4,64<sup>2</sup>;  $n_{ij}$  — статистический фактор, приравненный к числу эквивалентных разрывающихся связей.

Методом мультилинейного регрессионного анализа (МЛРА) решались системы уравнений:

$$\mathbb{B}_{R_{j}}^{\neq} + \Delta \mathbb{B}_{R_{j}}^{\neq} = \mathbb{D}_{j} + \Delta \mathbb{H}_{OR_{j}R_{j}}^{O}$$
(4)

NEN

$$\Delta \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{R}_{i}}^{\neq} + \Delta \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{R}_{j}}^{\neq} = \mathbf{D}_{ij} + \mathbf{I}_{\mathbf{R}_{i}\mathbf{R}_{j}}, \qquad (5)$$

$$rge \Delta \Delta H_{R_{i}}^{\neq} = \Delta H_{R_{i}}^{\neq} - \Delta H_{R_{i}}^{\neq}, \qquad (6)$$

$$\Delta \Delta H_{R_j}^{\neq} = \Delta H_{R_j}^{\neq} - \Delta H_{R_j}^{=}, \qquad (7)$$

представляющие собой разности между энтальнией образования свободного радикала и аддитивным инкрементом для соответст-

#### вующего заместителя И

$$I_{R_iR_j} = \mathscr{Y}_{R_i}\mathscr{Y}_{R_j} + \mathscr{K}_{R_i}\mathscr{G}_{R_i}^{*}\mathscr{G}_{R_j}^{*},$$

представляющее вклад взаимодействия между заместителями <sup>R</sup>i и <sup>R</sup>, в исходном соединении R<sub>i</sub>R<sub>i</sub>.

В данной работе проверяются различные модификации модели, основанной на уравнении (2). Следует проверить уравнения (4) и (5), используя приводимые в литературе энергии активации, а также полученные путем обработки параллельных данных в координатах уравнения Аррениуса<sup>2</sup>. Считая, что энергия активации для рекомбинации свободных радикалов равна нулю<sup>3</sup> и выражая константы скорости в концентрационных единицах, в качестве D<sub>ij</sub> должны использоваться величины  $\Delta H_T =$  $= E_T + RT$ , где  $\Delta H_T$  -- энтальпия и  $E_T$  -- энергия активации для реакции (I). В рамках теории абсолютных скоростей энтальпия активации дается выражением:

$$\Delta H_{ij}^{\neq} = E_{ij} - RT$$
(9)

Поэтому можно решить системы уравнений (4) и (5), принимая в качестве известных величин  $D_{ij} = E_{ij}$  и  $D_{ij} = E_{ij} - RT$ .

Наличие изокинетической зависимости может быть подвергнуто при этом более прямой проверке, чем это достигается путем обработки данных в координатах  $l_{\rm g} k_{\rm T2} - l_{\rm G} k_{\rm T}$ , выполненное в работе<sup>2</sup>. Между "истинными" значениями  $l_{\rm g} l_{\rm A}$  и энергии активации D' предполагается изокинетическая зависимость в виде:

$$lg A' = \propto + D'/2, 3 R/3,$$
 (10)

где /3 -- изокинетическая температура. Статистически поправленная величина lg k<sup>c</sup><sub>ijT</sub>, характеризующая газофазный гомолиз (I), может быть представлена уравнениями:

 $lg k_{ijT}^{c} = lg A_{ij} - E_{ij}/2,3 \text{ RT} - lg n_{ij}$ (11) M lg k\_{ijT}^{c} = +D'/2,3 R/3 -D'/2,3 RT = +(1//3 -1/T)D'/2,3R (12)

(8)

Комбинируя уравнения (II), (I2) и уравнения типа (4), либо типа (5), получим уравнения (I3) и (I4), соответственно:

$$(1-T/3) (\Delta H_{R_{i}}^{\neq} + \Delta H_{R_{j}}^{\neq}) + T \Delta H_{OR_{i}R_{j}}^{O} / 3 - 2,3 \text{ EDK} = \Delta H_{OR_{i}R_{j}}^{O} + E_{ij} + 2,3 \text{ ET} (\lg n_{ij} - \lg A_{ij}), \quad (13)$$
$$(1 - T/3) (\Delta H_{R_{i}}^{\neq} + \Delta \Delta H_{R_{j}}^{\neq}) + T I_{R_{i}R_{j}} / 3 - 2,3 \text{ ETK} = I_{R_{i}R_{i}} + E_{ij} + 2,3 \text{ ET} (\lg n_{ij} - \lg A_{ij}) \quad (14)$$

В частном случае изоэнтропийности, когда  $\beta = \infty$ , эти соотношения сводятся к уравнениям (I5) и (I6), соответственно:

$$\Delta H_{\mathbf{R}_{i}}^{\neq} + \Delta H_{\mathbf{R}_{j}}^{\neq} -2, 3 \text{RD} \ll = \Delta H_{OR_{i}R_{j}}^{O} + \mathbf{E}_{ij} + 2, 3 \text{RT} ( \lg n_{ij} - \lg A_{ij} )$$
(15)  
$$\Delta \Delta H_{\mathbf{R}_{i}}^{\neq} + \Delta \Delta H_{\mathbf{R}_{j}}^{\neq} -2, 3 \text{RD} \ll = I_{\mathbf{R}_{i}R_{j}} + \mathbf{E}_{ij} + 2, 3 \text{RT} ( \lg n_{ij} - \lg A_{ij} )$$
(16)

В уравнениях (I5) и (I6) постоянная  $\propto = \lg A_0$  представляет величину универсального эффективного значения логарифма предэкспоненциального множителя.

#### Методика обработки данных

Статистическая обработка данных в координатах уравнений (4)--(5) и (15)--(16) осуществлялась с использованием программы МЛРА. Уравнения (13) и (14) требуют использования методики нелинейных наименьших квадратов (НЛНК). После конца процедуры исключения строк с использованием этой же программы редался также вариант с 1/3 = 0, ведущий к уравнениям (15) и (16). Исключение значимо отклоняющихся строк осуществлялось во всех случаях по критерию Стюдента при доверительном уровне 0,95. Расчеты проводились на ЭЕМ "Наири-2".

Обрабатывались не все данные, а лишь для наиболее представленных радикалов. Максимальное число искомых коэффициентов для программ МЛРА и НЛНК равнялось I5. В работе<sup>1</sup> при решении систем уравнений (4) и (5) в качестве температуры была использована только одна температура  $T_{\rm CP}$  для каждой пары литературных значений 1g A и E, представляющая арифметическое среднее данного температурного интервала. В данном сообщении для каждой пары 1g A и E используются три значения температуры, соответствующие нижнему ( $T_{\rm MUH}$ ) и верхнему ( $T_{\rm MAKC}$ ) пределам температурных интервалов и  $T_{\rm CP}$ .

Во всех вариантах для атома водорода принималось значение  $\Delta H_{H.}^{\neq} = 51,63$  ккал/моль из справочника<sup>4</sup>. При определении величин  $\Delta \Delta H_{R.}^{\neq}$  были использованы альтернативные значения  $G_{NO_2}^{\#}$  и  $\ll^{\#}$ . Компиляция литературных значений 1<sub>G</sub> A, E и  $\Delta H_{OR,R_3}^{\circ}$  приведена в работе<sup>1</sup>.

#### Результаты обработки данных и их обсуждение

Обработка данных в координатах уравнения (4), где D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub> или D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub> - RT, приводит к результатам, представленным в табл. Г. Использование литературных значений энергий активации дает результат, сравнимый с тем, что был получен для <sup>D</sup><sub>ij</sub>, соответствующих эффективному сред-нему значению 1g A<sup>d</sup><sub>o</sub>. Последний отличается несколько лучшими показателями первичного результата до исключения строк. Для D<sub>іі</sub> согласно уравнению (3) в = 2,6 ккал/моль (134 строки для 4I реакции и I5 радикалов)<sup>I</sup>, в то время как в случае D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub> s = 3,74 ккал/моль (100 строк для 35 реакций и 14 радикалов). После завершения процедуры исключения строк соответствурщие значения в = 1,3 ккал/моль (107 строк для 35 реакций)<sup>I</sup> и s = 1,52 ккал/моль (75 строк для 35 реакций). Если учесть, что выборки радикалов для обоих указанных случаев неполностью идентичны, то конечную точность можно считать примерно одинаковой для обоих вариантов. К тому же, в варианте  $D_{ij} = E_{ij}$  не исключено ни одной реакции из 35.

Использование величин  $D_{ij} = E_{ij} - RT$  при  $T_{cp}$  приводит к более низкому значению стандартного отклонения (s = = I,34 ккал/моль) после исключения ЗI строки и одной реакции (и- $C_{3}H_{7}$ -NO<sub>2</sub>). Однако при сравнимом с вариантом I) числе строк (NE = 75) s = I,66 ккал/моль и реакция для

257

 $u-C_{3}H_{7}-NO_{2}$ , еще не исключена. Существенно улучшается показатель s в результате обработки данных для  $D_{ij} = E_{ij} - KT$  при указанных трех температурах. Однако в этом случае оказываются исключенными данные уже для трех реакций ( $u-C_{3}H_{7}-NO_{2}$ ,  $CH_{2} = CHCH_{2} - I$  и  $C_{6}H_{5}CH_{2}-CH_{3}$ ) и из 300 строк исключается I20.

Как видно из вариантов 4) и 5) табл. I, использование значений E<sub>ij</sub>, полученных для параллельных литературных данных в рамках уравнения Аррениуса<sup>2</sup>, приводит к резкому ухудшению результата. Это говорит против соответствующей усредняющей процедуры в координатах уравнения Аррениуса.

Решение методом МЛРА системы уравнений (5) дает результаты, аналогичные полученным выше (см. табл. 2). Сравнительно большие значения в конечного результата вариантов I) и 3) можно объяснить тем, что решение их было прервано, так как используемая программа не предусматривала исключения всех строк для какого-либо радикала. Сильное различие в значениях  $\triangle AH_R^*$ . для радикала CH<sub>3</sub>O· в варианте I) по сравнению с вариантами 2) и 3) объясняется тем, что обработка параллельных независимых данных для гомолиза связи CH<sub>3</sub>O--CH<sub>3</sub> в координатах уравнения Аррениуса, приводит к E = 59, I+II, 9 ккал/моль<sup>2</sup>. Литературные значения при этом равны 76,0 и 8I,0 ккал/моль. Данная реакция является единственной для вычисления величины  $\triangle AH_{CH_0}^*$ .

В таблице З приведены результаты обработки данных в координатах уравнений (I3) и (I5), используя программу НЛНК. При этом для варианта I) приходилось усреднять близкие значения независимых величин правой части уравнения (I3), основанных на параллельных экспериментальных определениях  $E_{ij}$ и  $\Delta H^{\circ}_{CR;R}$ , чтобы задача с данным числом радикалов вместилась в память ЭЕМ. В варианте 3) табл. З близкие значения не усреднялись и число радикалов пришлось уменьшить до I0. При использовании программы НЛНК испытывались варианты, где искомым являлась /З, либо I/З. Результаты совпали с большой точностью (включая данные табл. 5), кроме варианта З) таблицы З, в котором при искомом /З решение не сходилось, а /З приближалась к –  $\infty$ . Значения I//З и /З неустойчивы в ходе решения. Например, для варианта I) табя. З /З имеет значения от 4594°К до I3600°К, а I/3 от 0,00007 до 0,00013, причем конечные результаты равны  $\beta = 7494\pm2532°$ К и I/3 == 0,00013±0,00004. В варианте 3) табл. З величина I/3 меняется от 0,00001 до 0,00010, т.е. на целый порядок величины. Однако с точки зрения критерия Стюдента на уровне значимости 0,95, отличие величины  $I/\beta$  от нуля является достоверным.

Как видно из табл. З, среднеквадратичное отклонение s в начале обработки несколько меньше, чем в табл. I и примерно такое же как для схемы, изложенной в работе<sup>I</sup>. Однако конечный результат с точки зрения величины s получается несколько хуже.

Если принять I//3 = 0 (то есть обрабатывать данные согласно уравнению (I5)), то для той же совокупности данных значение стандартного отклонения в несколько увеличивается, а после продолжения решения и исключения строк, в становится несколько ниже (см. варианты 2) и 4) табл. 3).

Обработка в координатах уравнения (15) проводилась наряду с описанным выше программой МЛРА при  $T_{cp}$  для двух разных выборок радикалов, приведенных в табл. 4. Первая из них соответствует выборке вариантов I) и 2) табл. 3, а также выборкам таблиц I--2 и 5--6. В ней представлены радикалы, имеющие наибольшее число данных с точки зрения схем обработки, использующих как экспериментальные энтальпии образования соединений  $R_i R_j$ , так и вклады взаимодействия  $I_{R_j R_j}$ . Вариант 2) соответствует совокупности радикалов, наиболее представленных, учитывая только испытуемые модели с величинами  $\Delta H_{R_i R_j}$ . Разные выборки радикалов в табл. 4 приводят в пределах погрешностей примерно к одинаковым энтальпиям образования свободных радикалов. Эти результаты также близки к данным вариантов 2) и 4) табл. 3.

Обработка данных в рамках уравнений (I4) и (I6) при Т<sub>ср</sub> приводит к результатам, отраженным в табл. 5. В данном случае показатель з незначительно лучше для изокинетической модели согласно уравнению (I4) как для начальной, так и для конечной выборок. В рамках схемы (I6) и используемой выборки данных, невозможно дать предпочтение одному из значений  $S_{NO_3}^{**}$  (3,55 и 4,5).

В табл. 6 приведены результаты проверки уравнений (15) и (16) с использованием трех температур для каждой независимой эценки правых частей указанных уравнений. Используя идентичную с вариантом I) табл. 4 выборку радикалов, число уравнений (строк) при Т равняется 100, вместо 107 в таблице 4. Это уменьшение числа связано с исключением экспериментальных данных, для которых в компиляции не приведены температурные интервалы. Для сопоставления приведен вариант I), где использованы только Т<sub>ср</sub>. Применение трех температур уменьшает конечное значение s, очевидно, благодаря более значительному исключению отклоняющихся строк. Так, при одинаковом числе учтенных реакций (29), в случае использования данных только с Т<sub>ср</sub>, исключена ЗІ строка из 100, а в случае трех температур уже 107 из 297. Можно еще отметить, что все искомые величины получают для конечной выборок очень близ-кие значения. Значения  $\Delta H_{\rm R}^{\not=}$ . при трех температурах на 0, I--0, 3 ккал/моль меньше, чем при использовании Тор. Значение lg A также несколько ниже.

При решении уравнений (15) и (16) в качестве искомых принимались как  $\alpha_i = \lg A_{ONO_2}$  для нитросоединений, так и  $\alpha_2 = \lg A_O$  для остальных соединений. Эти модификации изоэнтропийной модели в таблицах 4--6 не отражены. Значения  $\lg A_{ONO_O}$  (14,8--16,0) превышали соответствующие значения  $\lg A_O (13,8-14,1)$ , однако точность описания оставалась примерно одинаковой во всех вариантах.

Из приведенных выше результатов обработки кинетических данных газофазного гомолиза можно сделать общий вывод, что конечная точность всех разных испытанных моделей является примерно одинаковой и не приводит к практически ощутимому улучшению точности описания по сравнению с подходом в сообщении<sup>1</sup>, где принималось 1g A<sub>0</sub> = 14,64. При этом первичный результат до исключения сильно отклоняющихся строк является несколько худшим в случае использования литературных значений энергий активации, а в остальных вариантах обработки примерно одинаковый. Применение энергий активации, полученных путем обработки параллельных данных в координатах уравнения Аррениуса, приводит к еще более высоким значениям среднеквадратичного отклонения.

При обработке данных в рамках изоэнтропийной модели, выраженной уравнениями (15) и (16), для величины эффективного универсального lg A, получаются несколько более низкие значения (около I4), чем в результате обработки в координатах lg k<sub>T</sub> и lg k<sub>T</sub>. Это может быть связано с разными выборками исходных данных. Различие полученных величин сопряжено также с некоторым изменением величин lg A  $\Delta H_{\rm p}^{\neq}$ . и  $\Delta \Delta H_{\rm p}^{\neq}$ . Однако точность описания остается одинаковой. Это видно из данных табл. 7, в которой приведены результаты обработки величин D<sub>іі</sub> в рамках уравнений (4) и (5). D, вычислялись согласно уравнению (3), принимая для 1g A значения 14,64<sup>I</sup>, 14, I и 13,0. Видно, что при сопоставимых числах учтенных строк и реакций величины стандартных отклонений для разных значений 1g A, практически не различаются.

Таким образом, подтверждается вывод о том, что вариация величин 1g А не может быть описана в рамках изокинетической модели. Соблюдение изознтропийной и изокинетической моделей следует считать чисто формальным, указывающим на значительные погрешности в кинетических параметрах газофазного гомолиза. Оценка энтальпий образования свободных радикалов замещенных метилов с учетом эффектов заместителей в рамках изознтропийной и изокинетической моделей будет рассмотрена в следующем сообщении этой серии.

Результаты обработки данных согласно уравнению (4)

NE -- число независимых уравнений (строк)

- NRN -- число разных реакций (сочетаний R; и R;)
  - s -- стандартное отклонение в ккал/моль

Варианты:

I) D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub> 2) D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub> - RT при Т<sub>ср</sub> 3) D = E = - RT при Тмин, Тср и Тмакс.

4) Для реакций, имеющих параллельные литературные данные lg A<sub>ij</sub> и E<sub>ij</sub>, использованы вычисленные в координатах уравнения Аррениуса значения энергий активации. Для остальных

D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub>. 5) D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub> - RT, где E<sub>ij</sub> аналогично варианту 4) при Т<sub>мин</sub>, Т<sub>ср</sub> и Т<sub>макс</sub>, Приведены результаты для конечной выборки строк после исключения значимо отклоняющихся. В скобках после величин Ан<sup>≠</sup>. и их стандартных погрешностей указывается число независимых уравнений, использованных для вычисления данной величины, а после величин NE, NRN и з указаны их значения для исходной выборки данных до исключения значимо отклоняющихся строк.

_	•	

AHF. ккал/моль вариантов

1.199.20	I)	2)	3)	4)	5)	1
<u> </u>	2	3	4	5	6	
Cl	21,0+1,6(1)	20, I <u>+</u> I, 4(I)	20,4+0,6(3)	20,6+2,6(1)	19,4+1,4(3)	

Продолжение таблицы І

I	2	33	4	5	6	
Br	24,0+0,9(4)	23,5+0,8(4)	23,4+0,4(7)	24,0+I,4(4)	23,5+0,7(I2)	
I	25,5+0,6(7)	24,9+0,6(7)	24,4+0,3(18)	26, 5+1, 1(5)	24,8+0,6(14)	
NH2	39,8+0,4(3)	38,6+0,4(3)	38,8+0,2(7)	48,3+0,8(2)	47,3+0,4(5)	
NO	8,4+0,4(9)	8,6+0,4(6)	8,6+0,2(17)	8,7+0,6(7)	7,0+0,4(16)	
SH	I4,0+0,8(4)	I3,3+0,7(4)	12,8+0,3(12)	14,5+1,2(4)	I3,9+0,6(I2)	
OCH	4,9+0,4(6)	4,4+0,3(6)	4,7+0,I(I5)	2,2+0,7(3)	I,3+0,5(4)	
OC H	-3,9+0,3(II)	-4, 4+0, 2(II)	-4, 4+0, I(33)	-4,4+0,5(6)	-5,I+0,3(I8)	
CH	35,0+0,2(29)	34, I+0, 2(25)	34,3+0,I(6I)	33,6+0,7(9)	32,5+0,4(20)	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	27.2+0,5(10)	26, I+0, 4(I0)	26,2+0,2(30)	26,8+0,7(8)	25,7+0,4(24)	
CH (CH_)	2I, I+0, 5(9)	20,8+0,4(7)	20,6+0,2(21)	20,8+0,8(6)	19,9+0,4(16)	
C(CH <sub>2</sub> )	13,9+0,5(8)	I3, I+0, 4(7)	12,8+0,2(18)	I4,6+0,9(4)	13,0+0,5(10)	
CH_CH = CH_	41,2+0,5(7)	40,2+0,5(7)	39,9+0,2(18)	4I, 6+I, 4(4)	41,0+0,8(12)	
CH2C6H5	50,8+0,6(10)	49,6+0,5(10)	50,6+0,3(19)	50,7+0,9(9)	49,4+0,5(25)	
NE	75(100)	69(100)	180(300)	44(5I)	II5(I35)	
NRN	35(35)	34(35)	32(35)	31(35)	32(35)	
8	I,52(3,74)	I,34(3,76)	0,93(3,58)	2,17(7.66)	I,99(7.25)	
			and the second sec			

Результаты обработки данных в координатах уравнения (5)

I) D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub>
 2) D<sub>ij</sub> = E<sub>ij</sub>, для реакций, имеющих параллельные литературные данные 1g A<sub>ij</sub> и E<sub>ij</sub> использованы значения
 E<sub>ij</sub>, вычисленные усредняющей процедурой в рамках уравнения Аррениуса<sup>2</sup>.

		3) D <sub>i1</sub>	$= \mathbf{E}_{11}$	- RT,	E <sub>ii</sub> a	LHAJ	IOLNA	THO	Bar	SN(	анту 2	)
при	Тмакс'	Тмин	и Тср	Обозна	чения	те	xe,	что	И	B	табл.	I.

R•	<u>ممبر</u>	Ккал/моль	вариантов
	I)	2)	3)
Cl	48,2+1,6(2)	53,2+1,8(1)	47, 0 <u>+</u> 1, 2(4)
Br	31,0+1,6(2)	30, 3+1, 4(2)	30, 1+1, 0(6)
I	18,2+1,2(4)	21,4+1,1(3)	19,8+0,8(107
NH,	44,4+1,7(2)	45,5+1,8(1)	44,2+1,3(3)
NO	29,4+0,9(6)	31,0+1,0(3)	30, 1+0, 7(9)
SH	32,7+1,3(3)	33,7+1,0(3)	32,9+0,7(9)
OCH,	53,8+1,6(2)	36,0+1,7(1)	35,3+1,3(3)
OC H_	54,8+2,3(1)	55,5+1,7(1)	55, 1+1, 3(3)
CH2	50,6+0,3(37)	48,9+0,6(8)	48,0+0,4(21)
CHE	43,9+0,8(9)	43, 1+0, 6(6)	41,8+0,5(21)
CH(CH <sub>2</sub> )	41,6+0,7(8)	41,6+0,6(5)	40,4+0,5(13)
C(CH <sub>2</sub> )	38,3+0,6(9)	37, 4+0, 7(3)	36,500,5(9)
CH_CH = CH_	32,6+0,8(6)	34,5+1,2(3)	32,5+0,8(11)
CH2C6H5	34,6+0,8(11)	34,2+0,7(8)	33,4+0,6(21)
NE	60(77)	27(33)	80(95)
NPW	30(31)	27(31)	28(31)
8	2,17(4,24)	1,63(10,29)	2,04(8,63)

Результаты обработки данных согласно уравнениям (I3) и (I5) при Т<sub>ср</sub>

### Варианты:

 Решение программой НЛНК по уравнению (I3) для I3 радикалов.

2) После решения задачи НЛНК в рамках уравнения (I3) варианта I), I//3 приравнивалась к нулю и исключалась из числа искомых, чем достигался переход к уравнению (I5).

3) Решение программой НЛНК по уравнению (I3) для IO радикалов.

4) Аналогично варианту 2) для 10 радикалов

Обозначения те же, что и в табл. І.

R°	∆H <sup>≠</sup> <sub>R</sub> .	ккал/	моль, вариа	нтов
	I)	2)	3)	4)
Br	28.1-1.5	27.5-1.2	28.8-1.0	29.4-1.0
I	28.5-1.1	29.6-0.9	29.6-0.8	30.2-0.6
NH2	45.9-1.2	43.3-0.9		-
NO	6.4-0.8	7.2-0.6	6.5-0.5	6.8-0.4
SH	20.3-1.6	19.3-1.2	-	- 1000
OCH 3	3.7-0.7	3.9-0.6	-	-
OC H	- 3.2-0.8	-2.8-0.7	-3.0-0.3	-2.9-0.3
CH3	33.2-1.1	31.0-0.5	32.7-0.8	31.0-0.4
C2H5	24.9-1.1	23.3-0.7	24.5-0.9	23.1-0.6
CH (CH.	), 17.1-1.0	15.9-0.7	16.9-0.8	15.8-0.6
C(CH.	10.3-1.0	9.1±0.7	10.5-0.8	9.4-0.5
CH CH=	CH, 41.7+1.0	41.2-0.7	40.0-0.9	39.2-0.8
CH2C6H	15 50.2-1.0	50.2-0.9	51.1-0.8	50.7-0.7
1/B	0.00013-0.00	004 - 0.	00009±0.000	03 -
ß	7494-2532	-	(10821)	
×	12.73-0.44	14.11±0.19	13.34±0.38	14.13-0.16
NE NRN S	67(74) 33(35) 2.07(2.20)	64(67) 33(33) 1.87(2.20)	78(90) 25(28) 1.62(2.63)	77(78) 25(25) 1.57(1.64)

265

# Результаты обработки данных согласно уравнению (15) программой МЛРА при Т<sub>ср</sub>

Варианты:

I) I4 наиболее представленных радикалов с точки зрения использования схем, отраженных уравнениями (I5) и (I6).

2) 14 наиболее представленных радикалов имея ввиду только уравнение (15).

R.	∆H <sup>≠</sup> <sub>R</sub> .,	ккал/моль вариантов
	I)	2)
Cl	27.1 ± 1.7 (1)	4. 1919 19 21 14
Br	29.7 ± 1.0 (3)	28.7 ± 0.9 (3)
I	30.1 ± 0.6 (9)	31.0 ± 0.6 (11)
NHa	43.4 ± 0.6 (3)	
NO		$20.6 \pm 0.5 (11)$
NO	6.8 + 0.4 (14)	6.7 ± 0.3 (17)
SH	18.9 ± 0.8 (4)	-
OCH 2	3.5 ± 0.4 (5)	3.5 ± 0.3 (8)
OC H	-2.7 + 0.3 (12)	-3.0 ± 0.3 (19)
HgCH	- 24	49.4 - 0.4 (13)
CHa	31.2 ± 0.4 (39)	30.4 ± 0.3 (49)
C_H_	23.2 ± 0.5 (12)	21.6 ± 0.5 (10)
CH(CH <sub>3</sub> )	16.1 ± 0.6 (7)	14.2 + 0.7 (6)
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.3 ± 0.5 (11)	8.8 ± 0.5 (10)
CH_CH=CH_	39.1 ± 0.7 (7)	39.3 ± 0.7 (5)
CH_C6H5	50.3 ± 0.6 (13)	50.5 ± 0.6 (11)
CAHS		71.9 ± 0.7 (6)
$\alpha = \lg A_0$	14.13 - 0.15 (88)	13.92-0.13 (104)
NB	88(107)	104(130)
NRN	32(36)	29(37)
6	1.52(2.61)	1.30(2.40)

Результаты обработки данных в координатах уравнений (14) и (16) при Т<sub>ср</sub> Варианты: 1) и 2) аналогичны приводимым в табл. З, принято

Варианты: I) и 2) аналогичны приводимым в табл. 3, принято  $G_{NO_2}^{\pi} = 3,55$ . Вариант 3) соответствует варианту 2), только  $G_{NO_2}^{\pi} = 4,5$  и использована программа МЛРА.

R•	∆∆H <sup>#</sup> R	) ккал/моль	вариантов
	I)	2)	3)
Cl	51.2 <sup>±</sup> 1.5	49.0 <sup>±</sup> 1.3	48.9+1.2 (2)
Br	37.1-1.2	36.8-1.2	36.6+1.2 (2)
I	23.5-0.9	24.8-0.9	24.5-0.8 (5)
NH2	53.5-1.4	51.0-1.2	51.3 <sup>±</sup> 1.1 (3)
NO	26.3-0.9	27.8-0.7	28.1-0.6 (8)
SH	39.1 <b>±</b> 1.1	38.0-1.0	38.0+1.0 (3)
OCH3	51.7-1.3	50.5-1.2	50.5-1.1 (2)
OCH	-	-	60.0-1.6 (1)
CH3	49.1-0.8	46.7-0.4	46.8-0.4 (37)
C2H5	41.7-0.8	39.8-0.6	39.9-0.5 (10)
CH(CH3)	37.7-0.8	36.1-0.7	36.4-0.6 (6)
C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	36.2-0.8	34.4-0.6	35.1-0.6 (8)
CH_CH=CH_	31.0+0.7	30.4-0.6	30.4-0.6 (8)
CH2C6H5	34.6-0.8	33.5±0.7	33.2±0.6 (15)
1/3 0.	.00015±0.00004	Selection and a selection of the selecti	
β	6756-1873	-	
ø	12.54-0.44	13.98-0.17	14.01-0.16 (64)
NE	61(74)	61	64(78)
NRN	29(32)	29	29(32)
8	1.43(2.65)	1.59	1.52(2.73)

Результаты обработки данных в координатах уравнений (15) и (16) при использовании Т<sub>мин</sub>, Т<sub>макс</sub> и Т<sub>ср</sub>. Варианты:

R°	ДН <sup>#</sup> . или ДАН <sup>#</sup> . , ккал/моль вариантов			
	I)	2)	3)	
Cl	26.6-1.1 (1)	-	49.2-0.3(6)	
Br	29.5-0.7 (3)	29.3-0.3(9)	37.1-0.3(6)	
I	28.1-0.5 (7)	27.8-0.3(19)	24.0-0.2(15)	
NH	42.7-0.4 (3)	42.2-0.2(8)	51.9-0.3(9)	
NO	7.0-0.3 (8)	6.9-0.1(26)	27.4-0.2(17)	
SH	18.2-0. (4)	18.0-0.3(12)	37.7-0.3(9)	
OCH 3	3.2-0.3 (5)	3.1-0.1(14)	51.5=0.5(3)	
OC H	-2.9±0.2 (11)	-3.0-0.1(33)	59.2-0.5(3)	
CH3	31.0±0.3 (26)	30.7-0.2(69)	47.0-0.1(75)	
CoH	24.0+0.4 (10)	23.7-0.2(29)	39.9-0.2(20)	
CH(CH <sub>2</sub> )	16.1-0.4 (5)	15.8-0.2(10)	35.8-0.2(8)	
C(CH2)2	8.5-0.4 (8)	8.2-0.2(16)	34.9-0.2(16)	
CH_CH=CH_	38.7-0.5 (7)	38.6-0.2(18)	29.5-0.2(21)	
CH_C_H_	49.4-0.5 (11)	49.2-0.2(33)	31.8-0.2(30)	
x =1g A	13.90-0.11(69)	13.79-0.05(190)	13.83-0.05(137)	
NB	69(100)	190(297)	137(210)	
NRN	29(35)	29(34)	27(31)	
в	1.01(2.53)	0.85(2.46)	0.76(2.49)	

Результаты обработки данных согласно уравнениям (4) и (5) величин D<sub>ij</sub>, вычисленных при разных значениях lg A<sub>o</sub> в рамках уравнения (3)

Уравнение	lg A <sub>o</sub>	Число строк	Число реакций	Стандартное от- клонение в ккал/моль
(4)	I4,64	I34	4I	2,55
		I25	39	I,92
	read of the	II8	37	I,59
	14,10	<b>I3</b> 4	41	2,40
		I25	39	I,84
	in suspense	120	37	I,64
	13,0	I34	41	2,53
		122	38	I,90
(5)	I4,64	82	36	2,91
GH = 4,5		74	35	I,9I
2	- Consectore	68	34	I,49
	14,10	82	36	2,70
		74	35	I,85
	No. of the	68	33	I,50

Литература

- I. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., <u>20</u>, 147. (1983).
- 2. Пальм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орган. соедин., 19, III (1982).
- 3. Benson S.W., O'Neal H.E. Thermochemistry of Free Radicals, chap. 17 in Free Radicals, ed. by J.K. Kochi, John Wiley and Sons, N.Y., 1973.
- 4. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенуиалы ионизации и сродство к электрону. "Наука", М., 1974.
- 5. Пальм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орг. соедин., <u>18</u>, 445 (1981).

# СОДЕРЖАНИЕ

Р.Я.	Хиоб, В.А. Пальм. Количественная статисти- ческая интерпретация кинетических данных по газо- фазному гомолизу. З. Вычисление условных энтальпий образования свободных радикалов при О <sup>О</sup> К в приближе- нии постоянного среднего эффективного значения	
	$lg A_0 = I4,64.$	I47
Ю.Л.	Халдна. Модель для интерпретации поведения ко- эффициента активности слабого основания в водных	
	растворах кислот	I98
У.Х.	Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коп- пель. Фотоэлектронные спектры молекул. 2. Прос-	
	тые эфиры	204
У.Х.	Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коп- пель. Фотоэлектронные спектры молекул. З. Нит-	
	рилы.	226
Р. К	раснощекова, М. Губергриц. Влияние структуры полициклических аренов на их со-	
	любилизацию в водных растворах ионных поверхност- но-активных веществ.	246
Р.Я.	Хиоб, В.А. Пальм. Количественная статисти- ческая интерпретация кинетических данных по газо- фазному гомолизу. 4. Вычисление условных энтальпий образования свободных радикалов при 0 <sup>0</sup> К на основе экспериментальных энергий активации, изокинетичес-	
	кой и изоэнтропийной моделей	253

#### ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

- Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно стредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
- 2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через I,5 интервала с одной стороны листа в занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах I5,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
- 3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прило – жить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:I по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
- 4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
- Сборник издается на двух языках русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
- 6. В английском варианте статьи:
  - в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, I0,5 вместо I0,5);
  - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пищутся с большой буквы;
  - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
- 7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Absracts".

- 8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin", после 1975 года - "Organic Reactivity".
- 9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.