



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XII

ВЫП. 2(44)

Декабрь 1975 г

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XII

Вып. 2(44)

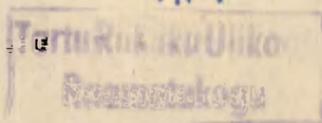
Декабрь 1975 г

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор), Ю. Халдна, И. Коппель

Анн.



4067

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

- Б.И. Истомин, С.А. Пивоваров, В.Ф. Селиванов, Б.В. Гидаспов, С.Н. Истомина, Явление изопараметричности и многопараметровые перекрёстные корреляции.....289
- В.С. Шкляев, Б.Б. Александров, Реакционная способность соединений с диарилметилольной группой XXIII Константы ионизации I, I-диарил-2(N-бензиламино) этанолов в абсолютном спирте.....301
- С.А. Пивоваров, В.Ф. Селиванов, Б.В. Гидаспов, Количественный учёт влияния, среды и температуры на кинетику сольволиза  $\beta$ -полинитроалкилариламинов. I. Кинетические данные. Многопараметровая корреляция со всеми перекрёстными членами..307
- С.А. Пивоваров, В.Ф. Селиванов, Б.В. Гидаспов, Количественный учёт влияния строения, среды и температуры на кинетику сольволиза  $\beta$ -полинитроалкилариламинов. II. Анализ различных вариантов четырёхпараметровой перекрёстной корреляции при одном закреплённом параметре.....329
- С.А. Пивоваров, В.Ф. Селиванов, Б.И.Истомин, Б.В. Гидаспов, Количественный учёт влияния строения, среды и температуры на кинетику сольволиза  $\beta$ -полинитроалкилариламинов. III. Анализ двухпараметровых перекрёстных корреляций.....347
- С.А. Пивоваров, В.Ф. Селиванов, Б.И.Истомин, Б.В. Гидаспов, Количественный учёт влияния строения, среды и температуры на кинетику сольволиза  $\beta$ -полинитроалкилариламинов. IV. Анализ однопараметровых корреляций.....367
- С.А. Пивоваров, В.Ф. Селиванов, Б.И.Истомин, Б.В. Гидаспов, Количественный учёт влияния строения, среды и температуры на кинетику сольволиза  $\beta$ -полинитроалкилариламинов. V. Анализ однопараметровых корреляций.....367

- тику сольволиза  $\beta$  -полинитроалкилариламинов.
- У. Термодинамика реакции. Возможности энтропийного и энтальпийного контроля в пределах единой реакционной системы.....383
- Х. Уйбопуу, А. Туулметс, Д. Паальме, М. Губергриц, Исследование кинетики инициированного  $\gamma$ -излучением окисления полициклических углеводородов.....407
- В.А. Городьский, Н.А. Степанова, Исследование строения свойств диоксана диалькометрическими и спектроскопическими методами.....413
- П.Ф. Сикк, А.А. Абдувахабов<sup>\*)</sup>, А.А. Аввиксаар, Взаимодействие фосфорорганических соединений с  $\mathcal{L}$ -химотрипсином. X. Влияние гидрофобности кислотной части тиофосфонатов.....425
- Г.П. Явшиц, В.О. Рейхсфельд, Н.А. Филиппов, Т.А. Шевлякова, Исследование кинетики алкоголиза некоторых сложных эфиров на катионе КУ-2-8.....439
- В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, М.К. Удам, Определение  $pK_a$  формохолинхлорида, холинхлорида и бис-(диэтиламино)-метана.....449
- В.А. Пальм, Исследование возможных приложений модели орбитальных энергий атомов. I. Модификация концепции орбитальных электроотрицательностей и модель полярности ковалентных связей.....461
- В.А. Пальм, А.А. Диннтам, Исследование возможных приложений модели орбитальных энергий атомов 2. Эмпирическая зависимость орбитальных энергий от заряда ядра и электронной конфигурации. Аддитивность экранирующего и неэкранирующего взаимодействий между электронами.....467

ЯВЛЕНИЕ ИЗОПАРАМЕТРИЧНОСТИ И МНОГОПАРАМЕТРОВЫЕ  
ПЕРЕКРЁСТНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Б.И.Истомин, С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов,  
Б.В.Гидаспов, С.Н.Истомина

Институт нефте- и углехимического синтеза при  
Иркутском государственном университете им. А.А.Дда-  
нова, Иркутск, 664003

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета,  
Ленинград, 198013

Поступило 25 сентября 1975 г.

Дана геометрическая интерпретация явления изо-  
параметричности (ЯИП). Последнее не должно наблюдаться,  
если коэффициенты многопараметровых (содержащих  
более двух переменных) перекрёстных корреляций не  
подчиняются ограничениям ППШ, т.е. являются взаим-  
но независимыми величинами. В случае таких корреля-  
ций ЯИП будет наблюдаться только тогда, когда в ус-  
ловиях эксперимента варьируют лишь два корреляцион-  
ных параметра. Отсутствие ЯИП показано на примере  
экспериментальной корреляции  $lg \kappa = f(\sigma^0, \sigma^-, Y)$   
со всеми перекрёстными членами.

1. Явление изопараметричности (ЯИП).

Если некоторую количественную характеристику  $f(x_1; x_2)$   
какой-либо системы можно представить в виде:

$$f(x_1; x_2) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  - переменные параметры интенсивности свойств (факторы), от которых зависит  $f$ ;  $a_0, a_1, a_2$  и  $a_{12}$  - постоянные, то в случае корреляции (1) должно наблюдаться ЯИП. Сущность<sup>1</sup> последнего состоит в:

1. Существовании для переменных  $x_1$  и  $x_2$  некоторых значений  $\hat{x}_1 = -a_{12}^{-1}a_2$  и  $\hat{x}_2 = -a_{12}^{-1}a_1$  - изопараметрических значений (ИПЗ) переменных - при каждом из которых величина  $f$  становится независимой от изменения другой переменной, причём  $f(\hat{x}_1; x_2) = f(x_1; \hat{x}_2) = \hat{f} = a_0 - a_{12}^{-1}a_1a_2$ .

П. Перемене при переходе через ИПЗ по одной переменной знака зависимости  $f$  от другой переменной.

Формальным условием наличия ЯИП является  $a_{12} \neq 0$ .

В последние годы показано<sup>2-5</sup>, что ЯИП реально существует: экспериментально достигнуты ИПЗ по температуре<sup>2</sup>, заместителю<sup>4</sup>, показано<sup>5</sup> обращение зависимости коррелируемой величины при переходах через ИПЗ корреляционных параметров.

ЯИП должно также наблюдаться (см. <sup>1</sup>) и в случае многопараметровых корреляций при однородности взаимодействий между свойствами, описываемыми корреляционными параметрами, т.е. при применимости для некоторой величины  $f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)$  полилинейного разложения<sup>1, 6-8</sup> \*)

$$f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) = a_0 - \alpha^{-1} + \alpha^{-1} \prod_i^n (1 + \alpha a_i x_i) \quad (2)$$

где  $\alpha$  - постоянная, характеризующая тип взаимодействия между переменными  $x_1, \dots, x_i, \dots$  и  $x_n$ . В этом случае число ИПЗ равно  $n$  при любом  $\hat{x}_i = -\alpha^{-1}a_i^{-1}$  величина  $\hat{f} = a_0 - \alpha^{-1}$  не должна зависеть от  $x_j \neq i$  для всех  $1 \leq j \leq n$ . В настоящее время уравнение типа (2) для  $n > 2$  на практике не реализовано\*\*).

\*) Уравнение (2) - одна из форм записи ППМ (см. <sup>1</sup>)

\*\*\*) Более сложный случай однородного разложения продемонстрирован в работе<sup>9</sup>, но ЯИП там невозможно.

## 2. Геометрическая интерпретация ЯИП.

Поверхность (см. рис. 1), заданная уравнением (1) - гиперболический параболоид <sup>10, 11</sup> (ГП). Поворот осей координат и параллельный перенос приводят <sup>10</sup> уравнение (1) к каноническому виду:

$$\bar{x}_1^2 / \bar{b}^2 - \bar{x}_2^2 / \bar{b}^2 = 2\bar{f}, \text{ где } \bar{b}^2 = |a_{12}^{-1}|.$$

Связь координат выражается формулами:

$$\begin{aligned} \bar{f} &= f - (a_0 - a_1 a_2 a_{12}^{-1}) \\ \bar{x}_1 &= 2^{-1/2} (x_1 + x_2) + 2^{-1/2} (a_1 + a_2) a_{12}^{-1} \\ \bar{x}_2 &= 2^{-1/2} (x_2 - x_1) + 2^{-1/2} (a_1 - a_2) a_{12}^{-1} \end{aligned}$$

Являясь началом канонической системы координат, точка  $O_1$  (см. рис. 1) в системе координат уравнения (1) имеет следующие координаты:

$$O_1 (\hat{x}_1; \hat{x}_2; \hat{f}).$$

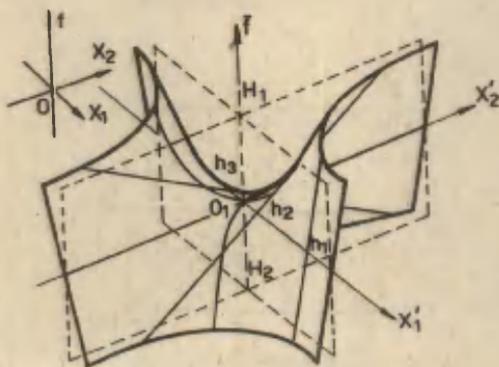


Рис. 1. Геометрический образ уравнения (1) - гиперболический параболоид (ГП). Система координат  $x_1 O x_2 f$  отвечает исходному уравнению. Поверхность изображена в системе координат  $x_1' O_1 x_2' \bar{f}$ , полученной из канонической  $\bar{x}_1 O_1 \bar{x}_2 \bar{f}$  поворотом осей  $O_1 \bar{x}_1$  и  $O_1 \bar{x}_2$  на  $45^\circ$  или параллельным переносом системы  $x_1 O x_2 f$  в точку  $O_1(\hat{x}_1; \hat{x}_2; \hat{f})$

$$X_1 = \{ h_1 > h_2 > \hat{x}_1 > h_3 \} - \text{сечения поверхности}$$



Образующие семейства

$$\begin{cases} x_1 = h \\ f = a_0 + a_1 h + (a_2 + a_{12} h) x_2 \end{cases}$$

пересекают ось  $O_1 X_1'$  и при переходе значения  $x_1 = h$  через ИПЗ  $\hat{x}_i$  меняют расположение и знак углового коэффициента:

при  $x_1 > \hat{x}_1$  - I и III октанты

при  $x_1 < \hat{x}_1$  - II и IV октанты

системы координат  $X_1' O_1 X_2' f$  (см. рис. 1 и II). Таков механизм изменения зависимости  $f$  от  $x_2$  при переходе через ИПЗ  $\hat{x}_1$ . Аналогично ведут себя образующие второго семейства (параллельные оси  $O X_1$ ).

Следовательно, сущность ЯИП для корреляций типа (1) - существование ИПЗ  $\hat{x}_1, \hat{x}_2, f$ , независимость  $f$  от  $x_1$  и  $x_2$ , перемена знака зависимости  $f$  от  $x_1$  (или  $x_2$ ) при переходе через ИПЗ  $\hat{x}_2$  (или  $\hat{x}_1$ ) определяется только свойствами поверхности ГП.

### 3. Перекрёстная корреляция для трёх параметров.

В случае многопараметровых перекрёстных корреляций, коэффициенты которых не удовлетворяют требованиям ППП (см. 1, 6-8 и уравнение (2)), т.е. являются взаимно независимыми величинами<sup>\*)</sup>, ЯИП с вышеописанными свойствами не может наблюдаться.

Рассмотрим уравнение для трёх различных по природе факторов (например, индукционного эффекта заместителя, состава среды и температур) со всеми возможными перекрёстными членами, характеризующими взаимодействия<sup>\*\*)</sup> (неаддитивность влияния, см. 14, 15) между факторами:

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2, x_3) = & a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + \\ & + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3 \end{aligned} \quad (3)$$

\*) Такие модели рассмотрены, например, в работах 12, 13 Миллера и широко применяются в математическом планировании эксперимента (например, см. 14, 15).

\*\*) С физической точки зрения перекрёстные члены есть возмущения, которые оказывают друг на друга различные факторы.

где  $a_{ij} \neq \alpha a_i a_j$  и  $a_{123} \neq \alpha^2 a_1 a_2 a_3$ ,  $i, j = 1, 2, 3$  при  $i \neq j$ . Константы  $a_i$  характеризуют аддитивные вклады факторов,  $a_{ij}$  и  $a_{123}$  - вклады в функцию отклика двойных и тройных взаимодействий между факторами.

При однородном взаимодействии между тремя переменными уравнение (2) может быть приведено к виду:

$$f(x_1, x_2, x_3) = (a_0 + a_3 x_3) + (1 + \alpha a_3 x_3) a_1 x_1 + (1 + \alpha a_3 x_3) a_2 x_2 + (1 + \alpha a_3 x_3) \alpha a_1 a_2 x_1 x_2 \quad (4)$$

с параметрами чувствительности  $(1 + \alpha a_3 x_3) a_1$ ,  $(1 + \alpha a_3 x_3) a_2$  и  $(1 + \alpha a_3 x_3) \alpha a_1 a_2$ .

При переходе через ИПЗ  $\hat{x}_3 = -\alpha^{-1} a_3^{-1}$  должно происходить одновременное изменение знаков всех этих параметров. Аналогичная перемена знаков всех параметров чувствительности должна происходить при переходе через ИПЗ  $\hat{x}_1$  или  $\hat{x}_2$ .

Уравнение (3) может принять вид:

$$f(x_1, x_2, x_3) = (a_0 + a_3 x_3) + (a_1 + a_{13} x_3) x_1 + (a_2 + a_{23} x_3) x_2 + (a_{12} + a_{123} x_3) x_1 x_2 \quad (5)$$

Очевидно, что для переменной  $x_3$  уравнения (5) не существует ИПЗ, но имеются (см. табл. 1) три критических значения <sup>\*</sup> (КЗ):  $\hat{x}_3(x_1)$ ,  $\hat{x}_3(x_2)$  и  $\hat{x}_3(x_1 x_2)$ , при которых будет обращаться в нуль параметр чувствительности при  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_1 x_2$  соответственно. Однако, при любом из этих значений  $x_3$  соответствующая величина  $f(x_1, x_2, x_3)$  будет зависимой от переменных  $x_1$  и  $x_2$  (см. табл. 1).

При переходе  $x_3$  через КЗ  $\hat{x}_3(x_1)$ , в отличие от перехода  $x_3$  через ИПЗ  $\hat{x}_3$  в случае уравнения (4), должен измениться знак только у параметра чувствительности при  $x_1$ . Кроме того, переход через КЗ  $\hat{x}_3(x_1)$  в уравнении (5) может привести к изменению знака зависимости  $f$  от  $x_1$  или  $x_2$ , тогда как переход через ИПЗ  $\hat{x}_3$  в уравнении (4) приводит к изменению знака зависимости  $f$  как по  $x_1$ , так и по  $x_2$ . При переходе через КЗ  $\hat{x}_3(x_2)$  и  $\hat{x}_3(x_1 x_2)$  знаки в уравнении (5) изменятся только при  $x_2$  и  $x_1 x_2$  соответственно.

<sup>\*</sup> Символ  $\hat{x}_3(x_1)$  обозначает КЗ для  $x_3$ , при котором в уравнении (5) обращается в нуль коэффициент при  $x_1$ , т.е.  $\hat{x}_3(x_1)$  - КЗ для переменной  $x_3$  относительно переменной  $x_1$  и т.д.

Таблица 1

КЗ для переменных уравнения (3) и аналитический вид значений  $f(x_1, x_2, x_3)$  при КЗ

Вид КЗ	КЗ	Аналитический вид значений $f(x_1, x_2, x_3)$ при КЗ
$\hat{x}_1(x_2)$	$-a_2a_{12}^{-1}$	$a_0 - a_1a_2a_{12}^{-1} + (a_3 - a_{13}a_2a_{12}^{-1})x_3 + (a_{23} - a_{123}a_2a_{12}^{-1})x_2x_3$
$\hat{x}_1(x_3)$	$-a_3a_{13}^{-1}$	$a_0 - a_1a_3a_{13}^{-1} + (a_2 - a_{12}a_3a_{13}^{-1})x_2 + (a_{23} - a_{123}a_3a_{13}^{-1})x_2x_3$
$\hat{x}_1(x_2x_3)$	$-a_{23}a_{123}^{-1}$	$a_0 - a_1a_{23}a_{123}^{-1} + (a_2 - a_{12}a_{23}a_{123}^{-1})x_2 + (a_3 - a_{13}a_{23}a_{123}^{-1})x_3$
$\hat{x}_2(x_1)$	$-a_1a_{12}^{-1}$	$a_0 - a_2a_1a_{12}^{-1} + (a_3 - a_{23}a_1a_{12}^{-1})x_3 + (a_{13} - a_{123}a_1a_{12}^{-1})x_1x_3$
$\hat{x}_2(x_3)$	$-a_3a_{23}^{-1}$	$a_0 - a_2a_3a_{23}^{-1} + (a_1 - a_{12}a_3a_{23}^{-1})x_1 + (a_{13} - a_{123}a_3a_{23}^{-1})x_1x_3$
$\hat{x}_2(x_1x_3)$	$-a_{13}a_{123}^{-1}$	$a_0 - a_2a_{13}a_{123}^{-1} + (a_1 - a_{12}a_{13}a_{123}^{-1})x_1 + (a_3 - a_{23}a_{13}a_{123}^{-1})x_3$
$\hat{x}_3(x_1)$	$-a_1a_{13}^{-1}$	$a_0 - a_3a_1a_{13}^{-1} + (a_2 - a_{23}a_1a_{13}^{-1})x_2 + (a_{12} - a_{123}a_1a_{13}^{-1})x_1x_2$
$\hat{x}_3(x_2)$	$-a_2a_{23}^{-1}$	$a_0 - a_3a_2a_{23}^{-1} + (a_1 - a_{13}a_2a_{23}^{-1})x_1 + (a_{12} - a_{123}a_2a_{23}^{-1})x_1x_2$
$\hat{x}_3(x_1x_2)$	$-a_{12}a_{123}^{-1}$	$a_0 - a_3a_{12}a_{123}^{-1} + (a_1 - a_{13}a_{12}a_{123}^{-1})x_1 + (a_2 - a_{23}a_{12}a_{123}^{-1})x_2$

Для переменных  $x_1$  и  $x_2$  уравнения (3) также должны существовать по три КЗ, аналогичные таковым для переменной  $x_3$ . В таблице 1 сведены все КЗ переменных уравнения (3), даны их выражения через коэффициенты  $a_i$ ,  $a_j$  и  $a_{123}$ , а также приведён аналитический вид значений  $f$  коррелируемой величины  $f$  при этих КЗ. Таким образом, для уравнения (3) имеем 9 КЗ вместо трёх ИПЗ, характерных для уравнения (4).

Из таблицы 1 видно, что КЗ подразделяются на два типа:  $\hat{x}_i(x_j)$  и  $\hat{x}_i(x_j, x_\ell)$ , где  $i, j, \ell = 1, 2, 3$  при  $i \neq j \neq \ell$ .

#### 4. Сопоставление с экспериментом.

В работе <sup>16</sup> для реакции гетеролитического распада соединений  $R_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4R_{II}$  в системе вода-метанол при 288°K найдена корреляция:

$$\begin{aligned} \lg k = & (2.915 \pm 0.002) + (2.158 \pm 0.001) \sigma^{\circ} - \\ & - (2.465 \pm 0.001) \sigma^{-} + (0.509 \pm 0.001) Y - \\ & - (0.678 \pm 0.002) \sigma^{\circ} \sigma^{-} - (0.428 \pm 0.001) \sigma^{\circ} Y - \\ & - (0.267 \pm 0.001) \sigma^{-} Y + (0.683 \pm 0.002) \sigma^{\circ} \sigma^{-} Y \quad (6) \end{aligned}$$

где  $\sigma^{-}$  - константа для заместителя  $R_1$ ,  $\sigma^{\circ}$  - константа для заместителя  $R_{II}$ ,  $Y$  - параметр средн. Корреляция (6) - случай значимого влияния трёх факторов со всеми перекрёстными членами. Если эта корреляция эквивалентна уравнению (3), а не уравнению (2) при  $n=3$ , то ЯИП не должно наблюдаться. Однако должны существовать 9 КЗ переменных.

Таблица П.

КЗ переменных  $\sigma^{-}$ ,  $\sigma^{\circ}$  и  $Y$ , вычисленные из корреляции (6)

Вид КЗ	Величина КЗ	Корреляционный параметр и экспериментальный интервал его изменения
$\hat{\sigma}^{\circ}(\sigma^{-})$	-3.64	
$\hat{\sigma}^{\circ}(Y)$	1.19	$\sigma^{\circ}$
$\hat{\sigma}^{\circ}(\sigma^{-}, Y)$	0.39	- 0.15 ÷ + 0.82

Таблица П (продолжение)

Вид КЗ	Величина КЗ	Корреляционный параметр и экспериментальный интервал его изменения
$\hat{\sigma}^-(\sigma^0)$	3.18	
$\hat{\sigma}^-(\gamma)$	1.91	$\sigma^-$
$\hat{\sigma}^-(\sigma^0, \gamma)$	0.63	- 0.17 + + 0.71
$\hat{\gamma}(\sigma^0)$	5.04	
$\hat{\gamma}(\sigma^-)$	-9.25	$\gamma$
$\hat{\gamma}(\sigma^0, \sigma^-)$	0.99	- 1.05 + + 3.56

В таблице П приведены КЗ переменных уравнения (6). Из сопоставления этих КЗ с экспериментальными интервалами изменения переменных видно, что в условиях эксперимента <sup>16</sup> три из 9 КЗ могут быть переидены. Эти КЗ относятся к типу  $\hat{x}_i(x_j, x_e)$ . Все КЗ типа  $\hat{x}_i(x_j)$  лежат за границами интервалов варьирования (см. табл. П) корреляционных параметров.

Действительно, из приводимых в работе <sup>16</sup> таблиц коэффициентов двухпараметровых уравнений с одним перекрёстным членом, получаемых при закреплении на различных уровнях одной из переменных  $\sigma^0$ ,  $\sigma^-$  или  $\gamma$ , видно, что перемена знака происходит только у коэффициентов при перекрёстных членах. Последнее возможно (см. уравнение (5)) только при переходе через КЗ типа  $\hat{x}_i(x_j, x_e)$ . Знаки остальных параметров чувствительности сохраняются на всех уровнях закреплённых переменных, доказывая отсутствие ЯИП - т.е. эквивалентность корреляции (6) уравнению (3) - и недостижимость в условиях эксперимента <sup>16</sup> любых КЗ типа  $\hat{x}_i(x_j)$ .

### 5. Корреляции с $n$ факторами и всеми перекрёстными членами

В случае корреляций, содержащих  $n$  переменных и все перекрёстные члены с взаимно независимыми коэффициентами, ЯИП также не будет наблюдаться. Число возможных для такой корреляции КЗ

равно  $(2^{n-1} - 1)$  (7)

где  $n > 1$ . Так, при  $n = 2$  возможны 2 КЗ, являющиеся одновременно ИПЗ. При  $n = 3$  число возможных КЗ равно 9, а при  $n = 6$  возможно уже 186 КЗ (!).

С другой стороны, число КЗ можно рассчитать по формуле:

$$n \sum_{k=1}^{n-1} C_{n-1}^k \quad (8)$$

где  $C_{n-1}^k$  - число сочетаний из  $n-1$  элементов по  $k$ . Формула (8) позволяет рассчитать числа различных типов КЗ. Например, из 28 возможных для  $n = 4$  КЗ переменных существует 12 КЗ типа  $\hat{x}_i(x_j) = -a_j a_{ij}^{-1}$ , 12 КЗ типа  $\hat{x}_i(x_j x_\ell) = -a_j a_{ij\ell}^{-1}$  и 4 КЗ типа  $\hat{x}_i(x_j x_\ell x_m) = -a_{j\ell m} a_{ij\ell m}^{-1}$ , где  $i, j, \ell, m = 1, 2, 3, 4$  при  $i \neq j \neq \ell \neq m$ .

#### 6. ЯИП в случае перекрёстных корреляций при закреплённых значениях $n-2$ из $n$ факторов.

Выше показано, что ЯИП не может наблюдаться в случае перекрёстных корреляций с  $n$  факторами, если коэффициенты перед перекрёстными членами не удовлетворяют ограничениям ППШ (см. уравнение (2)). Однако, если в условиях эксперимента значения  $n-2$  переменных закреплёны (неизменны) и варьируются лишь два фактора, то исходное корреляционное уравнение приобретает вид, аналогичный уравнению (1). Следовательно, ЯИП в таких условиях должно наблюдаться. Поскольку выбор варьируемых факторов в общем случае произволен, число подобных ЯИП будет равно числу возможных сочетаний из  $n$  по 2, т.е.  $C_n^2$ .

Для каждого из таких ЯИП возможны два ИПЗ варьируемых переменных. Однако, эти ИПЗ будут зависими\* от конкретных значений каждого из  $n-2$  закреплённых факторов.

Действительно, для уравнения (3) возможны 3 ЯИП: при закреплённых значениях переменных  $x_1, x_2, x_3$  соответственно. При этом из уравнения (5) следует, что при закреплённом значении  $x_3$  ИПЗ для переменных  $x_1$  и  $x_2$  будут иметь вид:

\* Число возможных ИПЗ для варьируемого параметра (фактора) в этом случае бесконечно в том смысле, что закреплённый параметр может быть закреплён на любом из бесконечного числа допустимых для него значений.

$$\hat{x}_1 = - \frac{a_2 + a_{23}x_3}{a_{12} + a_{123}x_3} \quad \hat{x}_2 = - \frac{a_1 + a_{13}x_3}{a_{12} + a_{123}x_3} \quad (9)$$

Таким образом, каждому значению закрепляемой переменной  $x_3$  соответствуют свои ИПЗ  $\hat{x}_1$  и  $\hat{x}_2$ . С геометрической точки зрения зависимости  $\hat{x}_1 = f(x_3)$  и  $\hat{x}_2 = f(x_3)$  представляют собой гиперболы с точкой разрыва при  $x_3 = \hat{x}_3(x_1x_2)$ . При осуществлении условий  $x_1 = \hat{x}_1$  или  $x_2 = \hat{x}_2$  значения  $f$  также будут зависеть от значения закрепляемой переменной  $x_3$ . При переходе переменной  $x_1$  (или  $x_2$ ) через ИПЗ  $\hat{x}_1$  (или  $\hat{x}_2$ ) должно наблюдаться обращение знака зависимости  $f(x_1, x_2, x_3)$  от  $x_2$  (или  $x_1$ ).

В работе <sup>16</sup> экспериментально показано появление ЯИП со всеми описанными выше свойствами в случае закрепления любой из переменных  $\delta^-$ ,  $\delta^0$  или  $Y$  корреляции (6).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пальм В.А., Истомина Б.И., Реакц. способн. орг. соед., 6, 427 (1969)
2. Синёв В.В., Реакц. способн. орг. соед., 10, 31 (1973)
3. Тицкий Г.Д., Шпанько И.В., Литвиненко Л.М., Шулико В.М., Реакц. способн. орг. соед., 8, 39 (1971)
4. Шпанько И.В., Тицкий Г.Д., Литвиненко Л.М., Еремеев М.А., Реакц. способн. орг. соед., 10, 187 (1973)
5. Истомина Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 9, 1225 (1972)
6. Пальм В.А., в сб.: Труды конференции по применению корреляционных уравнений в органической химии, т.1, стр. 3 - 66, Тарту, 1966
7. Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 1, 7 (1964)
8. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967
9. Истомина Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 10, 537 (1973)
10. Мышкис А.Д., Лекции по высшей математике, "Наука", гл. 2, 1969
11. Атанасян Л.С., Геометрия, т.1, "Просвещение", 1973, гл.7, 10
12. Miller S.I., J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959)

13. Miller S.I., Multiple Variation and linear Correlations, Preprint, Department of Chemistry, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1962
14. Адлер Д.П., Введение в планирование эксперимента, "Металлургия", М., 1969
15. Маркова Е.В., Лисенков А.Н., Планирование эксперимента в условиях неоднородностей, "Наука", М., 1973
16. Селиванов В.Ф., Пивоваров С.А., Гидаспов Б.В., "Всесоюзное совещание по проблеме: "Механизмы гетеролитических реакций", 22 - 25 апреля 1974 г., Краткие тезисы, Ленинград, 1974, стр. 95

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛЛЬНОЙ  
ГРУППОЙXXU11 КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ 1,1-ДИАРИЛ-2(N-БЕНЗИЛАМИНО)  
ЭТАНОЛОВ В АБСОЛЮТНОМ СПИРТЕ.

В.С. Шкляев, Б.Б. Александров

Пермский Государственный фармацевтический институт

Поступило 30 октября 1975 г.

Потенциометрическим методом определены константы ионизации 1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолов и замещённых дибензиламинов в абсолютном спирте. Показано, что в передаче влияния замещённых фенилов на реакционный центр внутримолекулярные водородные связи участия не принимают.

Образование внутримолекулярных водородных связей (ВВС) в аминоспиртах можно рассматривать как один из примеров реакций, в которых аминогруппа выступает в качестве нуклеофильного центра. За меру нуклеофильности аминогруппы здесь может быть принята величина  $\Delta\gamma$  (ОН). Известно, что между нуклеофильностью и основностью аминов не всегда наблюдается простая зависимость. Так, в работах<sup>1</sup> было показано, что при постоянных заместителях у атома азота основность аминогруппы в аминоспиртах определяется совокупностью электронных и стерических влияний заместителей при карбинольном атоме углерода, а также длиной углеродной цепи между атомом азота и гидроксильной группой. Изменение пространственных соотношений у карбинольного углерода приводит к нарушению корреляционной зависимости между основностью и нуклеофильностью аминогруппы. Однако, в случае, когда происходит изменение только полярных ха-

рактических заместителей, наблюдается хорошая согласованность между нуклеофильностью ( $\Delta V_{OH}$ ) и основностью аминогруппы <sup>2</sup>.

Удобными моделями молекул, позволяющими изучать влияние полярных факторов, при постоянстве стерических влияний, являются аминспирты с диарилметилольными группами, в которых изменение заместителей производится в мета- и пара-положениях, достаточно далеко отстоящих от реакционного центра. В предыдущем сообщении <sup>3</sup> было показано, что в 1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолх существует качественная зависимость между нуклеофильностью аминогруппы, выраженной в виде величины  $\Delta V_{OH}$  и  $\sigma^o$  константами замещенных фенилов. Представляло интерес изучить влияние заместителей на основность аминогруппы в этих соединениях.

С этой целью потенциометрическим методом в среде абсолютного этанола были определены значения рКа 1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолов (1-III) и замещенных дибензиламинов.

#### Экспериментальная часть

Синтез соединений 1-III описан в <sup>3</sup>. Константы ионизации определяли потенциометрическим титрованием 0,1 н HClO<sub>4</sub> подобно <sup>2</sup>. Измерения производили с помощью потенциометра ЛПМ-60М. В качестве опорной точки для сопоставления полученных констант ионизации служило значение рКа триэтиламина, равное 8,33 <sup>4</sup>. В таблицах 1 и 2 приведены структура соединений и значения рКа.

#### Обсуждение результатов

В реакционных сериях, где переменным заместителем является замещенный фенил, непосредственно не связанный с реакционным центром, корреляции структура-свойство описываются с помощью постоянных  $\sigma^o$ , являющихся мерой индукционного влияния замещенных фенилов. Однако, замещенные фенилы нельзя характеризовать точными и универсальными индукционными постоянными вследствие наложения резонансного влияния заместителя, величина которого непостоянна и меняется при переходе от одной реакции к другой. Всё же в

Константы ионизации 1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолов  
в абсолютном спирте.

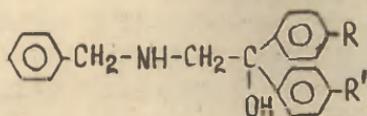


Таблица 1

№ III	R	R'	pKa
I	H	H	7,01 ± 0,01
II	H	CH <sub>3</sub>	7,04 ± 0,01
III	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,02 ± 0,02
IV	H	нво-C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	7,01 ± 0,01
V	H	OCH <sub>3</sub>	7,19 ± 0,01
VI	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,10 ± 0,01
VII	H	Cl	6,85 ± 0,04
VIII	H	Br	6,71 ± 0,02
IX	Br	CH <sub>3</sub>	7,01 ± 0,02
X	Br	OCH <sub>3</sub>	7,03 ± 0,01
XI	Br	Cl	6,61 ± 0,01
XII	Br	Br	6,56 ± 0,02
XIII	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	7,39 ± 0,02

пределах одной реакционной серии, когда меняется только заместитель в фениле, величины  $\sigma^*$ , приведённые к одной шкале с  $\sigma^*$ , очевидно, будут пропорциональны "истинным" константам Тафта  $\sigma$ . При этом коэффициент пропорциональности будет зависеть от способности фрагмента молекулы, разделяющего замещённый фенил и реакционный центр, проводить электронные влияния.

Константы ионизации замещённых дибензиламинов в абсолютном спирте.

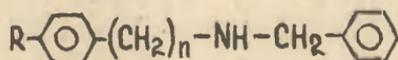
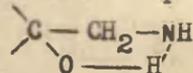


Таблица 2

№ пп	n	R	pKa
XIУ	1	H	7,58 ± 0,05
XV	1	CH <sub>3</sub>	7,70 ± 0,05
XVI	1	OCH <sub>3</sub>	7,85 ± 0,04
XVII	1	Cl	6,95 ± 0,01
XVIII	1	Br	6,90 ± 0,04
XIX	2	H	7,34 ± 0,01

В соединениях 1-XIII таким фрагментом является цепочка из двух атомов углерода, по которой может передаваться индукционное влияние замещённых фенилов. Нельзя, очевидно, исключить также возможность передачи влияния на реакционный центр и через водородный мостик



Чтобы выяснить какими путями осуществляется передача электронных влияний заместителей в растворах соединений 1-XIII в абсолютном спирте было проведено сравнение угловых коэффициентов корреляции  $pK_a = f(\sigma^*)$  для реакционных серий 1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолов (1-я серия) и пара-замещённых дибензиламинов (2-я серия) (таблица 3). В соединениях 2-й серии замещённый фенил и реакционный центр разделены только одной CH<sub>2</sub>-группой.

Такое сопоставление  $\rho^{\circ}$  1-й и 2-й серий, очевидно, позволяет оценить проводимость одного из атомов углерода в С-С фрагменте аминостанолов, и если она окажется завышенной, может служить указанием об участии ВВС в передаче влияния заместителя на реакционный центр.

Параметры корреляции  $\rho^{\circ}$  - рКа

Таблица 3

№ серий	$\rho^{\circ}$	рКа <sub>(выч)</sub>	r	S	S $\rho^{\circ}$
1	-0,677	7,04	0,958	0,071	0,083
2	-1,991	7,45	0,982	0,073	0,173

Из данных таблицы 3 видно, что отношение  $\rho_1^{\circ}/\rho_2^{\circ} = 0,44$  не выходит за пределы значений  $Z_C^*$  наблюдаемых в других широко известных реакционных сериях. Это ставит под сомнение участие ВВС в передаче влияния заместителей на аминогруппу в условиях эксперимента.

Очевидно, в среде абсолютного спирта, соединения 1-ХIII и 1,1-диарил-2-пиперидиноэтанолы<sup>2</sup> передают влияние замещенного фенила на реакционный центр неоднородно. У вторых передача может осуществляться не только по индукционному механизму, но и с помощью ВВС. В соединениях же 1-ХIII, более склонных к сольватации, так как они содержат вторичную аминогруппу<sup>6</sup>, в этих условиях ВВС практически полностью заменяются межмолекулярными водородными связями с молекулами спирта.

Результаты, полученные при выполнении этой работы и ранее<sup>2,3</sup> можно рассматривать как свидетельство того, что в реакционной серии 1,1-диарил-2(N-бензиламино)этанолов при изменении заместителей в диарилметилольной группе нуклеофильность и основность изменяются симбатно, как это было отмечено для 1,1-диарил-2-пиперидиноэтанолов<sup>2</sup>, хотя в последнем случае дополнительным путём передачи влияния заместителей является ВВС.

Обращает внимание высокое значение  $\rho^0$  для 2-й серии соединений (-1,99). Если принять за величину  $\rho^0$  в абсолютном спирте значение реакционной константы ионизации вторичных аминов в воде, равное -3,23<sup>7</sup>, то даже в этом случае оценка проводимости полярных влияний даёт величину  $\Sigma^*_{\text{CH}_2} = 0,62$ . Учитывая нивелирующее влияние этанола как растворителя<sup>7</sup> следует ожидать, что эта величина фактически может иметь ещё большее значение. Правда, в литературе имеются примеры реакционных серий, в которых наблюдались высокие значения проводимости индукционных влияний группой  $\text{CH}_2$ . Так, при изучении связи между спектроскопическими и реакционными параметрами в ряду замещённых бензиламинов из корреляции  $\nu^{\text{NH}_2} = f(\sigma^0)$  проводимость электронных влияний группой  $\text{CH}_2$  была оценена в 0,60<sup>8</sup>. Однако, сами авторы цитируемой работы не склонны считать этот результат достаточно надёжным.

#### Литература.

1. С.В.Богатков, Е.Я.Скобелева, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 36, 134(1966); М.Г.Зайцева, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 35, 2066 (1965).
2. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, Реакц. способн. орган.соедин., 7, 365(1970).
3. В.С.Шкляев, Б.Б.Александров, Химия и хим. технология, (в печати).
4. O.Ehner, Coll. Czech. Comm., 31, 65 (1966).
5. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", изд. "Химия", 1967, 143.
6. H.K. Hall jr., J. Am. Chem. Soc., 79 5441 (1957).
7. А.П.Крешков, Л.Н.Быкова, Н.А.Назарян, "Кислотно-основное титрование в неводных растворах", изд. "Химия" 1967, 38.
8. Е.В.Титов, В.И.Рыбаченко, Л.М.Капкан, Ю.В.Червинский, Реакц. способн. орган.соедин., 8, 997 (1971).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЁТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ, СРЕДЫ И  
ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОЛЬВОЛИЗА В -ПОЛИ-  
НИТРОАЛКИЛАРИЛАМИНОВ. I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ.  
МНОГОПАРАМЕТРОВАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ СО ВСЕМИ ПЕРЕКРЁ-  
СТНЫМИ ЧЛЕНАМИ.

С.А.Ливоваров, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета,  
Ленинград, 198013

Поступило 20 октября 1975 г.

На примере реакции сольволиза широкой серии В-полинитроалкилариламинов в водно-метанольных буферных растворах при различных температурах показана возможность применения многопараметрового корреляционного уравнения со всеми перекрёстными членами для описания неаддитивного влияния нескольких факторов: двух переменных структурных фрагментов, растворителя и температуры на изменение свободной энергии активации.

Коэффициенты полученного уравнения многопараметровой корреляции являются взаимно независимыми величинами.

В основе оценки степени эффективности влияния различных параметров на реакционную способность системы при варьировании по одному параметру лежит принцип независимости и аддитивности <sup>1,2</sup>.

В ряде случаев аддитивный подход не является оправданным из-за наличия существенного взаимного возмущающего влияния между различными типами взаимодействия. Поэтому логическим следствием интенсивного развития корреляционного анализа яви-

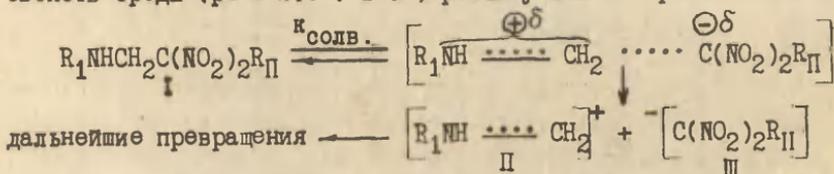
лось использование различных методов построения разнообразных многопараметровых перекрёстных соотношений, количественно учитывающих влияние взаимодействующих факторов на сложные физико-химические процессы <sup>1,3,4</sup>.

Математический анализ подобных уравнений показывает возможность существования критического значения (КЗ) любого коррелируемого параметра, приводящего к независимости коррелируемой величины (разложенной согласно ППШ) от изменения всех остальных корреляционных параметров. Другими словами, при переходе через изопараметрические значения по любому параметру знак соответствующей константы чувствительности обращается при неизменности механизма реакции <sup>5</sup>. При этом первостепенный интерес приобретает проблема экспериментальной достижимости изопараметрических точек и возможности перехода "по ту сторону" этих точек с обращением знака фактора чувствительности.

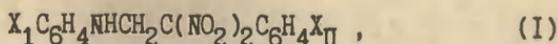
До настоящего времени не проведено исследований таких модельных реакционных серий, в которых можно было бы проверить возможность решения комплексной задачи влияния по возможности большой группы независимых факторов, определяющих реакционную способность систем.

В плане постановки общей задачи выяснения взаимного влияния различных факторов на реакционную способность мы изучили реакцию сольволиза широкой серии  $\beta$ -полонитроалкилариламинов, включающую одновременное изменение структурных параметров реагирующего субстрата, а также влияние изменения свойств среды и температуры на реакционную способность исследованной серии.

Ранее было показано <sup>6-11</sup>, что сольволиз полинитросоединений Манниха в широкой области изменения кислотно-основных свойств среды (pH = 2.5 + 10.8) реализуется по простой схеме:



В настоящей работе обсуждаются результаты изучения кинетики сольволиза 42  $\beta$ -динитроалкилариламинов общей формулы:



где  $X_1 = p\text{-CH}_3, H, p\text{-Br}, m\text{-Br}, p\text{-COOCH}_3, m\text{-NO}_2$ ;

$X_{II} = p\text{-CH}_3, p\text{-OCH}_3, H, p\text{-Br}, m\text{-Cl}, m\text{-NO}_2, p\text{-NO}_2$ , механизмом распада которых описывается вышеприведённой схемой.

Распад (I) изучался в водно-метанольных буферных растворах <sup>12,13</sup>, содержащих 0, 30, 50, 70, 80 и 100 объёмных процентов метилового спирта (MeOH), в диапазоне температур от +10°C до +55°C, спектрофотометрическим методом по увеличению интенсивности поглощения выделяющегося в ходе реакции аниона арилдинитрометана или по уменьшению поглощения исходного соединения. Оба метода дают совпадающие в пределах ошибки эксперимента результаты.

Мономолекулярные константы скорости распада не зависят от буферной ёмкости системы, концентрации исходного вещества и ионной силы раствора в пределах  $\mu = 0.01 \div 1.00$  и кислотности среды в интервале pH от 5.4 до 8.2.

Вышеизложенные факты позволяют классифицировать сольволиз (I) как реакцию мономолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N1$ ).

Методика обработки экспериментальных данных аналогична той, которая была использована в работе <sup>6</sup>. Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 6.

Таблица 1. Логарифмы констант <sup>\*)</sup> скоростей сольволиза (I) при различных температурах в воде

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	-1.340	-1.075	-0.571	-0.100	(+0.757)
	p-OCH <sub>3</sub>	-1.312	-1.053	-0.561	-0.101	(+0.733)
	H	-1.193	-0.962	-0.521	-0.103	(+0.644)
	p-Br	-0.941	-0.767	-0.434	-0.122	(+0.446)
	m-Cl	-0.833	-0.685	-0.397	-0.128	(+0.364)
	m-NO <sub>2</sub>	-0.513	-0.437	-0.286	-0.146	+0.113
	p-NO <sub>2</sub>	-0.397	-0.347	-0.246	-0.152	+0.021

<sup>\*)</sup> Константы определены из 3-6 параллельных опытов с точностью 3-5%.

Таблица 1 (продолжение)

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
H	п-CH <sub>3</sub>	-2.056	-1.761	-1.196	-0.668	(+0.295)
	п-OCH <sub>3</sub>	-2.017	-1.729	-1.177	-0.661	(+0.278)
	H	-1.862	-1.599	-1.101	-0.636	(+0.211)
	п-Br	-1.517	-1.319	-0.987	-0.579	+0.072
	м-Cl	-1.374	-1.200	-0.867	-0.556	+0.011
	м-NO <sub>2</sub>	-0.941	-0.844	-0.658	-0.484	-0.169
	п-NO <sub>2</sub>	-0.783	-0.714	-0.582	-0.459	-0.233
п-Br	п-CH <sub>3</sub>	-3.038	-2.698	-2.049	-1.443	-0.340
	п-OCH <sub>3</sub>	-2.984	-2.652	-2.018	-1.426	-0.347
	H	-2.772	-2.468	-1.898	-1.356	-0.379
	п-Br	-2.308	-2.071	-1.623	-1.204	-0.443
	м-Cl	-2.110	-1.903	-1.508	-1.140	-0.468
	м-NO <sub>2</sub>	-1.521	-1.399	-1.165	-0.947	-0.550
	п-NO <sub>2</sub>	-1.306	-1.215	-1.040	-0.877	-0.578
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	-3.711	-3.339	-2.634	-1.975	-0.776
	п-OCH <sub>3</sub>	-3.647	-3.284	-2.595	-1.949	-0.777
	H	-3.394	-3.064	-2.436	-1.849	-0.782
	п-Br	-2.845	-2.587	-2.093	-1.632	-0.792
	м-Cl	-2.613	-2.385	-1.948	-1.540	-0.796
	м-NO <sub>2</sub>	-1.917	-1.779	-1.513	-1.264	-0.809
	п-NO <sub>2</sub>	-1.664	-1.559	-1.354	-1.163	-0.815
п-COOCH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-4.744	-4.328	-3.535	-2.793	-1.443
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.667	-4.259	-3.483	-2.757	-1.436
	H	-4.355	-3.982	-3.273	-2.610	-1.404
	п-Br	-3.677	-3.381	-2.818	-2.291	-1.333
	м-Cl	-3.391	-3.127	-2.626	-2.156	-1.303
	м-NO <sub>2</sub>	-2.530	-2.365	-2.048	-1.752	-1.213
	п-NO <sub>2</sub>	-2.219	-2.088	-1.839	-1.605	-1.180

Таблица 1 (окончание)

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
m-NO <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub>	-5.056	-4.627	-3.807	-3.041	-1.645
	p-OCH <sub>3</sub>	-4.977	-4.554	-3.751	-3.000	-1.637
	H	-4.645	-4.259	-3.525	-2.839	-1.592
	p-Br	-3.928	-3.621	-3.037	-2.490	-1.496
	m-Cl	-3.627	-3.352	-2.830	-2.343	-1.457
	m-NO <sub>2</sub>	-2.715	-2.542	-2.210	-1.900	-1.333
	p-NO <sub>2</sub>	-2.384	-2.248	-1.935	-1.739	-1.289

Таблица 2.

Логарифмы констант скоростей сольволиза (I) при различных температурах в 30 об. % метаноле.

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	-1.916	-1.648	-1.138	-0.661 (+0.206)	
	p-OCH <sub>3</sub>	-1.873	-1.612	-1.113	-0.647 (+0.203)	
	H	-1.709	-1.470	-1.015	-0.589 (+0.186)	
	p-Br	-1.354	-1.163	-0.802	-0.464 (+0.146)	
	m-Cl	-1.202	-1.033	-0.712	-0.411 (+0.135)	
	m-NO <sub>2</sub>	-0.747	-0.642	-0.441	-0.253 (+0.090)	
	p-NO <sub>2</sub>	-0.583	-0.500	-0.333	-0.195 (+0.073)	
H	p-CH <sub>3</sub>	-2.569	-2.272	-1.707	-1.179	-0.219
	p-OCH <sub>3</sub>	-2.520	-2.230	-1.677	-1.160	-0.219
	H	-2.330	-2.062	-1.555	-1.081	-0.219
	p-Br	-1.913	-1.699	-1.291	-0.910	-0.218
	m-Cl	-1.736	-1.545	-1.180	-0.838	-0.216
	m-NO <sub>2</sub>	-1.209	-1.084	-0.845	-0.621	-0.215
	p-NO <sub>2</sub>	-1.017	-0.916	-0.723	-0.543	-0.214
p-Br	p-CH <sub>3</sub>	-3.459	-3.123	-2.484	-1.886	-0.800
	p-OCH <sub>3</sub>	-3.401	-3.073	-2.446	-1.859	-0.792
	H	-3.173	-2.870	-2.292	-1.752	-0.770
	p-Br	-2.677	-2.430	-1.959	-1.519	-0.717
	m-Cl	-2.468	-2.244	-1.818	-1.420	-0.696

Таблица 2 (продолжение)

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
п-Br	м-NO <sub>2</sub>	-1.839	-1.686	-1.395	-1.124	-0.631
	п-NO <sub>2</sub>	-1.608	-1.483	-1.242	-1.016	-0.605
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	-4.070	-3.707	-3.016	-2.371	-1.198
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.005	-3.650	-2.978	-2.339	-1.187
	H	-3.750	-3.423	-2.797	-2.212	-1.146
	п-Br	-3.200	-2.931	-2.417	-1.936	-1.059
	м-Cl	-2.967	-2.723	-2.256	-1.819	-1.023
	м-NO <sub>2</sub>	-2.267	-2.099	-1.773	-1.468	-0.912
	п-NO <sub>2</sub>	-2.016	-1.872	-1.597	-1.341	-0.874
	п-COOCH <sub>3</sub>					
п-NO <sub>2</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-5.008	-4.606	-3.837	-3.118	-1.808
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.937	-4.540	-3.785	-3.078	-1.794
	H	-4.642	-4.276	-3.575	-2.920	-1.728
	п-Br	-4.008	-3.703	-3.122	-2.578	-1.588
	м-Cl	-3.739	-3.461	-2.930	-2.433	-1.529
	м-PO <sub>2</sub>	-2.934	-2.735	-2.355	-1.999	-1.352
	п-PO <sub>2</sub>	-2.641	-2.470	-2.145	-1.841	-1.288
м-NO <sub>2</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-5.295	-4.877	-4.085	-3.343	-1.996
	п-OCH <sub>3</sub>	-5.219	-4.809	-4.030	-3.301	-1.978
	H	-4.911	-4.533	-3.810	-3.134	-1.904
	п-Br	-4.525	-3.937	-3.335	-2.772	-1.749
	м-Cl	-3.974	-3.684	-3.134	-2.619	-1.683
	м-NO <sub>2</sub>	-3.134	-2.927	-2.530	-2.159	-1.484
	п-NO <sub>2</sub>	-2.830	-2.651	-2.311	-1.992	-1.413

Таблица 3.

Логарифмы констант скоростей сольволиза (I) при различных температурах в 50 об. % метаноле.

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
п-CH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-2.376	-2.111	-1.597	-1.115	-0.235
	п-OCH <sub>3</sub>	-2.328	-2.065	-1.560	-1.088	-0.226

Таблица 3 (продолжение)

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	296°K	308°K	328°K
п-CH <sub>3</sub>	H	-2.128	-1.881	-1.415	-0.978	-0.185
	п-Br	-1.693	-1.483	-1.100	-0.741	-0.089
	м-Cl	-1.509	-1.314	-0.966	-0.641	-0.049
	м-NO <sub>2</sub>	-0.959	-0.809	-0.566	-0.340	+0.078
	п-NO <sub>2</sub>	-0.760	-0.625	-0.421	-0.230	+0.117
H	п-CH <sub>3</sub>	-2.981	-2.685	-2.121	-1.593	-0.633
	п-OCH <sub>3</sub>	-2.928	-2.635	-2.081	-1.562	-0.621
	H	-2.708	-2.437	-1.922	-1.441	-0.567
	п-Br	-2.232	-2.006	-1.578	-1.178	-0.450
	м-Cl	-2.082	-1.824	-1.432	-1.066	-0.402
	м-NO <sub>2</sub>	-1.425	-1.278	-0.996	-0.732	-0.251
	п-NO <sub>2</sub>	-1.205	-1.079	-0.837	-0.610	-0.197
п-Br	п-CH <sub>3</sub>	-3.801	-3.467	-2.836	-2.245	-1.172
	п-OCH <sub>3</sub>	-3.789	-3.413	-2.791	-2.210	-1.153
	H	-3.501	-3.194	-2.614	-2.072	-1.089
	п-Br	-2.977	-2.720	-2.231	-1.773	-0.940
	м-Cl	-2.756	-2.520	-2.069	-1.647	-0.879
	м-NO <sub>2</sub>	-2.094	-1.918	-1.582	-1.267	-0.694
	п-NO <sub>2</sub>	-1.853	-1.700	-1.405	-1.129	-0.626
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	-4.360	-4.004	-3.326	-2.692	-1.539
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.297	-3.946	-3.278	-2.654	-1.520
	H	-4.041	-3.713	-3.089	-2.505	-1.443
	п-Br	-3.488	-3.210	-2.678	-2.181	-1.277
	м-Cl	-3.254	-2.996	-2.504	-2.044	-1.208
	м-NO <sub>2</sub>	-2.553	-2.357	-1.983	-1.634	-0.997
	п-NO <sub>2</sub>	-2.297	-2.125	-1.794	-1.484	-0.920
п-COOCH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-5.224	-4.830	-4.081	-3.380	-2.106
	п-OCH <sub>3</sub>	-5.156	-4.767	-4.029	-3.338	-2.084
	H	-4.877	-4.513	-3.820	-3.172	-1.992
	п-Br	-4.277	-3.964	-3.368	-2.810	-1.798

Таблица 3 (окончание)

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
п- $\text{COOCH}_3$	м-С1	-4.024	-3.731	-3.176	-2.657	-1.715
	м- $\text{PO}_2$	-3.259	-3.033	-2.602	-2.199	-1.465
	п- $\text{PO}_2$	-2.983	-2.780	-2.393	-2.032	-1.376
м- $\text{NO}_2$	п- $\text{CH}_3$	-5.486	-5.080	-4.309	-3.588	-2.277
	п- $\text{OCH}_3$	-5.416	-5.015	-4.255	-3.545	-2.255
	Н	-5.130	-4.755	-4.041	-3.373	-2.159
	п-Br	-4.517	-4.191	-3.578	-3.000	-1.956
	м-С1	-4.257	-3.953	-3.379	-2.843	-1.869
	м- $\text{NO}_2$	-3.472	-3.238	-2.789	-2.370	-1.606
	п- $\text{NO}_2$	-3.191	-2.978	-2.575	-2.198	-1.514

Таблица 4.

Логарифмы констант скоростей сольволиза (I) при различных температурах в 70 об. % метаноле.

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
п- $\text{CH}_3$	п- $\text{CH}_3$	-2.972	-2.697	-2.176	-1.689	-0.804
	п- $\text{OCH}_3$	-2.908	-2.838	-2.125	-1.645	-0.774
	Н	-2.653	-2.401	-1.920	-1.470	-0.652
	п-Br	-2.105	-1.887	-1.476	-1.091	-0.392
	м-С1	-1.871	-1.670	-1.288	-0.931	-0.281
	м- $\text{NO}_2$	-1.173	-1.019	-0.725	-0.450	+0.051
	п- $\text{NO}_2$	-0.918	-0.782	-0.520	-0.275	(+0.172)
Н	п- $\text{CH}_3$	-3.504	-3.207	-2.643	-2.116	-1.158
	п- $\text{OCH}_3$	-3.441	-3.147	-2.592	-2.072	-1.128
	Н	-3.187	-2.910	-2.386	-1.896	-1.007
	п-Br	-2.633	-2.395	-1.940	-1.516	-0.743
	м-С1	-2.401	-2.177	-1.752	-1.355	-0.633
	м- $\text{NO}_2$	-1.702	-1.523	-1.187	-0.872	-0.301
	п- $\text{NO}_2$	-1.445	-1.286	-0.981	-0.696	-0.176

Таблица 4 (продолжение)

$\chi_I$	$\chi_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
п-Br	п-CH <sub>3</sub>	-4.230	-3.908	-3.280	-2.698	-1.640
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.166	-3.843	-3.228	-2.654	-1.609
	H	-3.910	-3.604	-3.022	-2.477	-1.487
	п-Br	-3.356	-3.087	-2.574	-2.095	-1.223
	м-Cl	-3.122	-2.868	-2.385	-1.933	-1.111
	м-NO <sub>2</sub>	-2.419	-2.212	-1.817	-1.448	-0.776
	п-NO <sub>2</sub>	-2.162	-1.978	-1.611	-1.272	-0.654
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	-4.727	-4.379	-3.717	-3.097	-1.969
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.664	-4.320	-3.665	-3.053	-1.940
	H	-4.408	-4.080	-3.458	-2.876	-1.819
	п-Br	-3.853	-3.562	-3.009	-2.492	-1.553
	м-Cl	-3.617	-3.342	-2.819	-2.330	-1.440
	м-NO <sub>2</sub>	-2.912	-2.684	-2.249	-1.843	-1.104
	п-NO <sub>2</sub>	-2.658	-2.445	-2.042	-1.666	-0.983
п-COOCH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-5.496	-5.114	-4.389	-3.712	-2.480
	п-OCH <sub>3</sub>	-5.433	-5.054	-4.337	-3.667	-2.451
	H	-5.173	-4.814	-4.129	-3.489	-2.325
	п-Br	-4.617	-4.298	-3.678	-3.104	-2.060
	м-Cl	-4.381	-4.072	-3.488	-2.941	-1.948
	м-NO <sub>2</sub>	-3.670	-3.411	-2.915	-2.451	-1.607
	п-NO <sub>2</sub>	-3.413	-3.171	-2.707	-2.274	-1.484
м-NO <sub>2</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-5.725	-5.335	-4.598	-3.897	-2.632
	п-OCH <sub>3</sub>	-5.662	-5.276	-4.541	-3.853	-2.603
	H	-5.406	-5.035	-4.332	-3.675	-2.480
	п-Br	-4.848	-4.514	-3.881	-3.289	-2.214
	м-Cl	-4.609	-4.298	-3.689	-3.125	-2.099
	м-NO <sub>2</sub>	-3.908	-3.631	-3.116	-2.635	-1.762
	п-NO <sub>2</sub>	-3.643	-3.390	-2.908	-2.457	-1.637

Таблица 5.

Логарифмы констант скоростей сольволиза (I) при различных температурах в 80 об. % метаноле.

$X_1$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
п-CH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-3.365	-3.090	-2.565	-2.074	-1.181
	п-OCH <sub>3</sub>	-3.292	-3.022	-2.503	-2.019	-1.137
	H	-3.007	-2.749	-2.259	-1.800	-0.966
	п-Br	-2.385	-2.159	-1.728	-1.326	-0.594
	м-Cl	-2.121	-1.909	-1.504	-1.125	-0.436
	м-NO <sub>2</sub>	-1.333	-1.160	-0.831	-0.523	+0.035
	п-NO <sub>2</sub>	-1.044	-0.887	-0.586	-0.304	(+0.209)
H	п-CH <sub>3</sub>	-3.852	-3.557	-2.993	-2.466	-1.507
	п-OCH <sub>3</sub>	-3.784	-3.491	-2.934	-2.413	-1.467
	H	-3.505	-3.227	-2.697	-2.201	-1.300
	п-Br	-2.901	-2.655	-2.184	-1.742	-0.939
	м-Cl	-2.649	-2.413	-1.966	-1.548	-0.788
	м-NO <sub>2</sub>	-1.886	-1.688	-1.315	-0.968	-0.332
	п-NO <sub>2</sub>	-1.606	-1.424	-1.078	-0.754	-0.165
п-Br	п-CH <sub>3</sub>	-4.519	-4.194	-3.578	-3.002	-1.954
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.450	-4.131	-3.521	-2.951	-1.912
	H	-4.185	-3.879	-3.295	-2.749	-1.755
	п-Br	-3.611	-3.333	-2.805	-2.311	-1.412
	м-Cl	-3.368	-3.102	-2.597	-2.125	-1.268
	м-NO <sub>2</sub>	-2.635	-2.409	-1.975	-1.569	-0.831
	п-NO <sub>2</sub>	-2.370	-2.157	-1.749	-1.367	-0.672
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	-4.975	-4.631	-3.979	-3.369	-2.260
	п-OCH <sub>3</sub>	-4.909	-4.570	-3.924	-3.320	-2.221
	H	-4.650	-4.326	-3.705	-3.124	-2.066
	п-Br	-4.093	-3.798	-3.231	-2.700	-1.734
	м-Cl	-3.861	-3.574	-3.030	-2.521	-1.597
	м-NO <sub>2</sub>	-3.154	-2.903	-2.428	-1.983	-1.176
	п-NO <sub>2</sub>	-2.895	-2.659	-2.209	-1.788	-1.022

Таблица 5 (продолжение)

$X_I$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	306°K	328°K
п- $\text{COOCH}_3$	п- $\text{CH}_3$	-5.675	-5.304	-4.596	-3.934	-2.729
	п- $\text{OCH}_3$	-5.614	-5.246	-4.544	-3.888	-2.693
	H	-5.372	-5.015	-4.337	-3.702	-2.550
	п-Br	-4.879	-4.513	-3.887	-3.301	-2.267
	м-Cl	-4.619	-4.301	-3.696	-3.131	-2.102
	м- $\text{NO}_2$	-3.949	-3.664	-3.125	-2.621	-1.705
	п- $\text{NO}_2$	-3.704	-3.433	-2.917	-2.435	-1.559
м- $\text{NO}_2$	п- $\text{CH}_3$	-5.890	-5.508	-4.783	-4.105	-2.874
	п- $\text{OCH}_3$	-5.828	-5.431	-4.732	-4.059	-2.836
	H	-5.589	-5.223	-4.527	-3.877	-2.695
	п-Br	-5.067	-4.729	-4.085	-3.482	-2.385
	м-Cl	-4.849	-4.521	-3.897	-3.315	-2.256
	м- $\text{NO}_2$	-4.186	-3.894	-3.336	-2.813	-1.862
	п- $\text{NO}_2$	-3.948	-3.667	-3.131	-2.631	-1.721

Таблица 6.

Логарифмы констант скоростей сольволиза (I) при различных температурах в абсолютном метаноле.

$X_I$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	306°K	328°K
п- $\text{CH}_3$	п- $\text{CH}_3$	-4.324	-4.042	-3.507	-3.007	-2.098
	п- $\text{OCH}_3$	-4.231	-3.953	-3.422	-2.926	-2.023
	H	-3.864	-3.594	-3.080	-2.600	-1.728
	п-Br	-3.066	-2.817	-2.340	-1.895	-1.084
	м-Cl	-2.730	-2.488	-2.027	-1.597	-0.814
	м- $\text{NO}_2$	-1.720	-1.501	-1.088	-0.702	0.000
	п- $\text{NO}_2$	-1.350	-1.143	-0.747	-0.376	(+0.298)
H	п- $\text{CH}_3$	-4.702	-4.406	-3.843	-3.316	-2.360
	п- $\text{OCH}_3$	-4.618	-4.324	-3.765	-3.241	-2.290
	H	-4.284	-3.997	-3.451	-2.942	-2.015
	п-Br	-3.558	-3.287	-2.778	-2.292	-1.418
	м-Cl	-3.251	-2.987	-2.486	-2.017	-1.166
	м- $\text{NO}_2$	-2.329	-2.087	-1.625	-1.193	-0.406
	п- $\text{NO}_2$	-1.995	-1.760	-1.312	-0.893	-0.131

Таблица 6 (продолжение)

$X_I$	$X_{II}$	283°K	288°K	298°K	308°K	328°K
п-Br	п-CH <sub>3</sub>	-5.217	-4.902	-4.301	-3.738	-2.716
	п-OCH <sub>3</sub>	-5.145	-4.831	-4.232	-3.672	-2.655
	H	-4.856	-4.546	-3.958	-3.408	-2.407
	п-Br	-4.226	-3.930	-3.364	-2.834	-1.870
	м-Cl	-3.963	-3.669	-3.112	-2.592	-1.646
	м-NO <sub>2</sub>	-3.166	-2.887	-2.358	-1.864	-0.966
	п-NO <sub>2</sub>	-2.876	-2.602	-2.084	-1.599	-0.719
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	-5.571	-5.242	-4.614	-4.028	-2.961
	п-OCH <sub>3</sub>	-5.507	-5.178	-4.553	-3.968	-2.904
	H	-5.246	-4.923	-4.305	-3.727	-2.675
	п-Br	-4.687	-4.370	-3.768	-3.206	-2.183
	м-Cl	-4.450	-4.136	-3.541	-2.985	-1.973
	м-NO <sub>2</sub>	-3.736	-3.434	-2.860	-2.323	-1.346
	п-NO <sub>2</sub>	-3.478	-3.179	-2.613	-2.083	-1.120
п-COOCH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	-6.117	-5.766	-5.098	-4.473	-3.339
	п-OCH <sub>3</sub>	-6.065	-5.713	-5.046	-4.423	-3.289
	H	-5.850	-5.503	-4.840	-4.219	-3.089
	п-Br	-5.393	-5.048	-4.392	-3.779	-2.661
	м-Cl	-5.198	-4.856	-4.202	-3.591	-2.479
	м-NO <sub>2</sub>	-4.615	-4.279	-3.634	-3.031	-1.933
	п-NO <sub>2</sub>	-4.404	-4.069	-3.427	-2.828	-1.736
м-NO <sub>2</sub>	п-CH <sub>3</sub>	(-6.282)	-5.924	-5.244	-4.308	-3.453
	п-OCH <sub>3</sub>	(-6.231)	-5.875	-5.195	-4.560	-3.403
	H	-6.035	-5.679	-5.001	-4.368	-3.216
	п-Br	-5.605	-5.253	-4.580	-3.951	-2.805
	м-Cl	-5.425	-5.073	-4.402	-3.774	-2.632
	м-NO <sub>2</sub>	-4.884	-4.534	-3.868	-3.245	-2.114
	п-NO <sub>2</sub>	-4.688	-4.337	-3.674	-3.053	-1.926

Примечание:

Взяты в скобки значения логарифмов констант скоростей сольволиза (I) в таблицах I + 6 были определены расчётным путём из уравнения многопараметровой перекрёстной корреляции.

Из данных, приведённых в таблицах 1 ÷ 6, видно, что скорость изученных реакций существенно зависит как от структурных заместителей  $X_I$  и  $X_{II}$ , так и от свойств среды во всём исследованном интервале температур. Приведённые результаты прекрасно описываются множеством семейств линейных регрессий типа уравнений Гаммета-Тафта<sup>14</sup>, Гронвальда-Уинштейна<sup>15</sup> или уравнения Аррениуса. Наглядной иллюстрацией справедливости вышеуказанных уравнений в нашем случае является ряд примеров, приведённых на рисунках 1 ÷ 4.

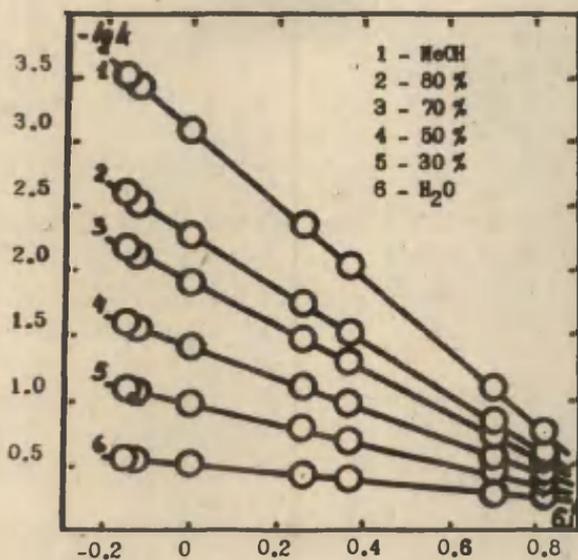


Рис. 1. Линейная регрессия в координатах  $\lg k - 6_j^\circ$  при разных составах бинарных смесей  $H_2O - MeCN$  для сольволиза  $X_I C_6 H_4 NHCH_2 C(NO_2)_2 C_6 H_4 X_{II}$   
( $X_I = p-CH_3$  ;  $T = 298^\circ K$  )

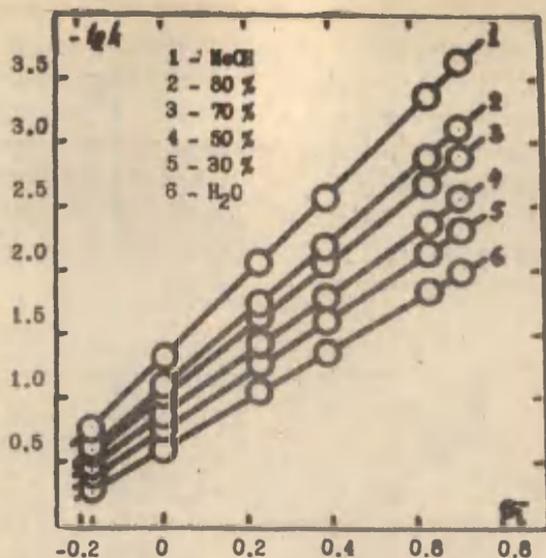


Рис. 2. Линейная регрессия в координатах  $\lg K - \sigma_i^m$  при равных составах бинарных смесей H<sub>2</sub>O - MeCN для сольволиа  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$ .

(  $X_{II} = p-NO_2$ ;  $T = 298^\circ K$  )

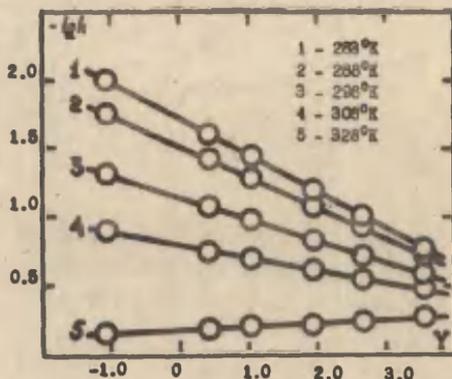


Рис. 3. Линейная регрессия в координатах  $\lg K - Y$  при различных температурах для сольволиа  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  ( $X_1 = H$ ;  $X_{II} = p-NO_2$  )

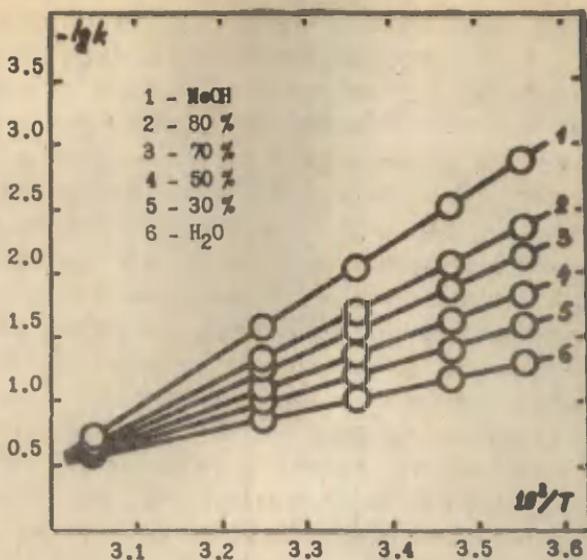


Рис. 4. Линейная регрессия в координатах  $1/q K - 10^3/T$  при равных составах бинарных смесей  $H_2O - MeCN$  для сольволиза  $X_1 C_6 H_4 N H C H_2 C (NO_2)_2 C_6 H_4 X_{II}$   
 ( $X_I = p-Br$ ;  $X_{II} = p-NO_2$ )

Как видно из этих примеров, чувствительность частных реакционных серий к влиянию различных факторов весьма значительна, что позволяет количественно оценить наблюдаемое явление, объединив все экспериментальные данные в единое соотношение перекрёстной корреляции со всеми перекрёстными членами.

В общем виде подобное уравнение, учитывающее все возможные взаимодействия в реакционной системе, можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
 r(x_1, x_2, x_3, x_4) = & f_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + \\
 & + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{14} x_1 x_4 + a_{23} x_2 x_3 + a_{24} x_2 x_4 + \\
 & + a_{34} x_3 x_4 + a_{123} x_1 x_2 x_3 + a_{124} x_1 x_2 x_4 + a_{134} x_1 x_3 x_4 + \\
 & + a_{234} x_2 x_3 x_4 + a_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4
 \end{aligned} \quad (1)$$

Истинные коэффициенты уравнения (1) были получены путём нескольких последовательных корреляций параметров чувствительности однопараметровых уравнений с любым из закреплённых параметров, с последующей корреляцией получаемых перекрёстных членов с третьим параметром и т.д. Используемый нами метод затрудняет оценку ошибок в определении коэффициентов многопараметровых перекрёстных корреляций, что в пределах изученной реакционной серии является несущественным ввиду достаточно большого числа  $n$  статистических степеней свободы. Общий вероятностный анализ, осуществлённый методом  $t$ -теста Стьюдента<sup>16</sup>, показал, что величина отклонений экспериментальных значений от вычисленных весьма незначительна, а малое значение стандартной ошибки в однопараметровых корреляциях и высокий корреляционный коэффициент ( $0.013 \gg S \ll 0.048$  и  $0.9987 \gg r \ll 0.9999$ ) подтверждает, что практически для всех частных реакционных серий мы имеем почти точную функциональную зависимость.

Попытка определить параметры чувствительности с помощью обработки всех экспериментальных данных по полилинейному уравнению с перекрёстными членами по методу наименьших квадратов в развёрнутой форме, аналогичной уравнению (1), не увенчалась успехом. Тщательное исследование показало, что в нашей реакционной системе имеет место своего рода закоррелированность между некоторыми из взаимодействующих факторов, вследствие чего в процессе расчёта происходит перекачка в величинах факторов чувствительности от одних параметров в другие, и решение получается неустойчивым<sup>\*)</sup>, а значения коэффициентов получаются смещёнными, т.е. неверными.

Параметры чувствительности конечного уравнения многопараметровой корреляции со всеми перекрёстными членами приведены в таблице 7.

\*) Авторы приносят глубокую благодарность Б.И.Истомину за возможность проверки вычислений по независимой программе в Иркутском государственном университете.

Таблица 7.

Величины параметров чувствительности уравнения многопараметровой линейной регрессии со всеми перекрёстными членами.

Параметр уравнения (1)	Переменная или перекрёстный член	Фактор чувствительности	Численное значение
$f_0$	$10 K_0$	-	12,476
$x_1$	$\sigma_j^0$ а)	$a_1$	-3,411
$x_2$	$\sigma_i^-$ б)	$a_2$	3,861
$x_3$	$y$ в)	$a_3$	0,216
$x_4$	$10^g/T$ г)	$a_4$	-4,587
$x_1x_2$	$\sigma_j^0 \sigma_i^-$	$a_{12}$	1,339
$x_1x_3$	$\sigma_j^0 y$	$a_{13}$	-2,478
$x_1x_4$	$\sigma_j^0 10^g/T$	$a_{14}$	1,660
$x_2x_3$	$\sigma_i^- y$	$a_{23}$	0,642
$x_2x_4$	$\sigma_i^- 10^g/T$	$a_{24}$	-1,885
$x_3x_4$	$y 10^g/T$	$a_{34}$	0,088
$x_1x_2x_3$	$\sigma_j^0 \sigma_i^- y$	$a_{123}$	-1,335
$x_1x_2x_4$	$\sigma_j^0 \sigma_i^- 10^g/T$	$a_{124}$	-0,601
$x_1x_3x_4$	$\sigma_j^0 y 10^g/T$	$a_{134}$	0,610
$x_2x_3x_4$	$\sigma_i^- y 10^g/T$	$a_{234}$	-0,271
$x_1x_2x_3x_4$	$\sigma_j^0 \sigma_i^- y 10^g/T$	$a_{1234}$	0,601

а)  $\sigma_j^0$  - параметр, характеризующий заместители  $X_{II}$

б)  $\sigma_i^-$  - параметр, характеризующий заместители  $X_I$

в)  $y$  - параметр, характеризующий свойства среды, "ионизирующая сила" растворителя

г)  $T$  - температура, °К.

Перекрёстные члены в уравнении (1) (см. таблицу 7) характеристика взаимодействия (неаддитивность влияния) между факторами и с физической точки зрения представляют собой возмущения, которые оказывают друг на друга различные факторы реакционной системы. В случае подобных многопараметровых корреляций при наличии единого формального механизма взаимодействия должна существовать определённая связь между коэффициентами, позволяющая упростить вид уравнения (1) <sup>1,5</sup>.

Проведённый анализ не позволил в нашем случае найти зависимость между коэффициентами. Напротив, оказалось, что все коэффициенты есть величины взаимно независимые (произвольные) и, следовательно, уравнение (1) скорее напоминает полилинейную функцию по Миллеру <sup>3,4</sup> и не подчиняется ограничениям единого формального типа взаимодействия. <sup>1</sup>.

Видимое отсутствие связи между коэффициентами накладывает дополнительные трудности при подробном анализе подобных многопараметровых перекрёстных корреляций. Тем не менее, мы попытались оценить свойства, связанные с различными переменными факторами, влияющими на характеристику сложной системы и, в связи с этим, выяснить возможность количественного описания интенсивности взаимодействия между теми или иными свойствами, определяющими меру возмущения, оказываемого несколькими независимыми типами взаимодействия друг на друга.

Нами был проведён анализ поведения всей системы в различных условиях, связанных с независимостью какой-либо коррелируемой характеристики относительно различных взаимодействующих параметров; показана возможность перемены знака факторов чувствительности не только у перекрёстных членов (что по большей части не является неожиданным), но и при любом из варьируемых параметров; и, наконец, показана принципиальная возможность экспериментального обнаружения ИПЗ по любому коррелируемому параметру.

Как было показано ранее <sup>17</sup>, для уравнения типа (1) будет характерно отсутствие ЯИП и наличие КЗ различных типов для взаимодействующих параметров. В таблице 8 приведены КЗ переменных, вычисленные из коэффициентов уравнения (1). Из сопо-

Таблица 8.

Критические значения переменных  $\sigma_j^0$ ,  $\sigma_i^-$ ,  $\gamma$  и  $10^3/T$ , вычисленные из данных таблицы 7.

Тип КЗ	Вид КЗ	Величина КЗ	Корреляционный параметр и экспериментальный интервал его варьирования
$\hat{x}_1(x_j)$	$-a_2^a 12^{-1}$	-2.883	
	$-a_3^a 13^{-1}$	0.087	
	$-a_4^a 14^{-1}$	2.763	
$\hat{x}_1(x_j x_1)$	$-a_2^a 123^{-1}$	0.481	$\sigma_j^0$ -0.15 + +0.82
	$-a_2^a 124^{-1}$	-3.136	
	$-a_3^a 134^{-1}$	-0.144	
$\hat{x}_1(x_j x_1 x_m)$	$-a_2^a 1234^{-1}$	0.451	
$\hat{x}_1(x_j)$	$-a_1^a 12^{-1}$	2.547	
	$-a_3^a 23^{-1}$	-0.336	
	$-a_4^a 24^{-1}$	-2.433	
$\hat{x}_1(x_j x_1)$	$-a_1^a 123^{-1}$	-1.856	$\sigma_i^-$ -0.17 + +0.71
	$-a_1^a 124^{-1}$	2.762	
	$-a_3^a 234^{-1}$	0.325	
$\hat{x}_1(x_j x_1 x_m)$	$-a_1^a 134^{-1}$	-1.015	
$\hat{x}_1(x_j)$	$-a_1^a 13^{-1}$	-1.377	
	$-a_2^a 23^{-1}$	-6.014	
	$-a_4^a 34^{-1}$	52.13	
$\hat{x}_1(x_j x_1)$	$-a_1^a 123^{-1}$	1.003	$\gamma$ -1.05 + +3.56
	$-a_1^a 14^{-1}$	-2.721	
	$-a_2^a 234^{-1}$	-6.956	
$\hat{x}_1(x_j x_1 x_m)$	$-a_1^a 124^{-1}$	1.000	

Таблица 8 (продолжение)

Тип КЗ	Вид КЗ	Величина КЗ	Корреляционный параметр и экспериментальный интервал его варьирования
$\hat{x}_1(x_j)$	$-a_1^{a_14}^{-1}$	2.055	
	$-a_2^{a_24}^{-1}$	2.048	
	$-a_3^{a_34}^{-1}$	2.455	
$\hat{x}_1(x_j x_1)$	$-a_{12}^{a_{124}}^{-1}$	2.228	$10^8/T$
	$-a_{13}^{a_{134}}^{-1}$	4.061	$+3.049 + +3.534$
	$-a_{23}^{a_{234}}^{-1}$	2.369	
$\hat{x}_1(x_j x_1 x_m)$	$-a_{123}^{a_{1234}}^{-1}$	2.221	

ставления приведённых в таблице 8 величин КЗ с экспериментальными интервалами варьирования (ЭИВ) коррелируемых параметров видно, что в условиях эксперимента многие из этих КЗ могут быть переиены. В связи с этим возникает ряд интересных вопросов, касающихся, с одной стороны, сущности самих КЗ для различных взаимодействующих параметров и возможности существования различного типа КЗ внутри ЭИВ, а, с другой стороны, вопросов, определяющих поведение этих КЗ при варьировании тех или иных параметров системы.

Наконец, интересно было бы выявить связь свойств КЗ с вопросами, касающимися различных аспектов реакционной способности системы и её чувствительности к изменению взаимодействующих параметров.

Как видно из данных таблицы 8, типы КЗ, величина которых находится внутри ЭИВ, не одинаковы для различных взаимодействующих параметров системы. Так, для параметра, характеризующего заместители в уходящей группе (III) -  $X_{II} (G_j^0)$ , в границе ЭИВ лежат все три типа КЗ:  $x_1(x_j)$ ;  $x_1(x_j x_1)$ ;  $x_1(x_j x_1 x_m)$ . Для (У), характеризующего свойства среды, мы имеем КЗ только двух последних типов, тогда как для параметра, отражающего свойства заместителей в карбоний-иммониевом катионе (II) -  $X_I (G_i^-)$ , в границе ЭИВ находится лишь КЗ типа  $x_1(x_j x_1)$ .

Для последнего же корреляционного параметра в нашем случае: температуры, все три типа КЗ не могут быть достигнуты в эксперименте.

Подобное явление указывает, видимо, на значительное отличие между возмущающими влияниями разных по своей природе взаимодействующих параметров на переходное состояние реагирующей системы. Количественная же оценка в настоящее время затруднена вследствие отсутствия единой приведенной шкалы для сравнения различных по своей природе взаимодействующих факторов.

Подробный анализ отмеченного выше отличия и сопоставление результатов этого анализа с экспериментом представляет самостоятельный интерес и будет служить предметом рассмотрения следующих сообщений.

Авторы выражают глубокую признательность уважаемому Виктору Алексеевичу Пальму и Борису Ивановичу Истомину за помощь и поддержку при обсуждении экспериментальных результатов.

#### Литература

1. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967
2. Иданов Ю.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского университета, Ростов-на-Дону, 1966
3. Miller S.I., J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959)
4. Miller S.I., Multiple Variation and linear Correlations, Preprint, Department of Chemistry, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1962
5. Пальм В.А., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., 6(2), 427 (1969)
6. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Поваров Ю.А., Селиванов В.Ф., Реакц.способн.орг.соед., 8, 49 (1971)

7. Селиванов В.Ф., Пивоваров С.А., Гидаспов Б.В., "Всесоюзное совещание по проблеме: "Механизм гетеролитических реакций", 22-25 апреля 1974 года, Краткие тезисы", Ленинград, 1974г., стр. 95
8. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Селиванов В.Ф., Чередищенко Л.В., Реакц.способн.орг.соед., 8, 63(1971)
9. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Селиванов В.Ф., Щербинин М.Б., Реакц.способн.орг.соед., 8, 71(1971)
10. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Селиванов В.Ф., Реакц.способн.орг.соед., 9, 1055(1972)
11. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Селиванов В.Ф., Щербинин М.Б., Реакц.способн.орг.соед., 9, 1061(1972)
12. Berge H., Jeroschewaki P., Z. anal. chem., Bd., 203, 81 (1964)
13. Gelsema W.J., DeLigny C.L., Renijuse A.G., miss Blijleven H.A. Нес. Trav. Chim., 85, 647 (1966)
14. Hammett L.P., J. Am. Chem. Soc., 59, 96 (1937)  
Taft R.W., J. Am. Chem. Soc., 75, 4231 (1953)
15. Grunwald E., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948)
16. Батунер Л.М., Повин М.Е., Математические методы в химической технике, "Химия", Л., 1971
17. Истомина Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомина С.М., Реакц.способн.орг.соед., 12, 289 (1975).

УДК 541.124(541.132 + 541.127):547.232

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЁТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ, СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОЛЬВОЛИЗА В -ПОЛИНИТРОАКИЛАРИЛАМИНОВ. П. АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ЧЕТЫРЁХПАРАМЕТРОВОЙ ПЕРЕКРЁСТНОЙ КОРРЕЛЯЦИИ ПРИ ОДНОМ ЗАКРЕПЛЁННОМ ПАРАМЕТРЕ.

С.А.Пивоваров, В.Ф.Седиванов, Б.В.Гидаспов

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, Ленинград, 198013

Поступило 30 октября 1975 г.

На примере реакции сольволиза широкой серии в -полинитроакилариламинов  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  исследована возможность получения ряда различных трёхпараметровых уравнений перекрёстной корреляции со всеми перекрёстными членами путём закрепления попеременно одного из взаимодействующих параметров на фиксированных уровнях.

Вычислены критические значения варьируемых параметров, исходя из которых сделана попытка сравнения сил возмущений, оказываемых одними параметрами на другие. В качестве количественной меры сравнительной силы возмущающих воздействий предложено использовать отношения коэффициентов чувствительности при соответствующих аддитивных или перекрёстных слагаемых в используемых уравнениях.

Ранее было показано <sup>1,2,3</sup>, что в реакциях сольволиза полинитрооснований Манниха опутимо проявляется взаимодействие между электронными эффектами заместителей  $X_1$  и  $X_{II}$ , причём отмечалось существенное возмущающее воздействие со стороны внешних факторов: растворителя и температуры <sup>3</sup>.

Формально реакционную систему, включающую несколько взаимодействующих факторов, можно описать уравнением множественной линейной регрессии со всеми перекрёстными членами <sup>4, 5</sup>. Для случая четырёх параметров (констант двух переменных заместителей, характеристики растворителя и температур) это уравнение можно записать в виде:

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4) = f_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4 + a_{123}x_1x_2x_3 + a_{124}x_1x_2x_4 + a_{134}x_1x_3x_4 + a_{234}x_2x_3x_4 + a_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad (1)$$

Все коэффициенты такого уравнения в нашем случае являются величинами произвольными (взаимно независимыми) <sup>3</sup>. Очевидно, что параметры чувствительности перед перекрёстными членами можно рассматривать в качестве мер возмущений, оказываемых различными типами взаимодействий друг на друга <sup>4</sup>.

Рассмотрим, как будет выглядеть уравнение (1) при закреплении одного из варьируемых параметров, например,  $x_4$  <sup>\*</sup>.

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4) = (f_0 + a_4x_4) + (a_1 + a_{14}x_4)x_1 + (a_2 + a_{24}x_4)x_2 + (a_3 + a_{34}x_4)x_3 + (a_{12} + a_{124}x_4)x_1x_2 + (a_{13} + a_{134}x_4)x_1x_3 + (a_{23} + a_{234}x_4)x_2x_3 + (a_{123} + a_{1234}x_4)x_1x_2x_3 \quad (2)$$

Очевидно, что коэффициенты такого уравнения представляют собой линейные функции от закрепляемого параметра ( $x_4$ ). Следовательно, переписав уравнение (2) в виде:

$$f' = f'_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (3)$$

\* ) Мы сознательно не конкретизируем пока закрепляемый параметр, так как выбор его в данном случае вполне произволен и, следовательно, выводы, полученные при таком формальном рассмотрении будут справедливы и по отношению к другим взаимодействующим параметрам ( $x_1$ ,  $x_2$  или  $x_3$ ).

$$\left. \begin{aligned}
 \text{где } f_0' &= f_0 + a_{44}x_4 \\
 b_1 &= a_1 + a_{14}x_4 \\
 b_2 &= a_2 + a_{24}x_4 \\
 b_3 &= a_3 + a_{34}x_4 \\
 b_{12} &= a_{12} + a_{124}x_4 \\
 b_{13} &= a_{13} + a_{134}x_4 \\
 b_{23} &= a_{23} + a_{234}x_4 \\
 b_{123} &= a_{123} + a_{1234}x_4
 \end{aligned} \right\} (4)$$

мы получим серии из трёхпараметровых уравнений перекрёстной корреляции для реакционной системы, на которую воздействуют те же четыре параметра. Зная коэффициенты (4) таких многопараметровых перекрёстных корреляций, можно с успехом вычислить величины КЗ для любого варьируемого параметра <sup>6</sup>, получая тем самым информацию о взаимном возмущающем влиянии (или его отсутствии), оказываемом на реакционную систему различными типами взаимодействий.

Действительно, КЗ по любому параметру показывает, в каком случае на реакционную систему не будут влиять возмущения со стороны либо одного, либо одновременно нескольких взаимодействующих параметров (на это указывает тип КЗ); при каких условиях направление этого воздействия будет меняться, а также в результате каких изменений коррелируемых параметров достигаются такие состояния системы, при которых изменяется не только величина суммарного эффекта воздействия, но и его знак.

Для уравнения (1) существует, как очевидно из уравнения (2), 28 критических значений параметров (см. <sup>3</sup>):

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned}
 &12 \text{ КЗ типа } \hat{x}_1(x_j) = -a_j a_{1j}^{-1} \\
 &12 \text{ КЗ типа } \hat{x}_1(x_j x_{j_1}) = -a_{j_1} a_{1j_1}^{-1} \\
 &4 \text{ КЗ типа } \hat{x}_1(x_j x_{j_1} x_m) = -a_{j_1 m} a_{1j_1 m}^{-1}
 \end{aligned} \right.$$

При осуществлении КЗ типа  $\hat{x}_1(x_j)$  нулю будет равен фактор чувствительности в уравнении (2) при соответствующем вкладе  $x_j$ . При переходе через это КЗ знак у соответствующего аргумента изменится на противоположный. При осуществлении любого из КЗ типа  $\hat{x}_1(x_j x_{j_1})$  нулю будет равен фактор чувствительности при вкладе  $x_j x_{j_1}$  в уравнении (2), а при наличии в экспериментальном интервале

Таблица 1. Параметры корреляционного уравнения  $19 K = 19 K_0 + a_1 \sigma_j^0 + a_2 Y + a_3 U + a_4 10^3/T + a_{13} \sigma_j^0 Y + a_{14} \sigma_j^0 10^3/T + a_{24} Y 10^3/T + a_{134} \sigma_j^0 Y 10^3/T$  и величины КЗ, рассчитанные исходя из значений параметров чувствительности корреляции (1) 1.

Тип КЗ	Вид КЗ	Величина КЗ	$X_1$	$n-CH_2$	H	n-Br	m-Br	p-OOCCH <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub>
$\hat{x}_1(x_j)$			10 K <sub>0</sub>	11.820	12.476	13.972	13.986	14.382	15.217
	$\hat{\sigma}^-(\sigma^0)$	2.44	- a <sub>1</sub>	3.638	3.411	3.100	2.887	2.559	2.463
	$\hat{\sigma}^-(Y)$	-0.34	a <sub>3</sub>	0.106	0.216	0.368	0.467	0.624	0.672
	$\hat{\sigma}^-(10^3/T)$	-2.43	- a <sub>4</sub>	4.268	4.637	5.024	5.324	5.785	5.925
$\hat{x}_1(x_j x_1)$			- a <sub>13</sub>	2.249	2.476	2.785	2.997	3.325	3.423
	$\hat{\sigma}^-(\sigma^0 Y)$	-1.86	a <sub>14</sub>	1.782	1.660	1.520	1.425	1.278	1.238
	$\hat{\sigma}^-(Y 10^3/T)$	2.76	a <sub>24</sub>	0.134	0.088	0.025	-0.018	-0.085	-0.105
$\hat{x}_1(x_j x_1 x_m)$			a <sub>134</sub>	0.508	0.610	0.750	0.845	0.992	1.037

Примечание: подчеркнутые значения величины КЗ находятся внутри экспериментального интервала варьирования рассматриваемого параметра.

Таблица 2. Параметры корреляционного уравнения  $1Q K = 1Q K_0 + a_2 \sigma_i^- + a_3 Y + a_4 10^3/T + a_{23} \sigma_i^- Y + a_{24} \sigma_i^- 10^3/T + a_{34} Y 10^3/T + a_{234} \sigma_i^- Y 10^3/T$  и величины КЗ, рассчитанные исходя из параметров чувствительности корреляции (1) 1.

Тип КЗ	Вид КЗ	Величина КЗ	X II	п-CH <sub>3</sub>	п-ОСН <sub>3</sub>	н	п-Br	м-Cl	м-NO <sub>2</sub>	п-NO <sub>2</sub>
		10 K <sub>0</sub>	12.988	12.885	12.476	11.589	11.214	10.089	9.679	
$\hat{X}_1(x_j)$	$\hat{\sigma}^0(\sigma^-)$	-2.88	a <sub>2</sub>	3.660	3.701	3.861	4.209	4.358	4.798	4.959
	$\hat{\sigma}^0(Y)$	0.09	a <sub>3</sub>	0.587	0.513	0.216	-0.428	-0.700	-1.517	-1.614
	$\hat{\sigma}^0(10^3/T)$	2.76	-a <sub>4</sub>	4.836	4.786	4.587	4.155	3.973	3.425	3.226
$\hat{X}_1(x_j, x_l)$	$\hat{\sigma}^0(\sigma^- Y)$	0.48	a <sub>23</sub>	0.842	0.802	0.642	0.295	0.148	-0.292	-0.452
	$\hat{\sigma}^0(\sigma^- 10^3/T)$	-3.14	-a <sub>24</sub>	1.795	1.813	1.885	2.041	2.107	2.305	2.377
$\hat{X}_1(x_j, x_l, x_m)$	$\hat{\sigma}^0(Y 10^3/T)$	-0.14	a <sub>34</sub>	-0.004	0.015	0.088	0.246	0.313	0.515	0.588
	$\hat{\sigma}^0(\sigma^- Y 10^3/T)$	0.45	a <sub>234</sub>	-0.361	-0.343	-0.271	-0.115	-0.049	0.150	0.222

Примечание: подчеркнутые значения величин КЗ находятся внутри экспериментального интервала варьирования закреплённого параметра.

Таблица 3.

Параметры корреляционного уравнения  $1Q K = 1Q K_0 + a_1 \sigma_j^+ + a_2 \sigma_i^- + a_4 10^3/T + a_{12} \sigma_j^0 \sigma_i^- + a_{14} \sigma_j^0 10^3/T + a_{24} \sigma_i^- 10^3/T + a_{124} \sigma_j^0 \sigma_i^- 10^3/T$  и величины КЗ, рассчитанные исходя из параметров чувствительности корреляции (1) <sup>1</sup>.

Тип КЗ	Вид КЗ	Величина КЗ	Растворитель	H <sub>2</sub> O	30 %	50 %	70 %	86 %	Медн
$\hat{x}_1(i, j)$			10 K <sub>0</sub>	13.244	13.052	12.896	12.700	12.569	12.250
	$\hat{y}(\sigma^0)$	-1.38	-a <sub>1</sub>	12.223	10.020	6.238	5.985	4.476	0.811
	$\hat{y}(\sigma^+)$	-6.01	a <sub>2</sub>	6.147	5.576	5.113	4.529	4.137	3.187
	$\hat{y}(10^3/T)$	-52.1	-a <sub>4</sub>	4.276	4.353	4.416	4.498	4.549	4.679
$\hat{x}_1(x, j, l)$			a <sub>12</sub>	-3.414	-2.226	-1.264	-0.050	0.766	2.740
	$\hat{y}(\sigma^0 \sigma^-)$	1.00		3.831	3.289	2.849	2.294	1.922	1.019
	$\hat{y}(\sigma^0 10^3/T)$	-2.72	a <sub>14</sub>	2.849	2.608	2.413	2.166	2.001	1.600
	$\hat{y}(\sigma^- 10^3/T)$	-6.96	-a <sub>24</sub>	1.540	1.005	0.572	0.025	-0.342	1.232
$\hat{x}_1(x, j, l, m)$			a <sub>124</sub>	1.00					
	$\hat{y}(\sigma^0 \sigma^- 10^3/T)$	1.00							

Примечание:

подчёркнутые значения величин КЗ находятся внутри экспериментального интервала варьирования закрепленного параметра.

Таблица 4. Параметры корреляционного уравнения  $10^3 K = 10^3 K_0 + a_1 \sigma_j^0 + a_2 \sigma_i^- + a_3 Y + a_{12} \sigma_j^0 \sigma_i^- + a_{13} \sigma_j^0 Y + a_{23} \sigma_i^- Y + a_{123} \sigma_j^0 \sigma_i^- Y$  и величины КЗ, рассчитанные исходя из параметров чувствительности корреляции (1) <sup>1</sup>.

Тип КЗ	Вид КЗ	Величина КЗ	T, °K	283	288	298	308	328
$\hat{\Sigma}_1(x_j)$	$10^3/T(\sigma^0)$	2.06	- 10 K <sub>0</sub>	3.780	3.450	2.916	2.413	1.510
	$10^5/T(\sigma^-)$	2.05	a <sub>1</sub>	2.454	2.353	2.159	1.978	1.650
	$10^3/T(Y)$	2.45	- a <sub>2</sub>	2.799	2.683	2.483	2.258	1.886
$\hat{\Sigma}_1(x_j x_{j-1})$	$10^3/T(\sigma^0 \sigma^-)$	2.23	a <sub>3</sub>	0.527	0.520	0.510	0.500	0.454
	$10^3/T(\sigma^0 Y)$	4.06	- a <sub>12</sub>	0.784	0.747	0.677	0.612	0.495
	$10^3/T(\sigma^- Y)$	2.37	- a <sub>13</sub>	0.321	0.358	0.429	0.495	0.615
$\hat{\Sigma}_1(x_j x_{j-1} x_m)$	$10^3/T(\sigma^- Y)$	2.22	- a <sub>23</sub>	0.315	0.299	0.267	0.238	0.185
	$10^3/T(\sigma^0 \sigma^- Y)$	2.22	a <sub>123</sub>	0.783	0.753	0.683	0.617	0.498

изменения КЗ типа  $\hat{x}_1(x_1, x_2, x_3)$  перемена знака будет наблюдаться при тройном произведении взаимодействующих факторов уравнения (2).

Анализ системы возможных трёхпараметровых уравнений (в нашем случае таких систем будет четыре), полученных при закреплении на экспериментально достигнутых уровнях любого из четырёх взаимодействующих параметров, полностью подтверждает вышеприведённые соображения (см. таблицы 1 - 4).

Во-первых, как этого и следовало ожидать, все без исключения коэффициенты перекрёстных корреляций находятся в линейной зависимости от закрепляемого параметра.

Во-вторых, судя по изменению величины и знака факторов чувствительности как перед аддитивными, так и перед перекрёстными членами мы можем указать наиболее чувствительные из взаимодействующих в данной реакционной системе параметров, определяя тем самым силу возмущающих воздействий между различными реакционными факторами.

Под более чувствительным параметром в системе мы понимаем такой параметр, при закреплении которого на различных уровнях внутри экспериментального интервала варьирования (ЭИВ) наблюдается изменение не только величины, но и знака фактора чувствительности в многопараметровом уравнении (в данном случае - трёхпараметрового уравнения). А это в свою очередь обусловлено существованием КЗ для закрепляемого параметра внутри ЭИВ, причём, чем больше таких КЗ (по возможности различных типов) может быть осуществлено в условиях эксперимента, тем более чувствителен параметр к сторонним возмущениям при своём воздействии на реакционную систему.

Следовательно, чем более чувствителен параметр к сторонним возмущениям, тем меньше его способность оказывать более или менее осязаемое влияние на реакционную способность. И, наоборот, наименее чувствительный параметр оказывает наибольшее возмущение при влиянии на реакционную систему других взаимодействующих факторов.

Сопоставление коэффициентов чувствительности, приведённых в таблицах 1 + 4, с величинами КЗ для закрепляемых параметров

позволили установить, что для исследованной системы наиболее чувствительным фактором оказывается влияние на реакционный центр заместителей в отходящем анионе ( $X_{II}$ ) (см. таблицу 2). Именно в этом случае мы получаем наиболее полную информацию о различных типах взаимодействия в переходном состоянии между различными факторами, составляющими реакцию систему.

Действительно, при  $\hat{\sigma}^{\circ} = \hat{\sigma}^{\circ} = 0.09$  отсутствует изменение скорости сольволиза  $X_1C_6H_4PNH_2C(PO_2)_2C_6H_4X_{II}$  (1) при варьировании состава растворителя, то есть реакционная способность системы будет определяться только зарядом карбоний-имониювского катиона и взаимодействием температур, причём, нетрудно заметить, что взаимодействие этих факторов направлено в противоположные стороны (сравни: КЗ  $\hat{\sigma}^{\circ}(\sigma^- Y) = 0.48$ ; КЗ  $\hat{\sigma}^{\circ}(10^3/T Y) = -0.14$ , а КЗ  $\hat{\sigma}^{\circ}(Y) = 0.09$ ). Отсюда следует, что в случае учёта всех трёх взаимодействующих факторов величина КЗ соответствующего типа будет больше 0.09 (в таблице 2 величина КЗ  $\hat{\sigma}^{\circ}(\sigma^- Y 10^3/T) = 0.45$ ). Именно в этих точках происходит обращение знака соответствующего фактора чувствительности (см. табл. 1, 2, 3 и рис. 1 ÷ 6), причём следует обратить внимание на тот факт, что величина критического значения типа  $\hat{x}_1(x_j, x_m)$  (см. рис. 4, 5, 6) остаётся неизменной при варьировании любых пар взаимодействующих параметров, что ещё раз подтверждает независимость критического значения коррелируемой величины от того, какой из корреляционных параметров закреплён в изопараметрической точке. Таким образом впервые удалось экспериментально подтвердить для случаев многопараметровых корреляций ранее теоретически предсказанного явления изопараметричности <sup>6, 7</sup>.

\*) В экспериментальном интервале варьирования находятся КЗ всех трёх типов, возможных в данном случае, -  $\hat{x}_1(x_j)$ ;  $\hat{x}_1(x_j, x_l)$  и  $\hat{x}_1(x_j, x_l, x_m)$ .

\*\*) Обращает на себя внимание тот факт, что величина КЗ типа  $\hat{x}_1(x_j, x_l, x_m)$  почти в точности равна по абсолютной величине сумме величин всех остальных типов КЗ в данном ЭИВ.

Параметром, в наименьшей степени реагирующим на возмущения со стороны других взаимодействующих факторов, является температура (см. табл. 4).

Промежуточное место между  $T$  и  $\sigma_j^0$  занимают параметры, характеризующие изменения свойств среды и структуру карбоний-иммониевого катиона ( $Y$  и  $\sigma_i^-$  соответственно). Схематично это можно изобразить следующим образом:

$$10^a/T > \sigma_i^- > Y > \sigma_j^0 \quad (6)$$

Таким образом, анализ критических значений различных типов для всех варьируемых параметров подтвердил ранее высказанное предположение о неравнозначности воздействий различных факторов в исследованной системе.

Более того, имея систему трёхпараметровых уравнений мы можем уже попытаться сравнить те или иные типы взаимодействий между собой. Сравнение сил возмущений, оказываемых различными типами взаимодействий на реакцию систему, можно, видимо проводить с помощью отношений коэффициентов при соответствующих перекрёстных слагаемых в уравнениях типа (1) или (2) (аналогично тому, как отношения параметров чувствительности перед аддитивными членами являются мерой возмущения, оказываемого одним взаимодействующим параметром на другой). Например, отношения  $\gamma = a_{12}/a_{13}$  (см. уравнение 1) и  $\eta = b_{12}/b_{13}$  (см. уравнение 3) могут служить относительной мерой эффективности возмущения между первым и вторым типами взаимодействий по сравнению с первым и третьим. Очевидно, что  $\psi = \eta - \gamma$  будет отражать влияние закрепляемого параметра на эти типы взаимодействий. Для одновременного участия трёх взаимодействующих параметров будем иметь  $a_{123}/a_{124}$  и т.д.

В то же время, отношения коэффициентов чувствительности при аддитивных слагаемых дадут возможность проследить влияние отдельных независимых параметров на реакцию систему, причём сопоставление таких соотношений различных типов применительно к какому-либо одному закрепляемому параметру окажется полезным при количественной оценке этого влияния.

Трудность подобной количественной оценки в настоящее время заключается в отсутствии единой приведённой шкалы для сравнения различных по своей природе взаимодействующих факторов.

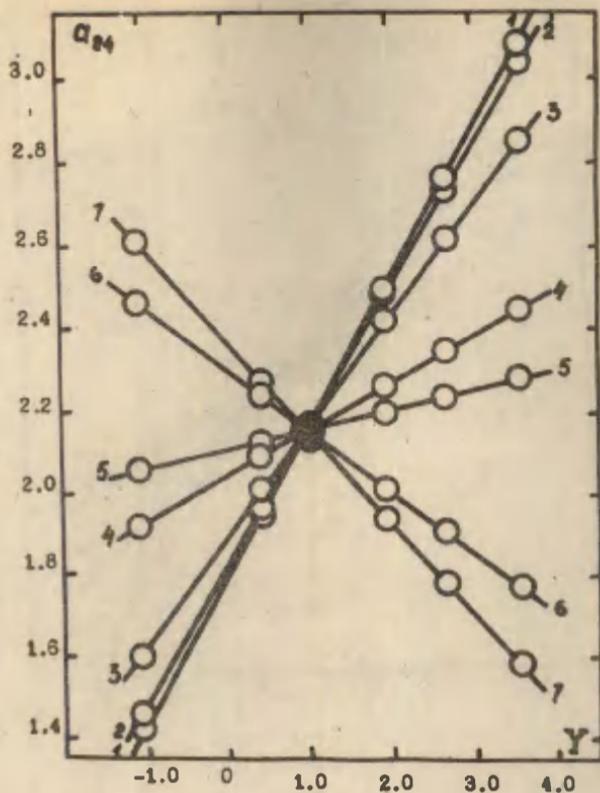


Рис. 1. Обращение зависимости  $a_{24}$  от состава растворителя при переходе через точку  $\hat{Y}$  ( $6^\circ \text{C} \cdot 10^3/\text{T}$ ) для серии  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_2$

1 - p-CH<sub>3</sub>; 2 - p-OCH<sub>3</sub>; 3 - H; 4 - p-Br;  
 5 - m-Cl; 6 - m-NO<sub>2</sub>; 7 - p-NO<sub>2</sub>

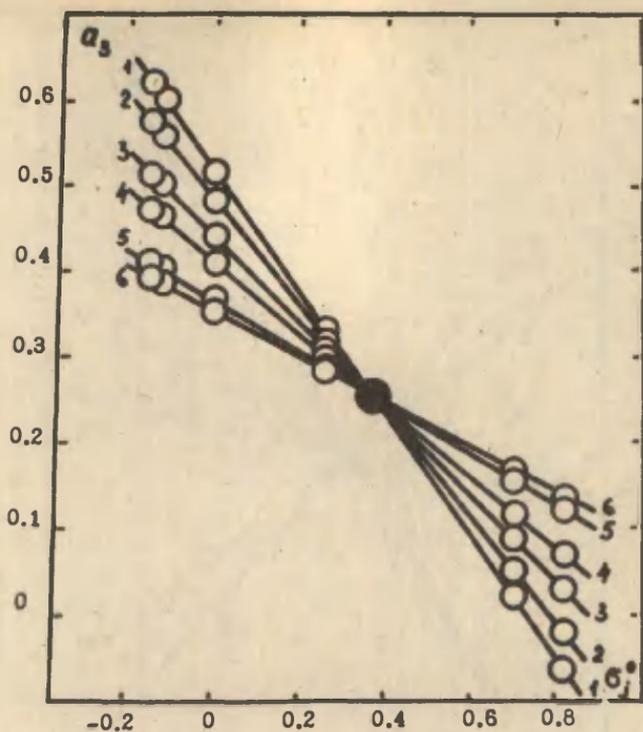


Рис. 2. Обращение зависимости  $a_3$  от структуры  $X_{II}$  при переходе через точку  $\hat{\sigma}^0$  ( $\sigma^-$  У) для серии  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  при  $T = 328^\circ K$

$X_1$ : 1 - p-CH<sub>3</sub>; 2 - H; 3 - p-Br; 4 - m-Br;  
5 - p-COOCH<sub>3</sub>; 6 - m-NO<sub>2</sub>

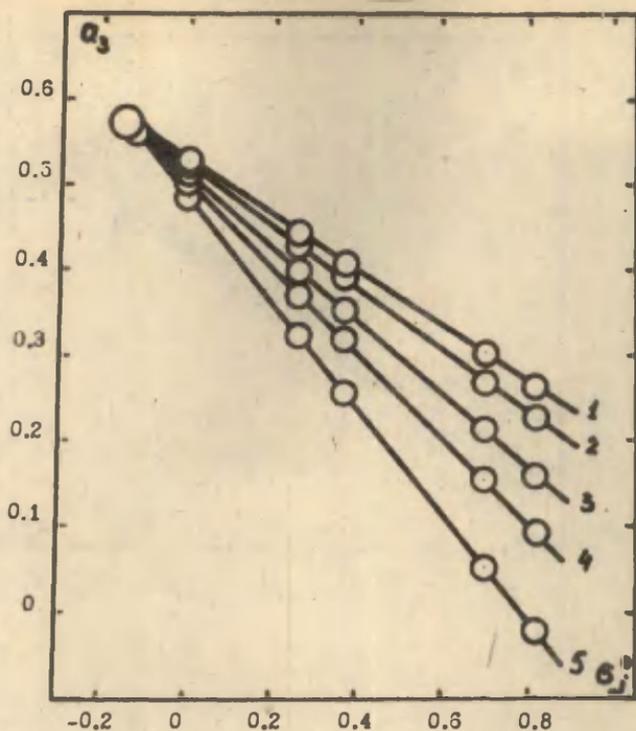


Рис. 3. Обращение зависимости  $a_3$  от структуры  $X_{II}$  при переходе через точку  $\hat{G}^0$  ( $\gamma 10^8/T$ ) для сольволиза  $C_6H_5NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  при различных температурах

1 - 283°K ; 2 - 288°K ; 3 - 298°K ;  
 4 - 308°K ; 5 - 328°K

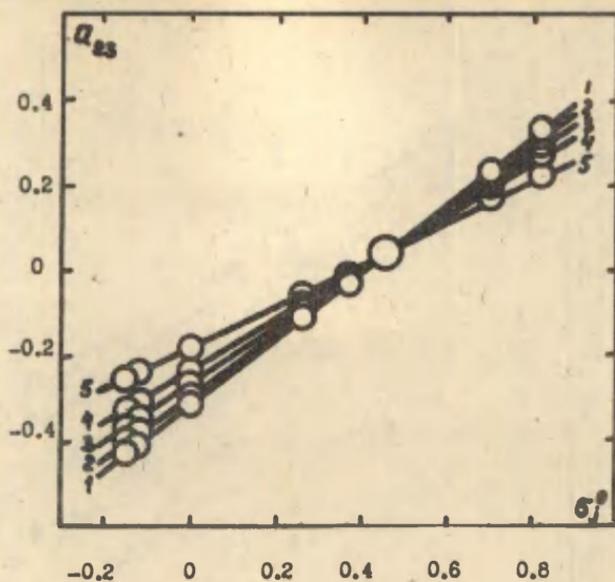


Рис. 4. Обращение зависимости  $a_{23}$  от структуры  $X_{II}$  при переходе через точку  $\hat{\sigma}^0$  ( $\sigma^- \cdot 10^8/T$ ) для различных температур

1 - 283°K ; 2 - 288°K ; 3 - 298°K ;  
 4 - 308°K ; 5 - 328°K

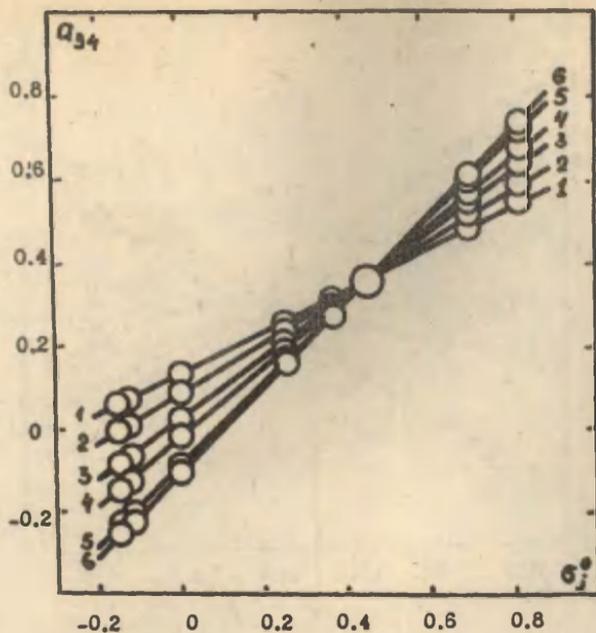


Рис. 5. Обращение зависимости  $a_{34}$  от структуры  $X_{II}$  при переходе через точку  $\hat{\sigma}^0$  ( $\sigma^-$  у  $10^8/T$ ) для серии  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$

$X_1$ : 1 - п- $CH_3$  ; 2 - H ; 3 - п-Br ;  
 4 - м-Br ; 5 - п- $COOCH_3$  ; 6 - м- $NO_2$

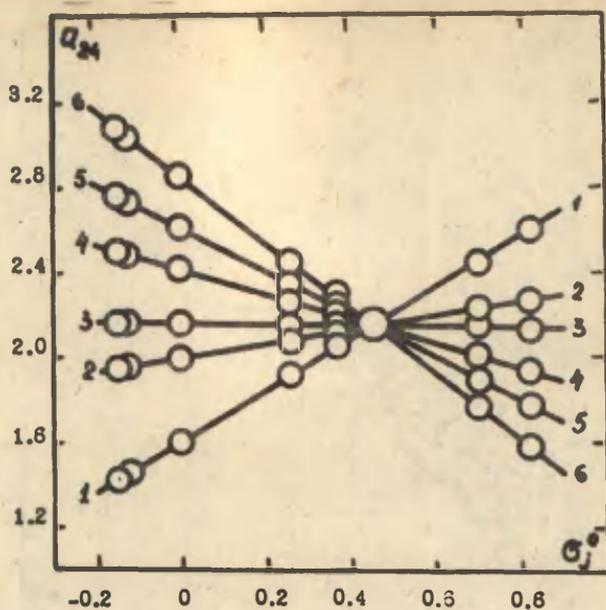


Рис. 6. Обращение зависимости  $a_{24}$  от структуры  $X_{II}$  при переходе через точку  $\hat{\sigma}^0$  ( $\sigma^- \cdot 10^8/T$ ) для различных растворителей

1 - MeOH ; 2 - 80 % MeOH ; 3 - 70 % MeOH ;  
 4 - 50 % MeOH ; 5 - 30 % MeOH ; 6 - H<sub>2</sub>O

Таким образом, становится очевидным, что картина взаимодействия  $n$  параметров (например, трёх) конкретно определена на закреплённом уровне  $n+1$ -го (в нашем случае четвёртого) параметра, на постоянном фоне которого можно количественно оценивать частные случаи взаимного влияния выбранных переменных. Динамичность реакционной системы как раз и определяется тем, что рассматривая различные закреплённые уровни одного лишь параметра мы уже знаем когда и при каких условиях интенсивность взаимодействия рассматриваемых факторов может изменить и свою величину, и своё направление. Иными словами, взаимная обусловленность коэффициентов для частных случаев общей многопараметровой зависимости искривляет путь поисков связи между реакционной способностью всей системы в целом и параметрами чувствительности различных малопараметровых корреляционных уравнений.

#### Литература

1. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Седиванов В.Ф., Дербинин М.Б.: Реакц.способн.орг.соед., 9, 1061(1972)
2. Седиванов В.Ф., Пивоваров С.А., Гидаспов Б.В., "Всесоюзное совещание по проблеме: "Механизмы гетеролитических реакций", 22-25 апреля 1974 г, Краткие тезисы, Ленинград, 1974, стр. 95
3. Пивоваров С.А., Седиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн.орг.соед., 12, 307 (1975)
4. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967
5. Miller, J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959).
6. Пальм В.А., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., 6, 427 (1969).

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЁТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ, СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОЛЬВОЛИЗА В -ПОЛИНИТРОАЛКИЛАРИЛАМИНОВ. III. АНАЛИЗ ДВУХПАРАМЕТРОВЫХ ПЕРЕКРЁСТНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ.

С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.И.Истомин,  
Б.В.ГидасповЛенинградский технологический институт им.Ленсовета,  
Ленинград, 198013

Поступило 30 октября 1975 г.

На примере различных типов двухпараметровых уравнений перекрёстной корреляции продолжено обсуждение экспериментальных результатов исследования кинетики сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_2$  (I) в системе метанол-вода при нескольких температурах.

Показано, что такие уравнения, будучи частными случаями более общей многопараметровой зависимости, обладают характерными признаками явления изопараметричности (ЯИП). Рассмотрены различные формальные зависимости изопараметрических значений (ИПЗ) любого из варьируемых параметров.

В уравнениях подобного типа экспериментально показана возможность обращения знаков параметров чувствительности не только перед членами перекрёстными, но и перед аддитивными членами.

Реальная система, учитывающая взаимное возмущающее влияние температур, свойств среды, а также эффектов заместителей на сольволиз широкой серии в-полонитрооснований Манниха, описывается многопараметровым уравнением перекрёстной корреляции <sup>1,2</sup> типа:

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4) = f_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 +$$

$$+ a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 +$$

$$+ a_{34}x_3x_4 + a_{123}x_1x_2x_3 + a_{124}x_1x_2x_4 + a_{134}x_1x_3x_4 +$$

$$+ a_{234}x_2x_3x_4 + a_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad (1)$$

Полагая закреплёнными на определённых фиксированных уровнях два любых параметра (например,  $x_4$  и  $x_3$ ) из четырёх, взаимодействующих в системе, из уравнения (1) получим:

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4) = [(f_0 + a_4 x_4) + (a_3 + a_{34} x_4) x_3] + \\ + [(a_1 + a_{14} x_4) + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3] x_1 + \\ + [(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3] x_2 + \\ + [(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3] x_1 x_2 \quad (2)$$

Уравнение (2) - есть двухпараметровое уравнение с одним перекрёстным членом:

$$f = c_0 + c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_{12} x_1 x_2, \quad (3)$$

где

$$c_0 = (f_0 + a_4 x_4) + (a_3 + a_{34} x_4) x_3 \\ c_1 = (a_1 + a_{14} x_4) + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3 \\ c_2 = (a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3 \\ c_{12} = (a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3 \quad (4)$$

Очевидно, что все коэффициенты этого уравнения являются линейными функциями отдельно от  $x_3$  и от  $x_4$  (то есть от  $x_4$  при закреплённом  $x_3$  или от  $x_3$  при закреплённом  $x_4$ ), тогда как зависимость коэффициентов уравнения (3) от одновременно варьируемых параметров  $x_3$  и  $x_4$  - есть гиперболический параболоид<sup>3</sup>.

Для уравнения (2) уже характерно явление изопараметричности (ЯИП)<sup>3, 4</sup>. Из уравнения (3) видно, что ИПЗ  $\hat{x}_1$  и  $\hat{x}_2$  будут равны:

$$\hat{x}_1 = -c_2 c_{12}^{-1} \quad \text{и} \quad \hat{x}_2 = -c_1 c_{12}^{-1} \quad (5)$$

или

$$\hat{x}_1 = -\frac{(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3}{(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3} \quad (6)$$

$$\hat{x}_2 = -\frac{(a_1 + a_{14} x_4) + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3}{(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3}$$

Из уравнений (6) видно, что  $\hat{x}_1$  и  $\hat{x}_2$  есть гиперболы относи-

тельно  $x_3$  (при закреплённом  $x_4$ ) или относительно  $x_4$  (при закреплённом  $x_3$ ), причём, при  $x_4 = -a_{123}/a_{1234}$ , то есть, если  $x_4$  случайно попадает в точку  $\hat{x}_4(x_1, x_2, x_3)$  - зависимости  $\hat{x}_1$  и  $x_2$  от  $x_3$  - линейны (точка  $\hat{x}_4(x_1, x_2, x_3)$  - есть критическое для переменной  $x_4$  значение относительно переменных  $x_1, x_2$  и  $x_3$ ). Аналогично, при случайном осуществлении условия  $\hat{x}_3(x_1, x_2, x_4)$ , зависимости  $x_1$  и  $x_2$  от  $x_4$  будут также линейны (см. рисунок 1).

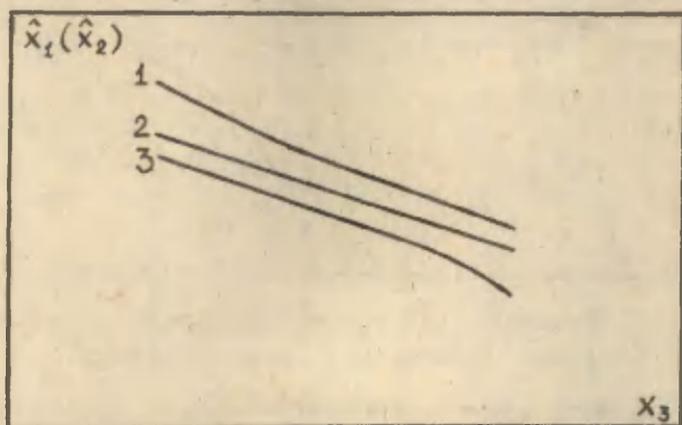


Рис. 1. Изменение формальной зависимости  $\hat{x}_1$  (или  $\hat{x}_2$ ) от  $x_3$  при различных значениях  $x_4$ .

$$1 - x_4 > \hat{x}_4(x_1, x_2, x_3) \text{ или } [x_4 < \hat{x}_4(x_1, x_2, x_3)]$$

$$2 - x_4 = \hat{x}_4(x_1, x_2, x_3)$$

$$3 - x_4 < \hat{x}_4(x_1, x_2, x_3) \text{ или } [x_4 > \hat{x}_4(x_1, x_2, x_3)]$$

Далее, из уравнений (6) видно, что при

$$x_3 = -\frac{a_{12} + a_{124}x_4}{a_{123} + a_{1234}x_4} \quad (7)$$

на гиперболических зависимостях  $\hat{x}_1 = f(x_3)$  и  $\hat{x}_2 = f(x_3)$  будет иметь место разрыв (см. рисунок 2).

Как видно из вышеприведённого формального анализа, с помощью двухпараметровых уравнений перекрёстной корреляции, являющихся частными случаями более общей многопараметровой зависимости (в

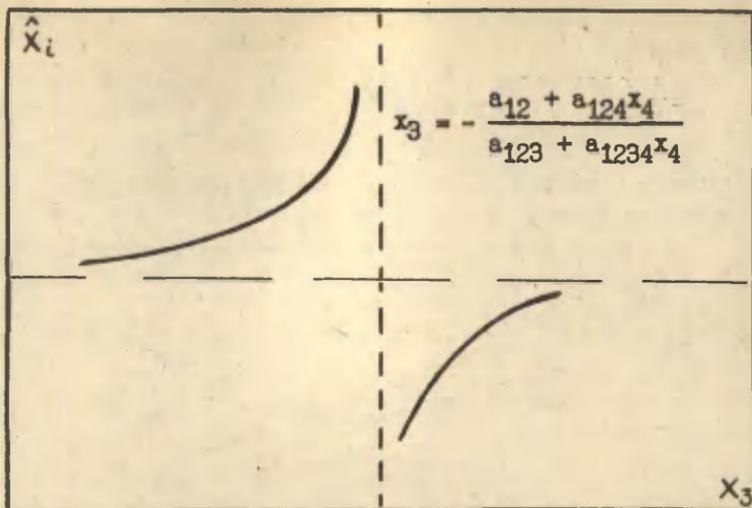


Рис. 2. Формальный вид зависимости критических значений любого коррелируемого параметра от  $x_3$ .

рассматриваемом случае - четырехпараметровой), будет весьма сложно проследить влияние тех или иных взаимодействующих факторов на реакционную способность исследуемой системы.

Действительно, из-за сложных функциональных зависимостей между взаимодействующими параметрами количественная интерпретация экспериментальных данных в рамках традиционного рассмотрения, основанного на использовании величин перекрестных членов, ИПЗ коррелируемых параметров и т.д. для объяснения механизмов различных реакций <sup>5-9</sup>, не всегда оправдана. Более того, в тех случаях, когда взаимодействующие параметры варьируются в достаточно широком экспериментальном интервале, мы просто не в состоянии на основании только лишь одних двухпараметровых перекрестных корреляций установить однозначную количественную связь между варьируемыми параметрами и реакционной способностью системы, поскольку и величины коэффициентов чувствительности в этих уравнениях, и значения самих коррелируемых функций оказываются зависимыми от закрепляемых параметров.

Между тем, исследования многих реакционных серий в последнее время ограничиваются анализом экспериментальных данных при од-

ной температуре в каком-либо единственном растворителе, причём, полученные экспериментальные результаты используются для учёта совместного воздействия нескольких групп переменных заместителей в молекулах различных органических соединений на константы скорости и равновесия с помощью многопараметровых корреляционных соотношений <sup>10 - 16</sup>.

Более того, наличие или отсутствие перекрёстных членов в подобных корреляциях служило основным критерием при обсуждении возможности обнаружения взаимных возмущений между коррелируемыми параметрами. Между тем, именно в этих случаях (при "кажущемся" отсутствии перекрёстного члена) необходима особая осторожность при интерпретации эффектов взаимодействия с точки зрения механизмов реакции. Последнее не может быть предсказано без анализа конкретной природы возмущающего влияния друг на друга различных свойств, изменение которых обусловлено не только внутренними факторами (структура заместителей), но и внешними (растворитель, температура и т.п.) факторами, причём в большом ряде случаев именно внешние факторы оказывают наибольшее возмущение на возможные взаимодействия внутри реакционной системы.

Следовательно, без выяснения таких возмущений со стороны закреплённых параметров (т.е. без комплексного рассмотрения всех возможных в данной реакционной системе взаимных возмущающих влияний) невозможно даже приблизительно использовать параметры чувствительности различного вида двухпараметровых уравнений для количественной интерпретации реакционной способности, так как выводы, полученные в результате такой интерпретации, могут оказаться весьма далёкими от истины. Так, например, отсутствие перекрёстного члена в двухпараметровом уравнении может служить подтверждением не отсутствия взаимного возмущающего влияния между коррелируемыми параметрами вообще, а являться только частным случаем экспериментально обнаруженной аддитивности при случайном попадании величины закреплённого параметра в область КЗ соответствующего типа и, следовательно, при вариации закреплённого параметра мы вправе ожидать появления перекрёстного члена <sup>17</sup>, причём величина и знак перекрёстного члена, как было показано выше, будут определяться соответствующими величинами закреплённых параметров.

По нашему глубокому убеждению попытка ограничения исследования различных реакционных систем лишь рассмотрением взаимного влияния эффектов заместителей без учёта возмущений со стороны температуры или растворителя (а в общем случае — попытка делать широкие обобщения на основе анализа исключительно однопараметровых <sup>18</sup> или двухпараметровых уравнений без учёта возможности возмущающих влияний со стороны любого из закреплённых параметров) не только ограничивает возможности применения многопараметровых линейных регрессий, но и искусственно снижает возможность более полного предсказания поведения реакционной системы в тех или иных условиях (уменьшается предсказательная сила разного типа количественных соотношений). Подобное рассмотрение не даёт представления обо всех возможных в данной системе взаимодействиях, а это, в свою очередь, однозначно приводит к ограниченному пониманию наблюдаемой картины явления и её ошибочной количественной интерпретации.

Формальный анализ показывает, что уже в случае четырёх параметров мы имеем сложную зависимость коэффициентов чувствительности при варьируемых параметрах в двухпараметровых перекрёстных корреляциях от параметров закреплённых. В этой связи хочется ещё раз подчеркнуть, что сила воздействия на систему различных возмущающих параметров не только не одинакова, но и в значительной мере зависит от того, какие параметры в ходе эксперимента воздействуют на реакционную способность систем, причём, от того, какие именно параметры мы будем варьировать, а какие закреплять, — зависит в конечном итоге полнота информации о реакционной системе.

Более того, на основании сравнительного анализа КЗ различных типов, коэффициентов чувствительности в четырёх-, трёх- и двухпараметровых уравнениях перекрёстной корреляции можно считать доказанным, что количественная связь между взаимодействующими факторами в полной мере выявляется только тогда, когда имеется возможность рассмотрения и построения множественных линейных регрессий возможно более высокого порядка. И значения параметров чувствительности в перекрёстных корреляциях, и изменение знаков, и поведение ряда различных КЗ в зависимости от вариации различных сочетаний коррелируемых параметров, — всё

это обусловлено наличием соотношений высшего порядка со своими специфическими особенностями, причём, характер этих особенностей (разрыв гиперболических зависимостей КЗ, их линейность и прочее) может быть установлен только экспериментально, то есть в случае попадания КЗ определённого типа по соответствующему параметру в ЭИВ.

Наглядной иллюстрацией может служить сравнение коэффициентов одного и того же уравнения (см. таблицы 1 и 2). Как видно, различие между этими уравнениями состоит лишь в том, что параметры чувствительности определены при разных температурах. Тем не менее, не проведя такого экспериментального сравнения мы вряд ли сумели бы предположить столь разительное изменение перекрёстного члена не только по величине, но и по знаку, что, в свою очередь, при попытке дать физическую картину указанного взаимодействия, привело бы нас на совершенно противоположные позиции. Действительно, в одном случае по мере изменения донорно-акцепторных свойств заместителей в  $X_1$  при постоянной температуре изменяется величина взаимодействия между растворителем и зарядом уходящей группы, а в другом случае такое же изменение структуры  $X_1$ , но при другой температуре, приводит уже к изменению направления указанного взаимодействия (меняется и величина, и знак перекрёстного члена). И всё это, напомним, в пределах одной реакционной серии при единстве формального механизма взаимодействия.

Таблица 1. Параметры корреляционного уравнения  $1Q K = 1Q K_0 + a_1 \sigma^o + a_3 Y + a_{13} \sigma^o Y$  при  $T = 328^\circ K$

$X_1$	п-СН <sub>3</sub>	Н	п-Вг	м-Вг	п-СООСН <sub>3</sub>	м-НО <sub>2</sub>
- $1Q K_0$	1.176	1.509	1.945	2.246	2.705	2.847
$a_1$	1.734	1.650	1.534	1.458	1.337	1.299
$a_3$	0.515	0.484	0.441	0.412	0.365	0.352
$a_{13}$	-0.700	-0.616	-0.498	-0.421	-0.310	-0.261
изопараметрические постоянные						
$\sigma^o$	0.74	0.79	0.89	0.98	1.18	1.35
$Y$	2.48	2.68	3.08	3.46	4.31	4.98

Таблица 2. Параметры корреляционного уравнения  $1Q K =$   
 $= 1Q K_0 + a_1 \sigma^0 + a_2 Y + a_{13} \sigma^0 Y$  при  $T = 283^\circ K$

$X_1$	п-CH <sub>3</sub>	н	п-Br	м-Br	п-COOCH <sub>3</sub>	м-PO <sub>2</sub>
$- 1Q K_0$	3.254	3.732	4.381	4.827	5.510	5.719
$a_1$	2.588	2.455	2.271	2.148	1.957	1.887
$a_2$	0.579	0.527	0.453	0.403	0.324	0.301
$a_{13}$	-0.454	-0.321	-0.125	-0.011	0.180	0.241
изопараметрические постоянные						
$\hat{\sigma}^0$	1.28	1.64	3.62	36.6	-1.80	-1.25
$\hat{Y}$	5.70	7.65	18.2	195	-10.9	-7.87

С другой стороны, уже анализ трёхпараметрового уравнения (см. 2) показал нам при каком значении закрепляемого параметра наблюдается отсутствие перекрёстного члена (для  $T = 283^\circ K$ ) критическое значение  $\hat{\sigma}^0$  ( $\hat{\sigma}^0 Y$ ) = 0.407). Таким образом, количественное описание указанного взаимодействия оказалось возможным лишь при использовании более общего трёхпараметрового уравнения.

В таблицах 3 и 4 приведены для примера параметры ещё одного двухпараметрового перекрёстного соотношения. В отличие от предыдущего примера, мы поменяли местами один из варьируемых параметров ( $Y$ ) с параметром закреплённым ( $T$ ) с тем, чтобышний раз подчеркнуть насколько важен выбор взаимодействующих параметров.

Нетрудно заметить, что замена более чувствительного параметра ( $Y$ ) на менее чувствительный ( $T$ ) во многом меняет картину влияния заместителей в отходящем анионе (1). Действительно, если взаимодействие  $\sigma^0$  с  $Y$  (т.е. взаимное возмущающее влияние на реакционную способность системы со стороны электронных эффектов заместителей  $X_{II}$  и "ионизирующей силой" растворителя) определяется симбатной зависимостью между реакционной способностью системы и её чувствительностью как к структурным изменениям в  $X_{II}$ , так и к изменению свойств среды, следствием чего является и неизменность направления зависимости (тоже симбатной) между  $1Q K_0$  и  $a_{13}$  (см. табл. 1 и 2),

то при закреплении на различных уровнях температуры меняется знак лишь у фактора чувствительности перед перекрёстным членом.

Таблица 3. Параметры корреляционного уравнения  $10^3 K = 10^3 K_0 + a_1 \sigma^\circ + a_4 10^3/T + a_{14} \sigma^\circ 10^3/T$   
(Растворитель - вода)

$X_1$	п-CH <sub>3</sub>	H	п-Br	м-Br	п-COOCH <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub>
$10^3 K_0$	12.199	13.244	14.670	15.648	17.154	17.609
- $a_1$	11.643	12.223	13.015	13.558	14.394	14.647
- $a_4$	3.790	4.275	4.936	5.389	6.087	6.298
$a_{14}$	3.570	3.831	4.189	4.434	4.811	4.925
изопараметрические постоянные						
$\hat{\sigma}^\circ$	1.06	1.12	1.18	1.22	1.27	1.28
$10^3/T$	<u>3.26</u>	<u>3.19</u>	<u>3.11</u>	<u>3.06</u>	2.99	2.97

Таблица 4. Параметры корреляционного уравнения  $10^3 K = 10^3 K_0 + a_1 \sigma^\circ + a_4 10^3/T + a_{14} \sigma^\circ 10^3/T$   
(Растворитель - метанол)

$X_1$	п-CH <sub>3</sub>	H	п-Br	м-Br	п-COOCH <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub>
$10^3 K_0$	11.708	12.250	12.989	13.496	14.277	14.513
$a_1$	-1.277	-0.811	-0.176	0.260	0.932	1.134
- $a_4$	4.407	4.679	5.050	5.304	5.696	5.815
$a_{14}$	1.229	1.019	0.734	0.538	0.236	0.145
изопараметрические постоянные						
$\hat{\sigma}^\circ$	3.59	4.59	6.89	9.87	24.2	40.2
$10^3/T$	1.04	0.80	0.24	-0.48	-3.95	-7.85

Напротив, при взаимодействии  $\sigma^\circ$  с T (см. табл. 3 и 4) мы видим как с изменением ионизирующей силы растворителя (закрепляемый параметр) картина возмущающего влияния со стороны

обоих варьируемых параметров меняется. Так, при переходе от метанола ( $Y = -1.05$ ) к воде ( $Y = +3.56$ ) симбатная зависимость между реакционной способностью ( $10^3 K_0$ ) системы и её чувствительностью к структурным влияниям в уходящей группе ( $X_{II}$ ) становится антибатной. Более того, в этом случае мы имеем уже изменение знака фактора чувствительности и перед аддитивным (!) членом (см. табл.4), что прежде считалось однозначным подтверждением изменения механизма взаимодействия в системе.

Если мы теперь сравним ИПЗ для приведённых примеров с величинами КЗ, рассчитанными исходя из параметров чувствительности трёхпараметровых уравнений (см. таблицы 5-8), то увидим несомненную связь между этими величинами.

Таблица 5. Величины КЗ коррелируемых параметров, вычисленные по уравнению  $10^3 K = 10^3 K_0 + a_1 \sigma^\circ + a_2 Y + a_4 10^3/T + a_{13} \sigma^\circ Y + a_{14} \sigma^\circ 10^3/T + a_{34} Y 10^3/T + a_{134} \sigma^\circ Y 10^3/T$

Параметр и его ЗИВ	Вид КЗ $X_1$ :	п-СН <sub>3</sub>	н	п-Br	м-Br	п-СООСН <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub>
$\sigma^\circ$	$\hat{\sigma}^\circ(Y)$	0.06	0.09	0.13	0.16	0.19	0.20
-0.15 +	$\hat{\sigma}^\circ(10^3/T)$	2.40	2.76	3.30	3.74	4.53	4.81
+0.82	$\hat{\sigma}^\circ(Y 10^3/T)$	-0.26	-0.14	-0.03	0.02	0.09	0.10
$Y$	$\hat{Y}(\sigma^\circ)$	-1.62	-1.38	-1.11	-0.96	-0.77	-0.72
-1.05 +	$\hat{Y}(10^3/T)$	31.8	52.1	201	-296	-68.1	-56.4
+3.56	$\hat{Y}(\sigma^\circ 10^3/T)$	-3.47	-2.72	-2.03	-1.69	-1.29	-1.19
$10^3/T$	$\hat{10}^3/T(\sigma^\circ)$	2.07	2.06	2.04	2.03	2.00	1.99
+3.05 +	$\hat{10}^3/T(Y)$	-0.79	-2.46	-14.6	25.9	7.34	6.40
+3.53	$\hat{10}^3/T(\sigma^\circ Y)$	4.43	4.06	3.71	3.55	3.35	3.30

Таблица 6. Величины КЗ коррелируемых параметров, вычисленных по уравнению  $1q K = 1q K_0 + a_2 \sigma^- + a_3 Y + a_4 10^3/T + a_{23} \sigma^- Y + a_{24} \sigma^- 10^3/T + a_{34} Y 10^3/T + a_{234} \sigma^- Y 10^3/T$

Параметр и его ЭМВ	Вид КЗ	XII	p-CH <sub>3</sub>	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-Br	m-Cl	m-NO <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub>
$\sigma^-$	$\hat{\sigma}^-(Y)$	-0.70	-0.64	-0.34	1.45	4.78	-5.20	-4.01	
- 0.17 + 0.71	$\hat{\sigma}^-(10^3/T)$	2.69	2.64	2.43	2.04	1.89	1.49	1.36	
	$\hat{\sigma}^-(Y, 10^3/T)$	-0.01	0.04	0.39	2.14	6.39	-3.43	-2.65	
Y	$\hat{Y}(\sigma^-)$	-4.35	-4.62	-6.01	-14.3	-29.4	16.4	10.9	
- 1.05 + 3.56	$\hat{Y}(10^3/T)$	-12.09	3.19	52.1	16.9	12.7	6.65	5.49	
	$\hat{Y}(\sigma^-, 10^3/T)$	-4.97	-5.29	-6.96	-17.7	-43.0	15.4	10.7	
$10^3/T$	$10^3/T(\sigma^-)$	2.04	2.64	2.05	2.06	2.07	2.08	2.09	
+ 3.05 + 3.58	$10^3/T(Y)$	147	-34.2	-2.45	1.74	2.24	2.95	3.09	
	$10^3/T(\sigma^-, Y)$	2.33	2.34	2.37	2.58	3.02	1.95	2.04	

Таблица 7. Величины КЗ коррелируемых параметров, вычисленные по уравнению  $1q K = 1q K_0 + a_1 \sigma^0 + a_2 \sigma^- + a_4 10^3/T + a_{12} \sigma^0 \sigma^- + a_{14} \sigma^0 10^3/T + a_{24} \sigma^- 10^3/T + a_{124} \sigma^0 \sigma^- 10^3/T$

Параметр и его ЭИВ	Вид КЗ	Об. % MeOH в смеси	0	30	50	70	80	100
$\sigma^0$ - 0.15 ÷ +0.82	$\hat{\sigma}^0(\sigma^-)$		1.80	2.51	4.05	90.6	-5.41	-1.16
	$\hat{\sigma}^0(10^3/T)$		1.12	1.32	1.55	1.98	2.37	4.59
	$\hat{\sigma}^0(\sigma^-, 10^3/T)$		1.85	2.80	4.22	80.6	-5.85	-1.30
$\sigma^-$ - 0.17 ÷ + 0.71	$\hat{\sigma}^-(\sigma^0)$		-3.58	-4.50	-6.52	-120	5.85	0.30
	$\hat{\sigma}^-(10^3/T)$		-1.50	-1.67	-1.83	-2.08	-2.27	-2.92
	$\hat{\sigma}^-(\sigma^0, 10^3/T)$		-2.49	-3.27	-4.98	-91.8	5.62	0.83
$10^3/T$ + 3.05 ÷ + 3.53	$10^3/T(\sigma^0)$		3.19	3.05	2.89	2.61	2.33	0.80
	$10^3/T(\sigma^-)$		2.16	2.14	2.12	2.09	2.07	1.99
	$10^3/T(\sigma^0 \sigma^-)$		2.22	2.22	2.21	2.20	2.24	2.22

Таблица 8. Величины КЗ коррелируемых параметров, вычисленные по уравнению  $1Q K = 1Q K_0 + a_1 \sigma^0 + a_2 \sigma^- + a_3 Y + a_{12} \sigma^0 \sigma^- + a_{13} \sigma^0 Y + a_{23} \sigma^- Y + a_{123} \sigma^0 \sigma^- Y$

Параметр и его ЭИВ	Вид КЗ	T, °K	283	288	298	308	328
$\sigma^0$ -0.15 + +0.82	$\hat{\sigma}^0(\sigma^-)$		-3.57	-3.59	-3.64	-3.69	-3.80
	$\hat{\sigma}^0(Y)$		1.64	1.45	1.19	1.01	0.79
	$\hat{\sigma}^0(\sigma^-, Y)$		0.40	0.40	0.39	0.39	0.37
$\sigma^-$ -0.17 + +0.71	$\hat{\sigma}^-(\sigma^0)$		3.13	3.15	3.19	3.23	3.34
	$\hat{\sigma}^-(Y)$		1.67	1.74	1.91	2.19	2.62
	$\hat{\sigma}^-(\sigma^0, Y)$		0.41	0.48	0.63	0.80	1.24
Y -1.05 + +3.56	$\hat{Y}(\sigma^0)$		7.64	6.57	5.03	3.99	2.68
	$\hat{Y}(\sigma^-)$		-8.89	-8.97	-9.23	-9.49	-10.2
	$\hat{Y}(\sigma^0, \sigma^-)$		0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Более того, КЗ различных типов (см. табл. 5 - 8) совершенно определённо ориентируют нас в возможных эффектах при участии во взаимодействии лишь двух параметров, что экспериментально подтверждает правильность формальных выводов, приведённых в начале статьи.

На рисунке 3. представлены гиперболы, отражающие изменение ИПЗ  $\hat{Y}$  в зависимости от закрепляемого параметра ( $\sigma^-$ ). Пунктиром отмечены границы разрыва гиперболических зависимостей <sup>\*)</sup>. Очевидное спрямление этих гипербол с увеличением температуры приводит к тому, что для T = 328°K, например, мы уже просто не сможем экспериментально установить место разрыва, а ведь именно в этой точке реакционная способность системы

<sup>\*)</sup> Величины КЗ  $\hat{\sigma}^-(\sigma^0, Y)$ , определяющие местоположение точки разрыва, для всех температур приведены в таблице 8. Подчёркнутые КЗ находятся в границе ЭИВ и могут быть обнаружены в опыте.

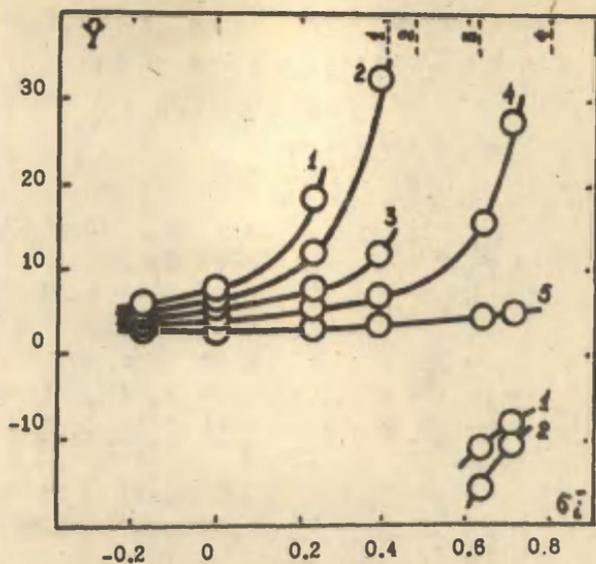


Рис. 3. Изменение зависимости  $\hat{Y} = f(\bar{\sigma}_i)$  при различных температурах

1 - 283°K ; 2 - 288°K ; 3 - 298°K ;

4 - 308°K ; 5 - 328°K

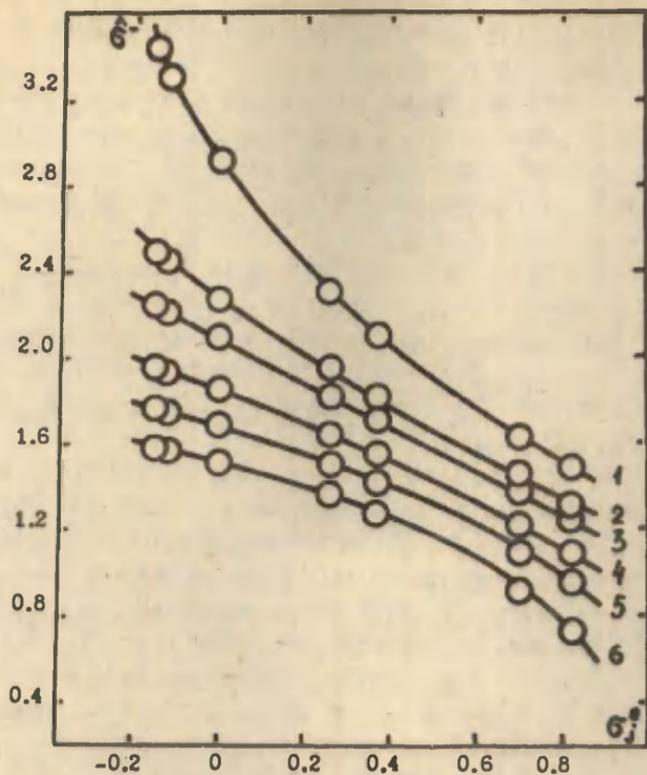


Рис. 4. Изменение зависимости  $\hat{\sigma}^- = f(\sigma^0)$  при различных составах бинарных смесей MeOH - H<sub>2</sub>O

1 - MeOH ; 2 - 80 % MeOH ; 3 - 70 % MeOH

4 - 50 % MeOH ; 5 - 30 % MeOH ; 6 - H<sub>2</sub>O

не зависит от совместного влияния  $\sigma^0$  и  $U$ , именно в этой точке происходит переход от симбатности к антибатности в координатах реакционная способность — чувствительность. Следовательно, ограничившись только этим одним значением закрепляемого параметра (температуры), например, в результате случайно запланированного эксперимента, мы можем совершенно исказить физическую картину взаимодействия при столь однобокой интерпретации полученных данных.

На рисунке 4 представлен другой случай трансформации гиперболической зависимости, аналогичный приведённому на рис. 1. И здесь ИПЗ для коррелируемого параметра предопределено наличием КЗ в уравнении более высокого порядка (сравни данные таблицы 6 и величину КЗ соответствующего типа для трёх- и четырёхпараметрового уравнения <sup>1, 2</sup>).

Таким образом, можно сказать, что связь между критическими и изопараметрическими значениями для различных типов уравнений (4-х, 3-х, 2-х параметровых) у каждого взаимодействующего параметра есть свойство сугубо индивидуальное. Чем менее чувствителен параметр к возмущающему воздействию со стороны остальных реакционных параметров, тем более простой тип КЗ будет соответствовать ему в экспериментальном интервале варьирования, да и то только в случае наиболее простых (двухпараметровых) уравнений. И наоборот, для более чувствительных параметров все типы КЗ экспериментально достигимы, начиная с четырёхпараметрового уравнения (сравни величины КЗ для четырёхпараметрового уравнения <sup>1</sup>, трёхпараметрового <sup>2</sup> и двухпараметровых (в табл. 1 - 11)).

Более того, теперь уже можно считать установленным (на основании проведённого анализа КЗ многопараметровых уравнений <sup>1, 2, 3</sup>), что в том случае, когда для описания поведения реакционной системы используется максимально возможное количество взаимодействующих параметров, в двухпараметровом перекрёстном уравнении будет меняться знак не только перед перекрёстным членом, как это было показано нами ранее <sup>3</sup>, но и перед членами аддитивными, что на первый взгляд кажется совершенно неожиданным.

Таблица 9. Параметры корреляционного уравнения  $1q K = 1q K_0 + a_1 \sigma^0 + a_2 \sigma^- + a_{12} \sigma^0 \sigma^-$  при  $T = 328^{\circ}K$

Об. % MeOH в смеси	$1q K_0$	$a_1$	$-a_2$	$a_{12}$	$\hat{\sigma}^0$	$\hat{\sigma}^-$
0	0.210	-0.543	2.539	1.281	1.98	0.43
30	-0.219	0.007	2.375	0.838	2.82	-0.01
50	-0.567	0.448	2.244	0.480	4.68	-0.93
70	-1.007	1.009	2.075	0.026	79.8	-38.8
80	-1.300	1.385	1.964	-0.277	-7.09	5.00
100	-2.015	2.296	1.691	-1.016	-1.66	2.26

Таблица 10. Параметры корреляционного уравнения  $1q K = 1q K_0 + a_2 \sigma^- + a_4 10^8/T + a_{24} \sigma^- 10^8/T$   
(Растворитель - вода)

$X_{II}$	$1q K_0$	$a_2$	$-a_4$	$-a_{24}$	$\hat{\sigma}^-$	$10^8/T$
п-CH <sub>3</sub>	15.078	6.659	4.849	3.080	-1.57	2.16
п-OCH <sub>3</sub>	14.711	6.557	4.734	3.034	-1.56	2.16
H	13.224	6.147	4.275	2.849	-1.50	2.16
п-Br	10.066	5.260	3.388	2.449	-1.38	2.15
м-Cl	8.721	4.884	2.858	2.280	-1.25	2.14
м-NO <sub>2</sub>	4.688	3.758	1.593	1.772	-0.90	2.12
п-NO <sub>2</sub>	3.221	3.348	1.133	1.587	-0.71	2.11

Таблица 11. (Растворитель - метанол)

п-CH <sub>3</sub>	12.372	2.776	4.832	1.415	-3.41	1.96
п-OCH <sub>3</sub>	12.347	2.858	4.801	1.452	-3.31	1.97
H	12.250	3.187	4.679	1.600	-2.92	1.99
п-Br	12.039	3.899	4.414	1.921	-2.30	2.03
м-Cl	11.950	4.201	4.302	2.056	-2.09	2.04
м-NO <sub>2</sub>	11.682	5.105	3.965	2.463	-1.61	2.07
п-NO <sub>2</sub>	11.585	5.434	3.843	2.610	-1.47	2.08

Если теперь обратиться непосредственно к коэффициентам чувствительности в двухпараметровых уравнениях, то можно заметить, что не во всех случаях поведение их однозначно говорит о взаимном влиянии взаимодействующих параметров в системе. Так, например, если влияние структурных параметров, судя по знаку и величине параметров чувствительности (см. табл. 9), направлено в противоположные стороны при любой температуре по мере изменения ионизирующей силы растворителя, что в конечном итоге влечет изменение знака у перекрестного члена в соответствующем уравнении, то для случаев взаимодействия других реакционных параметров не только не меняется знак у перекрестного члена, но и само изменение коэффициентов в уравнении происходит довольно своеобразно. Действительно, в том случае, когда взаимодействием таких "нечувствительных" параметров как  $T$  и  $\sigma^-$  управляют растворитель или  $\sigma^0$ , меняется не знак коэффициентов, а направление их изменения, причём, если у такого параметра как температура в этом случае прослеживается только тенденция к изменению направления (то есть по мере введения электроноакцепторных заместителей  $X_{II}$  с изменением ионизирующей силы растворителя чувствительность реакционной системы к возмущениям, оказываемым температурой растёт, но величина этой разности в чувствительности для различных заместителей при переходе от воды к метанолу падает; сравни изменение  $10 K_0$  и  $a_4$  в таблицах 10 и 11), то в случае  $\sigma^-$  мы отчётливо можем видеть, как симбатное изменение чувствительности системы к воздействию  $\sigma^-$  и её (системы) реакционной способности уменьшается по мере увеличения в составе смеси метанола (ионизирующая сила растворителя понижается) и в чистом метаноле наблюдается ярко выраженное антибатное изменение (сравни изменение  $10 K_0$  и  $a_2$  в таблицах 10 и 11).

В этой связи хочется ещё раз подчеркнуть, что сила воздействия на систему различных возмущающих факторов не одинакова, причём количественную связь между взаимодействующими параметрами и параметрами закреплёнными можно обнаружить только при рассмотрении по возможности более сложных перекрестных корреляций. Такой комплексный анализ позволяет не только объяснить наблюдаемые в эксперименте эффекты (например, подтвердить на-

личие в исследуемой реакционной системе изопараметрических соотношений и количественно отобразить инверсию влияния заместителей и растворителя на реакционную способность при переходе через ИПЗ (см. табл. 7 и 8), но и предоставляет возможность предсказания не обнаруженных явлений. В частности, в таблице 7 приведены величины КЗ  $\sigma^{\circ}(10^3/T)$ , которые позволяют надеяться на успех при попытках обнаружить инверсию влияния температуры (1) на реакционную способность. Действительно, введение нескольких электроноакцепторных групп в структурный фрагмент уходящей группы оценивается суммарной величиной  $\sigma^{\circ} = 1.40$  (для двух  $-\text{NO}_2$  групп, например), тогда как для перехода через ИПЗ по температуре в воде достаточно  $\sigma^{\circ} = 1.12$  (см. табл. 7) и, следовательно, в результате такого эксперимента мы можем ожидать существование отрицательной энергии активации (1?) для реакций в растворах.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 307 (1975)
2. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 329 (1975)
3. Истомина Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомина С.Н., Реакц. способн. орг. соед., 12, 289 (1975)
4. Пальм В.А., Истомина Б.И., Реакц. способн. орг. соед., 6(2), 427 (1969)
5. Тицкий Г.Д., Шпанько И.В., Литвиненко Л.М., Шулике В.М., Реакц. способн. орг. соед., 8(1), 39 (1971)
6. Exner O., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 1044 (1960)
7. Ritche C., Saltiel J., Lewis E., J. Am. Chem. Soc., 83, 4601 (1961)
8. Cordes E., Jencks W., J. Am. Chem. Soc., 84, 4319 (1962)
9. Тимотхеус Х.Р., Тальвик А.И., Реакц. способн. орг. соед., 3, 174 (1966)

10. Rogne O., J. Chem. Soc.,(B), 1971, 1855
11. Bogne O., J. Chem. Soc.(Ferkin Trans. II), 1972, 489
12. Clotman D., Muller J., Zeegers-Huyskens T., Bull. Soc. Chim. Belg., 79, 689 (1970)
13. Khan S., Kirby A., J. Chem. Soc., (B), 1971, 498
14. Bordwell F., Boyle W., J. Am. Chem. Soc., 93, 511 (1971)
15. Kresse G., Sainter H., Fire J., Kosbahn W., Tetrahedron, 27, 1941 (1971)
16. Шпанько И.В., Тицкий Г.Д., Литвиненко Л.М., Еремеев М.А., Реакц. способн. орг. соед., 10(1), 187 (1973)
17. Селиванов В.Ф., Пивоваров С.А., Гидаспов Б.З., "Всесоюзное совещание по проблеме: "Механизмы гетеролитических реакций", 22 - 25 апреля 1974 г., Краткие тезисы, Ленинград, 1974, стр. 95
18. Тимофеева Л.А., Караван В.С., в сб. "Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений", ЛГУ, Ленинград, 1972, стр. 42

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЁТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ, СРЕДЫ И  
ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОЛЬВОЛИЗА  $\beta$ -ПОЛИ-  
НИТРОАЛКИЛАМИНОВ. 1У. АНАЛИЗ ОДНОПАРАМЕТРО-  
ВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ.

С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.И.Истомин, Б.В.Гидаспов

Ленинградский технологический институт им.Ленсвета,  
Ленинград, 198013

Поступило 30 октября 1975 г.

В результате исследования кинетики сольволиза се-  
ди  $\beta$ -полититрооснований Манниха в системе метанол-  
вода при различных температурах установлена отличная  
подчиняемость экспериментальных данных однопараметро-  
вым линейным регрессиям. Показано, что полученные ура-  
внения есть частные случаи более общей многопараметро-  
вой перекрёстной корреляции.

Рассмотрены случаи различных формальных зависимо-  
стей, определяющих поведение факторов чувствительности  
в однопараметровых уравнениях в результате варьирова-  
ния взаимодействующих в системе параметров.

Показана невозможность строгой количественной оцен-  
ки всех эффектов реакционной системы даже при помощи  
совокупности однопараметровых уравнений.

В предыдущих сообщениях <sup>1-5</sup> было показано, что скорость ре-  
акции сольволиза полинитрооснований Манниха существенно зависит  
от всех входящих в систему взаимодействующих параметров.

Количественно наблюдаемое явление описывается <sup>1</sup> многопара-  
метровой линейной регрессией со всеми перекрёстными членами:

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4) = f_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 +$$

$$+ a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4 +$$

$$+ a_{123}x_1x_2x_3 + a_{124}x_1x_2x_4 + a_{134}x_1x_3x_4 + a_{234}x_2x_3x_4 +$$

$$+ a_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad (1)$$

Из уравнения (1) нетрудно получить однопараметровое уравнение, то есть зависящее, например, от  $x_1$  при закреплённых значениях  $x_4$ ,  $x_3$  и  $x_2$ .

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4) = \left\{ [a_0 + a_4 x_4] + (a_3 + a_{34} x_4) x_3 \right\} + \\ + \left\{ [a_2 + a_{24} x_4] + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3 \right\} x_2 + \\ + \left\{ [a_1 + a_{14} x_4] + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3 \right\} + \\ + \left\{ [a_{12} + a_{124} x_4] + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3 \right\} x_2 \quad (2)$$

или, что тоже самое

$$f = d_0 + d_1 x_1 \quad (3)$$

где

$$d_0 = [a_0 + a_4 x_4] + (a_3 + a_{34} x_4) x_3 + [a_2 + a_{24} x_4] + \\ + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3 x_2 \quad (4)$$

$$d_1 = [a_1 + a_{14} x_4] + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3 + [a_{12} + a_{124} x_4] + \\ + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3 x_2 \quad (5)$$

Из уравнения (3) видно, что  $d_0$  и  $d_1$  — есть линейные зависимости от  $x_4$  (при закреплённых  $x_3$  и  $x_2$ ), от  $x_3$  (при закреплённых  $x_4$  и  $x_2$ ), от  $x_2$  (при закреплённых  $x_4$  и  $x_3$ ). Зависимость  $d_0$  и  $d_1$  от двух переменных при закреплённом значении третьей — гиперболический параболоид<sup>4</sup>. Зависимость  $d_0$  и  $d_1$  от  $x_4$ ,  $x_3$  и  $x_2$ , варьируемых одновременно — поверхность более высокого порядка.

Следовательно, рассматривая однопараметровые зависимости без учёта влияния всех возмущающих факторов, воздействующих на систему, мы никогда не получим возможности количественно строго описать исследуемую систему, объяснить в рамках той или иной теории возможное изменение знаков зависимостей, их более положительное или более отрицательное значение и уж ни в какой мере не сможем интерпретировать полученные результаты для объяснения реакционной способности системы или использовать их при обсуждении механизмов взаимодействий.

Действительно, из уравнения (5) следует, что при

$$\hat{x}_2 = \hat{x}_2 = - \frac{(a_1 + a_{14}x_4) + (a_{13} + a_{134}x_4)x_3}{(a_{12} + a_{124}x_4) + (a_{123} + a_{1234}x_4)x_3}, \quad (6)$$

$d_1 \approx 0$ . При  $x_2 > \hat{x}_2$  и  $x_2 < \hat{x}_2$  знаки  $d_1$  различны. Численная подстановка коэффициентов  $a_1, a_{1j}, a_{1j1}$  и  $a_{1234}$  в уравнение (5) даёт формулу, которая будет полностью описывать поведение  $d_1$  в зависимости от  $x_4, x_3, x_2$ .

Аналогичные рассуждения справедливы и для  $d_0$ . Выражение для  $d_0$  (то  $K_0$ ) в изопараметрической точке, т.е. при  $x_2 = \hat{x}_2$ , следующее:

$$d_0 = \left[ (a_0 + a_4x_4) + (a_3 + a_{34}x_4)x_3 \right] - \frac{(a_2 + a_{24}x_4) + (a_{23} + a_{234}x_4)x_3}{(a_{12} + a_{124}x_4) + (a_{123} + a_{1234}x_4)x_3} \quad (7)$$

Таким образом, очевидна сложность выражений для описания реакционной способности системы ( $d_0$ ) и её чувствительности ( $d_1$ ) к изменениям большего или меньшего числа реагирующих параметров. Тем не менее, координатами "реакционная способность - чувствительность" ( $1Q K_0 - \rho$ ) продолжают пользоваться во всё большей степени для количественного описания различных эффектов в реакционной системе, каким бы малым количеством однопараметровых уравнений не располагали исследователи. Причём, полученные результаты абсолютизируются настолько, что незначительное изменение величин  $\rho$  в уравнениях Гаммета-Тафта, Гринвальда-Уинштейна и пр.; симбатное или антибатное изменение зависимости "реакционная способность - чувствительность" служит поводом для отнесения к тому или иному механизму взаимодействия.

А ведь дело обстоит значительно сложнее. Рассмотрим с чисто формальной точки зрения столь популярную зависимость  $1Q K_0 - \rho$ , то есть в нашем случае для системы, включающей четыре взаимодействующих реакционных фактора, попробуем определить зависимость между реакционной способностью системы ( $1Q K_0$ ) и её чувствительностью ( $\rho$ ) к одному из варьируемых параметров (например,  $x_2$ ) при закреплённых значениях двух других параметров (например,  $x_4$  и  $x_3$ ) с тем, чтобы проследить

возможные изменения этой зависимости при вариации тех или иных параметров. Из уравнения (4) определим  $x_2$ .

$$x_2 = \frac{d_0 - (a_0 + a_4 x_4) + (a_3 + a_{34} x_4) x_3}{(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3} \quad (8)$$

Подставим этот результат в (5). Тогда для  $d_1$  получим выражение:

$$d_1 = \left\{ [(a_1 + a_{14} x_4) + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3] + \frac{[(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3]}{[(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3]} \right\} d_0 - \frac{[(a_0 + a_4 x_4) + (a_3 + a_{34} x_4) x_3] [(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3]}{(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3}$$

или

$$d_1 = \left\{ [(a_1 + a_{14} x_4) + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3] - \frac{[(a_0 + a_4 x_4) + (a_3 + a_{34} x_4) x_3] [(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3]}{(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3} \right\} + \frac{[(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3]}{[(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3]} d_0 \quad (9)$$

То есть находим, что  $d_1$  и  $d_0$  линейно взаимосвязаны уравнением

$$d_1 = A + B d_0, \quad \text{где} \quad (10)$$

$$A = \left[ (a_1 + a_{14} x_4) + (a_{13} + a_{134} x_4) x_3 \right] - \frac{[(a_0 + a_4 x_4) + (a_3 + a_{34} x_4) x_3] [(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3]}{(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3};$$

$$B = \frac{(a_{12} + a_{124} x_4) + (a_{123} + a_{1234} x_4) x_3}{(a_2 + a_{24} x_4) + (a_{23} + a_{234} x_4) x_3}$$

Таблица 1. Корреляционные параметры уравнения

$\lg K = \lg K_0 + a_2 \sigma^-$  для сольволиза

$X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  при  $T = 298^\circ K$

$X_{II}$	Об. % MeOH в смеси	0	30	50	70	80	100
п-CH <sub>3</sub>	-lg K <sub>0</sub>	1.196	1.707	2.120	2.642	2.993	3.842
	- a <sub>2</sub>	3.677	3.348	3.082	2.746	2.521	1.974
п-OCH <sub>3</sub>	-lg K <sub>0</sub>	1.176	1.676	2.080	2.591	2.933	3.764
	- a <sub>2</sub>	3.625	3.314	3.063	2.745	2.532	2.016
H	-lg K <sub>0</sub>	1.100	1.554	1.921	2.385	2.696	3.451
	- a <sub>2</sub>	3.414	3.177	2.984	2.741	2.578	2.184
п-Br	-lg K <sub>0</sub>	0.936	1.290	1.577	1.940	2.183	2.773
	- a <sub>2</sub>	2.958	2.879	2.814	2.732	2.678	2.546
м-Cl	-lg K <sub>0</sub>	0.866	1.179	1.432	1.751	1.966	2.486
	- a <sub>2</sub>	2.765	2.752	2.742	2.729	2.720	2.699
м-NO <sub>2</sub>	-lg K <sub>0</sub>	0.652	0.844	0.995	1.186	1.314	1.625
	- a <sub>2</sub>	2.187	2.374	2.526	2.718	2.846	3.159
п-NO <sub>2</sub>	-lg K <sub>0</sub>	0.581	0.722	0.836	0.980	1.077	1.311
	- a <sub>2</sub>	1.976	2.237	2.447	2.714	2.892	3.327

- Примечание: 1. Во всех реакционных сериях коэффициент корреляции  $0.9978 > r < 0.9999$
2. Стандартная ошибка корреляции для всех серий находится в пределах  $0.015 > S < 0.034$
3. Числа точек, использованных при обработке данных методом наименьших квадратов, равны везде 6

Таблица 2. Корреляционные параметры уравнения  
 $\lg K = \lg K_0 + a_4 10^3/T$  для сольволиза  
 $X_1 C_6H_4 NHCH_2C(NO_2)_2 C_6H_4 X_{II}$  в воде

$X_{II}$	$X_1$	п-CH <sub>3</sub>	H	п-Br	м-Br	п-COOCH <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub>
п-CH <sub>3</sub>	$1Q K_0$	13.946	15.078	16.623	17.681	19.313	19.806
	- $a_4$	4.326	4.849	5.564	6.054	6.808	7.036
п-OCH <sub>3</sub>	$1Q K_0$	13.596	14.711	16.232	17.275	18.881	19.366
	- $a_4$	4.219	4.734	5.438	5.921	6.664	6.889
H	$1Q K_0$	12.199	13.244	14.670	15.648	17.154	17.609
	- $a_4$	3.790	4.275	4.936	5.389	6.087	6.298
п-Br	$1Q K_0$	9.172	10.066	11.286	12.123	13.411	13.800
	- $a_4$	2.862	3.278	3.847	4.236	4.836	5.017
м-Cl	$1Q K_0$	7.891	8.721	9.855	10.631	11.828	12.189
	- $a_4$	2.469	2.857	3.386	3.748	4.307	4.476
м-NO <sub>2</sub>	$1Q K_0$	4.049	4.688	5.560	6.157	7.078	7.386
	- $a_4$	1.291	1.593	2.104	2.285	2.719	2.850
п-NO <sub>2</sub>	$1Q K_0$	2.652	3.221	3.998	4.530	5.350	5.598
	- $a_4$	0.863	1.133	1.501	1.753	2.142	2.259

- Примечание: 1. Во всех реакционных сериях коэффициент корреляции  $0.9973 > r < 0.9999$
2. Стандартная ошибка корреляции для всех серий находится в пределах  $0.021 > S < 0.043$
3. Числа точек, использованных для обработки результатов методом наименьших квадратов, равно пяти, кроме соединений (п-CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(п-NO<sub>2</sub>) и (м-NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(п-CH<sub>3</sub>), где для расчётов использовалось четыре значения температуры

Таблица 3. Корреляционные параметры уравнения

$$1Q K = 1Q K_0 + a_3 Y \text{ для сольволиза}$$

$$X_1 C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II} \quad (X_{II} = p-NO_2)$$

T, °K	$X_1$	p-CH <sub>3</sub>	H	p-Br	M-Br	p-COOCCH <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub>
283	$1Q K_0$	1.145	1.720	2.516	3.062	3.908	4.165
	$a_3$	0.205	0.264	0.339	0.391	0.474	0.500
288	$-1Q K_0$	0.961	1.521	2.285	2.809	3.617	3.860
	$a_3$	0.173	0.227	0.301	0.352	0.430	0.453
298	$\geq 1Q K_0$	0.632	1.145	1.845	2.325	3.065	3.288
	$a_3$	0.111	0.159	0.226	0.273	0.345	0.366
308	$-1Q K_0$	0.325	0.794	1.434	1.873	2.549	2.753
	$a_3$	0.049	0.094	0.157	0.199	0.265	0.285
328	$-1Q K_0$	-0.223	0.156	0.685	1.049	1.611	1.782
	$a_3$	-0.061	-0.021	0.029	0.068	0.121	0.138

- Примечание: 1. Во всех реакционных сериях коэффициент корреляции  $0.9980 \gg r \leq 0.9999$
2. Стандартная ошибка корреляции для всех серий находится в пределах  $0.013 \gg S \leq 0.032$
3. Числа точек, использованных для обработки результатов методом наименьших квадратов, равно шести

Таблица 4. Корреляционные параметры уравнения

$$10^3 K = 10^3 K_0 + a_1 \sigma^\circ \quad \text{для сольволиза}$$

$$X_1 C_6 H_4 NHCH_2 C(NO_2)_2 C_6 H_4 X_{II} \quad \text{в воде}$$

$X_1$		283	288	298	308	328	$T, ^\circ K$
п-CH <sub>3</sub>	$-10^3 K_0$	1.193	0.961	0.520	0.107	-0.644	
	$a_1$	0.972	0.751	0.336	-0.054	-0.759	
H	$-10^3 K_0$	1.882	1.596	1.100	0.635	-0.211	
	$a_1$	1.314	1.080	0.634	0.216	-0.544	
п-Br	$-10^3 K_0$	2.772	2.467	1.893	1.355	0.379	
	$a_1$	1.787	1.528	1.041	0.584	-0.244	
м-Br	$-10^3 K_0$	3.394	3.063	2.435	1.849	0.782	
	$a_1$	2.110	1.836	1.320	0.836	-0.040	
п-COOCH <sub>3</sub>	$-10^3 K_0$	4.355	3.981	3.279	2.609	1.404	
	$a_1$	2.606	2.309	1.749	1.225	0.273	
м-NO <sub>2</sub>	$-10^3 K_0$	4.645	4.258	3.525	2.839	1.592	
	$a_1$	2.755	2.453	1.879	1.342	0.368	

- Примечание: 1. Во всех реакционных сериях коэффициент корреляции равен  $0.9975 > r \leq 0.9999$
2. Стандартная ошибка корреляции для всех серий находится в пределах  $0.017 > s \leq 0.038$
3. Числа точек, использованных для обработки результатов методом наименьших квадратов, равно семи

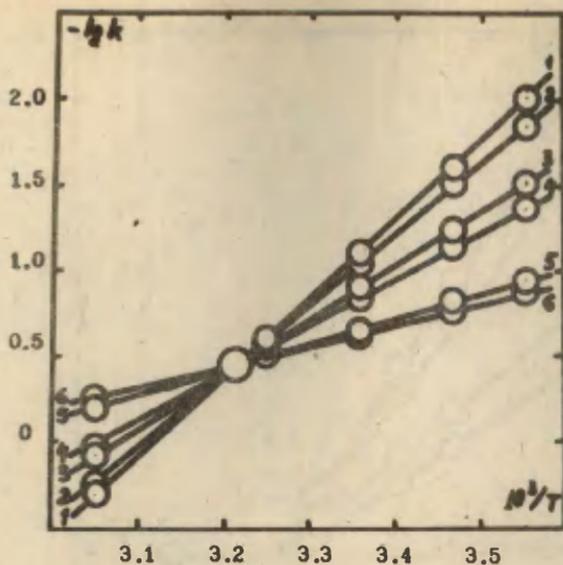


Рис. 1. Обращение зависимости  $\lg K = f(10^3/T)$  при переходе через ИПЗ для сольволиза  $X_{II}C_6H_4C(NO_2)_2CH_2NHC_6H_5$  в воде

$X_{II}$  : 1 - p-CH<sub>3</sub> ; 2 - H ; 3 - p-Br ; 4 - m-Cl ;

5 - m-NO<sub>2</sub> ; 6 - p-NO<sub>2</sub>

$10^3/T = 3.190$  ( $\beta = 313.5^\circ K$ )

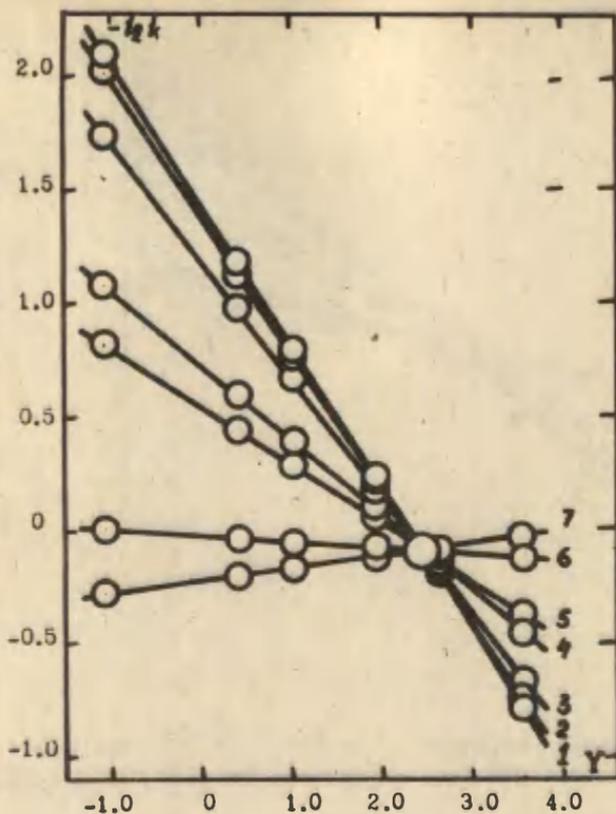


Рис. 2. Обращение зависимости  $\lg K = f(Y)$  при переходе через ИПЗ для сольволиза  $X_{II}C_6H_4C(NO_2)_2CH_2NHC_6H_4(p-CH_3)$  при  $T = 328^\circ K$

$X_{II}$  : 1 -  $p-CH_3$  ; 2 - H ; 3 -  $p-Br$  ;  
 4 -  $m-Cl$  ; 5 -  $m-NO_2$  ; 6 -  $p-NO_2$

$\Delta Y (\sigma^\circ) = 2.477$

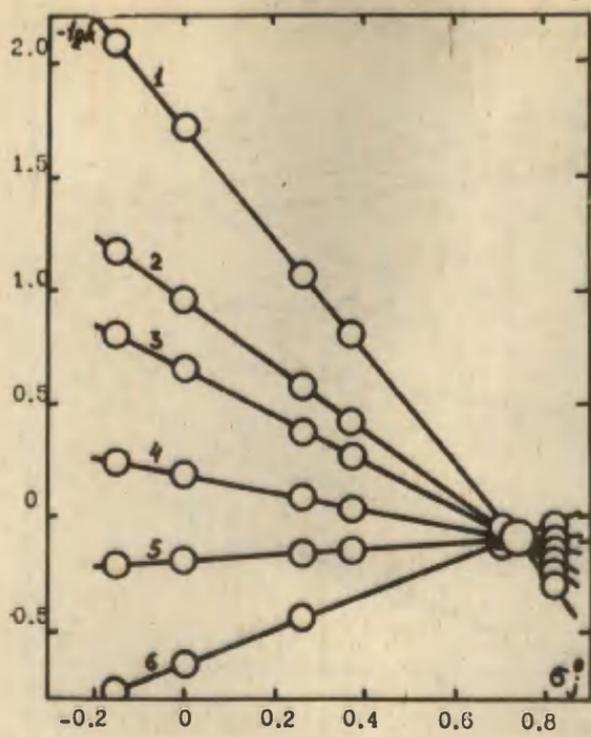


Рис. 3. Обращение зависимости  $\lg K = f(\delta^\circ)$  при переходе через ИПЗ для сольволиза  $X_{II}C_6H_4C(NO_2)_2CH_2NHC_8H_4(p-CH_3)$  при  $T = 328^\circ K$

- I - MeOH ; 2 - 80 % MeOH ; 3 - 70 % MeOH ;
- 4 - 50 % MeOH ; 5 - 30 % MeOH ; 6 - H<sub>2</sub>O

$$\delta^\circ(\gamma) = 0.736$$

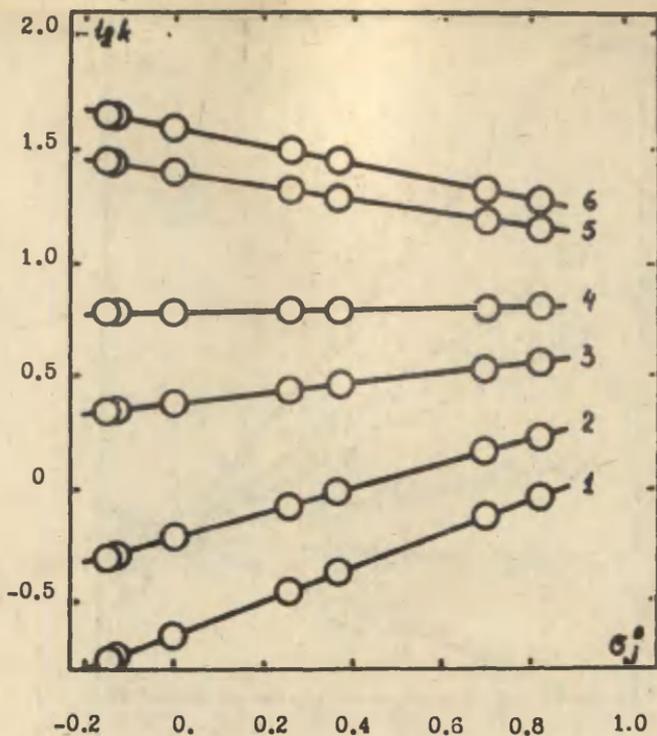


Рис. 4. Обращение зависимости логарифмов констант скорости сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  в воде при  $T=328^\circ K$

$X_1$  : 1 - п- $CH_3$  ; 2 - H ; 3 - п-Br ;

4 - м-Br ; 5 - п- $COOCH_3$  ; 6 - м- $NO_2$

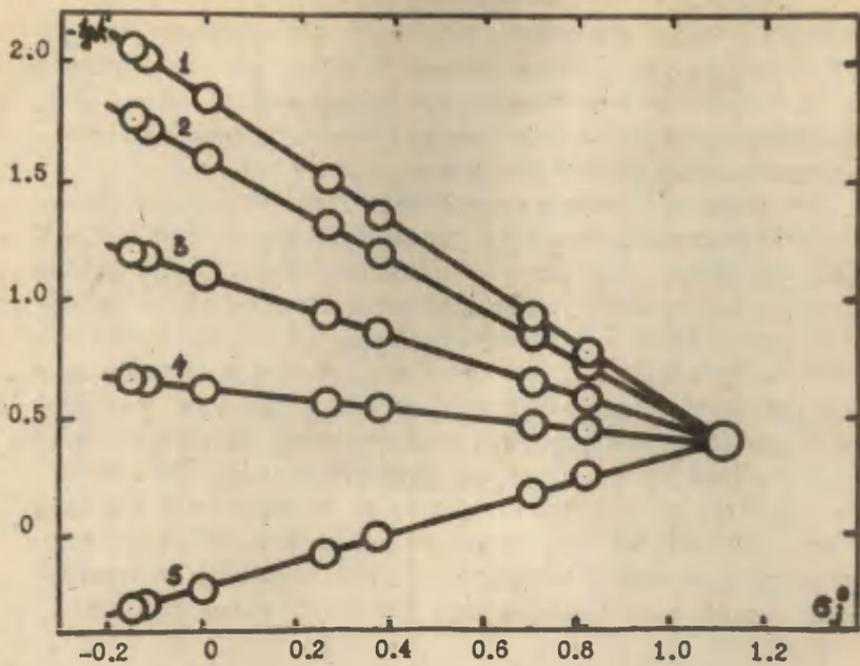


Рис. 5. Обращение зависимости  $\lg K = f(\sigma^0)$  для сольволиза  $C_6H_5N(CH_2C(NO_2)_2)C_6H_4X$  в воде для различных температур

1 - 263°K ; 2 - 288°K ; 3 - 298°K ;

4 - 308°K ; 5 - 328°K

$$\hat{\sigma}^0(10^8/T) = + 1.12$$

Отсюда видно, что для системы, включающей всего четыре взаимодействующих параметра, линейность в координатах  $1q K_0 - \rho$  представляет собой настолько сложную даже для качественной интерпретации зависимость, что определить физическое содержание последней и количественно отобразить оное представляется нам делом весьма затруднительным.

Тем не менее, планируя изучение сольволиза широкой серии  $\beta$ -полонитроалкилариламинов в различных бинарных смесях  $H_2O - MeOH$  при разных температурах, мы подбирали экспериментальные интервалы варьирования взаимодействующих параметров таким образом, чтобы иметь возможность экспериментальной проверки теоретически предсказанной <sup>7, 8</sup> инверсии влияния, по меньшей мере, некоторых из взаимодействующих в системе параметров при переходе через изопараметрическую точку по этому параметру. Удобным путём обнаружения изопараметрической зависимости любого типа является исследование зависимости коррелируемой величины от одного из переменных параметров для определённого набора закреплённых значений некоторого другого параметра и построение на основе полученных экспериментальных данных семейства прямых <sup>6, 8</sup>.

Прямыми экспериментальными исследованиями было показано существование в изученной реакционной системе компенсационного эффекта (изопараметрических зависимостей) для ряда взаимодействующих параметров (экспериментальные данные приведены в работе <sup>1</sup>), причём подтверждено высказанное ранее <sup>1, 3</sup> на основе анализа многопараметровых линейных регрессий изменение знаков факторов чувствительности в однопараметровых уравнениях (см. рис. 1 + 4). при переходе через ИПЗ.

В таблицах 1 - 4 приведены параметры корреляционных уравнений для ряда частных реакционных серий. Эти примеры дают представление о возмущающем влиянии различных факторов на реакционную способность системы и, в частности, демонстрируют условия, при которых происходит обращение знака некоторых факторов чувствительности как к структурным изменениям, так и к влиянию растворителя.

Более того, на основании приведённых значений коэффициентов можно сделать предположение об экспериментальной достижимости ИПЗ по одному из структурных параметров (см. рис. 5),

приводящее к инверсии влияния температуры на реакционную способность (то есть в изопараметрической точке должно было бы наблюдаться равенство нулю энергии активации, а при переходе через такую точку энергия активации оказалась бы отрицательной (!?)). Тем не менее, расчёты показывают<sup>3</sup>, что такой случай вполне может быть реализован в эксперименте.

Приведённые примеры наглядно подтверждают мнение о значительно более сложных, чем это может показаться на первый взгляд, взаимосвязях в многофакторных неоднородных реакционных системах, а это, естественно, заставляет пересмотреть позиции трактовки реакционной способности и механизмов реакций при помощи ограниченного числа однопараметровых (реже двухпараметровых) зависимостей.

Становится очевидным, что подобные зависимости, являясь частными случаями более общих многопараметровых линейных регрессий, не в состоянии дать достаточно полную количественную картину всех возможных взаимодействий в системе.

Только на пути отыскания по возможности более общих зависимостей, обладающих достаточным количеством степеней свободы и значительной предсказательной силой можно найти выход. И чем большее количество реакционных систем будет описано такими многопараметровыми зависимостями, тем скорее для нас будет ясна физическая сущность используемых в корреляциях предпосылок и определений.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 307 (1975).
2. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 329 (1975).
3. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Истомина Б.И., Гидаспов В.Ф., Реакц. способн. орг. соед., 12, 347 (1975).
4. Истомина Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомина С.Н., Реакц. способн. орг. соед., 12, 289 (1975).

5. Селиванов В.Ф., Пивоваров С.А., Гидаспов Б.В., "Всесо-  
енное совещание по проблеме: "Механизм гетеролитических  
реакций", 22 - 25 апреля 1974 г., Краткие тезисы, Ленин-  
град, 1974, стр. 95
6. Miller S. I., J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959)
7. Пальм В.А., Основы количественной теории органических  
реакций, "ХИМИЯ", Ленинград, 1967
8. Пальм В.А., Истомин Б.И., Реакц. способн. орг. соед.,  
6, 427 (1969)

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЁТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ, СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОЛЬВОЛИЗА  $\beta$ -ПОЛИНИТРОАЛКИЛАРИЛАМИНОВ. У. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ. ВОЗМОЖНОСТИ ЭНТРОПИЙНОГО И ЭНТАЛЬПИЙНОГО КОНТРОЛЯ В ПРЕДЕЛАХ ЕДИНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ.

С. А. Пивоваров, В. Ф. Селиванов, Б. И. Истомин, Б. В. Гидаспов

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, Ленинград, 196013

Поступило 30 октября 1975 г.

Определены активационные параметры реакции сольволиза серии  $\beta$ -полинитроалкилариламинов в водно-метанольных буферных растворах. Сделан формальный вывод зависимости активационных параметров от строения  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  и свойств среды, исходя из многопараметрового уравнения перекрёстной корреляции.

Показана возможность существования энтропийного и энтальпийного контроля в одной реакционной системе при неизменности механизма реакции.

Ранее <sup>1</sup> нами было показано, что для реакции сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  (I), где  $X_1 = p-CH_3, H, p-Br, m-Br, p-COOCCH_3, m-NO_2$ ;  $X_{II} = p-CH_3, p-OCH_3, H, p-Br, m-Cl, m-NO_2, p-NO_2$ ; во всём диапазоне изменения как структурных факторов, так и свойств среды справедливо уравнение

$$1Q_H = 1Q_A - E_a \cdot 10^3/T \cdot 2.3 R \quad (1)$$

С другой стороны, исследуемая система может быть описана уравнением перекрёстной корреляции со всеми перекрёстными членами <sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}
 1Q K (x_1, x_2, x_3, x_4) = & 1Q K_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \\
 & + a_4 x_4 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{14} x_1 x_4 + a_{23} x_2 x_3 + a_{24} x_2 x_4 + \\
 & + a_{34} x_3 x_4 + a_{123} x_1 x_2 x_3 + a_{124} x_1 x_2 x_4 + a_{134} x_1 x_3 x_4 + \\
 & + a_{234} x_2 x_3 x_4 + a_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4, \quad (2)
 \end{aligned}$$

где  $x_1 = \sigma^0$ ,  $x_2 = \sigma^-$ ,  $x_3 = J$ ,  $x_4 = 10^{\theta/T}$ .

Разделим слагаемые и перепишем уравнение (2) в виде:

$$\begin{aligned}
 1Q K = & [1Q K_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + \\
 & + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3] + [a_4 + a_{14} x_1 + a_{24} x_2 + a_{34} x_3 + \\
 & + a_{124} x_1 x_2 + a_{134} x_1 x_3 + a_{234} x_2 x_3 + a_{1234} x_1 x_2 x_3] x_4 \quad (3)
 \end{aligned}$$

Очевидно, что уравнение (3) идентично уравнению (1) и, следовательно, можно записать, что

$$\begin{aligned}
 1Q A = & 1Q K_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + \\
 & + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -E_a/2.3 R = & a_4 + a_{14} x_1 + a_{24} x_2 + a_{34} x_3 + a_{124} x_1 x_2 + \\
 & + a_{134} x_1 x_3 + a_{234} x_2 x_3 + a_{1234} x_1 x_2 x_3 \quad (5)
 \end{aligned}$$

При закреплении любых двух параметров из трёх ( $x_1$ ,  $x_2$  или  $x_3$ ) в уравнении (4) или (5) мы получим линейные зависимости от третьего параметра для логарифма предэкспоненты и энергии активации, соответственно, причём, выбор закрепляемых параметров вполне произволен.

Так, например, закрепляя поочерёдно  $x_1$  и  $x_2$  в выражении для  $1Q A$  (см. уравнение (4)) получим линейную зависимость от  $x_3$  в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 1Q A = & [(1Q K_0 + a_1 x_1) + (a_2 + a_{12} x_1) x_2] + \\
 & + [(a_3 + a_{13} x_1) + (a_{23} + a_{123} x_1) x_2] x_3 \quad (6)
 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}
 1Q A = & [(1Q K_0 + a_2 x_2) + (a_1 + a_{12} x_2) x_1] + \\
 & + [(a_3 + a_{23} x_2) + (a_{13} + a_{123} x_2) x_1] x_3 \quad (6-a)
 \end{aligned}$$

Поскольку  $\Delta S^\ddagger$  однозначно определяется величиной логарифма предэкспоненты, то, исходя из уравнений (6) и (6-a),

мы будем наблюдать явление изоэнтропийности (неизменности энтропийной составляющей системы) в том случае, когда  $lg A$  не будет зависеть от варьируемого параметра (например,  $x_3$ ), то есть при следующих критических значениях закрепляемых параметров:

$$\hat{x}_1 = - \frac{a_3 + a_{23}x_2}{a_{13} + a_{123}x_2} \quad (7) \quad \hat{x}_2 = - \frac{a_3 + a_{13}x_1}{a_{23} + a_{123}x_1} \quad (7-a)$$

Условие постоянства энтальпийной составляющей системы получим аналогичным образом, закрепляя, например, поочередно  $x_1$  и  $x_2$  в уравнении (5), при этом линейная зависимость энергии активации от  $x_3$  примет вид:

$$-E_a / 2.3 R = \left[ (a_4 + a_{14}x_1) + (a_{24} + a_{124}x_1)x_2 \right] + \left[ (a_{34} + a_{134}x_1) + (a_{234} + a_{1234}x_1)x_2 \right] x_3 \quad (8)$$

или

$$-E_a / 2.3 R = \left[ (a_4 + a_{24}x_2) + (a_{14} + a_{124}x_2)x_1 \right] + \left[ (a_{34} + a_{234}x_2) + (a_{134} + a_{1234}x_2)x_1 \right] x_3 \quad (8-a)$$

Очевидно, что явление изоэнтальпийности будет наблюдаться в случае независимости  $E_a$  от  $x_3$ , то есть когда реализуются следующие две возможности:

$$\hat{x}_1 = - \frac{a_{34} + a_{234}x_2}{a_{134} + a_{1234}x_2} \quad (9)$$

$$\hat{x}_2 = - \frac{a_{34} + a_{134}x_1}{a_{234} + a_{1234}x_1} \quad (9-a)$$

Подобным же образом можно ввести условия изоэнтропийности и изоэнтальпийности системы и для других, ранее закреплённых параметров. Основное условие при этом остаётся в силе: два параметра закрепляем, а третий варьируем.

На основании ранее приведённых данных <sup>1,2</sup>, мы рассчитали параметры активации для всех частных реакционных серий в пределах всей исследованной системы. Величины  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$ , отнесённые к температуре 25°C, рассчитывались по известным формулам <sup>3</sup>. Расчётные данные приведены в таблицах 1-4.

Таблица 1. Величины энергии активации реакции сольволиза (I)  
 $E_a$  (ккал/моль)

$X_1$	$X_{II}$	$H_2O$	30	50	70	80	MeOH
п- $CH_3$	п- $CH_3$	19.79	20.03	20.22	20.46	20.62	21.01
	п- $OCH_3$	119.30	19.60	19.84	20.15	20.35	20.84
	H	17.34	17.89	18.33	18.89	19.26	20.17
	п-Br	13.10	14.18	15.06	16.16	16.90	18.70
	м-Cl	11.30	12.61	13.67	15.01	15.91	18.09
	м- $NO_2$	5.91	7.90	9.51	11.55	12.92	16.23
	п- $NO_2$	3.95	6.19	8.00	10.29	11.83	15.56
H	п- $CH_3$	22.19	22.17	22.16	22.15	22.14	22.11
	п- $OCH_3$	21.66	21.72	21.77	21.83	21.87	21.97
	H	19.56	19.92	20.21	20.57	20.82	21.41
	п-Br	15.00	16.01	16.82	17.84	18.53	20.20
	м-Cl	13.07	14.35	15.38	16.69	17.56	19.69
	м- $NO_2$	7.29	9.38	11.08	13.22	14.66	18.15
	п- $NO_2$	5.18	7.58	9.52	11.96	13.60	17.59
п-Br	п- $CH_3$	25.46	25.10	24.82	24.45	24.21	23.61
	п- $OCH_3$	24.89	24.62	24.41	24.13	23.95	23.51
	H	22.59	22.69	22.77	22.87	22.94	23.11
	п-Br	17.60	18.50	19.22	20.14	20.75	22.36
	м-Cl	15.49	16.72	17.72	18.98	19.82	21.87
	м- $NO_2$	9.17	11.41	13.22	15.50	17.04	20.76
	п- $NO_2$	6.87	9.47	11.58	14.24	16.03	20.36
м-Br	п- $CH_3$	27.70	27.11	26.63	26.03	25.62	24.64
	п- $OCH_3$	27.09	26.61	26.21	25.71	25.38	24.57
	H	24.66	24.58	24.52	24.45	24.40	24.27
	п-Br	19.38	20.20	20.87	21.71	22.27	23.63
	м-Cl	17.15	18.35	19.32	20.55	21.37	23.36
	м- $NO_2$	10.46	12.79	14.68	17.07	18.67	22.55
	п- $NO_2$	8.02	10.77	12.99	15.80	17.69	22.26

Таблица 1 (продолжение)

$X_1$	$X_{II}$	$H_2O$	30	50	70	80	MeOH
п- $COOCH_3$	п- $CH_3$	31.16	30.20	29.44	28.46	27.81	26.23
	п- $OCH_3$	30.49	29.66	28.99	28.15	27.58	26.20
	H	27.85	27.51	27.23	26.88	26.64	26.07
	п-Br	22.13	22.84	23.41	24.13	24.61	25.79
	м-Cl	19.71	20.86	21.79	22.97	23.75	25.67
	м- $NO_2$	12.44	14.93	16.94	19.48	21.18	25.31
	п- $NO_2$	9.80	12.77	15.17	18.21	20.24	25.18
м- $NO_2$	п- $CH_3$	32.20	31.14	30.28	29.20	28.47	26.71
	п- $OCH_3$	31.52	30.59	29.83	28.88	28.24	26.69
	H	28.82	28.39	28.05	27.61	27.32	26.61
	п-Br	22.96	23.63	24.17	24.86	25.32	26.44
	м-Cl	20.48	21.62	22.54	23.70	24.48	26.36
	м- $NO_2$	13.04	15.57	17.62	20.21	21.94	26.15
	п- $NO_2$	10.34	13.37	15.83	18.94	21.02	26.07

Таблица 2. Величины  $\Delta H_{25}^\ddagger$  для реакции сольволиза (I) (ккал/моль)

$X_1$	$X_{II}$	$H_2O$	30	50	70	80	MeOH
п- $CH_3$	п- $CH_3$	19.20	19.44	19.63	19.87	20.03	20.42
	п- $OCH_3$	18.71	19.01	19.25	19.55	19.76	20.25
	H	16.75	17.30	17.74	18.29	18.67	19.57
	п-Br	12.51	13.59	14.46	15.57	16.31	18.11
	м-Cl	10.71	12.02	13.08	14.42	15.32	17.49
	м- $NO_2$	5.32	7.31	8.92	10.96	12.32	15.64
	п- $NO_2$	3.36	5.60	7.41	9.70	11.24	14.96
H	п- $CH_3$	21.60	21.58	21.57	21.55	21.54	21.52
	п- $OCH_3$	21.07	21.13	21.18	21.24	21.28	21.38
	H	18.97	19.33	19.61	19.98	20.22	20.82
	п-Br	14.41	15.41	16.22	17.25	17.94	19.61
	м-Cl	12.48	13.76	14.79	16.10	16.97	19.09
	м- $NO_2$	6.70	8.79	10.49	12.63	14.07	17.55
	п- $NO_2$	4.59	6.99	8.92	11.37	13.01	16.99

Таблица 2 (продолжение)

$X_1$	$X_{II}$	$H_2O$	30	50	70	80	MeOH
п-Br	п- $CH_3$	24.87	24.51	24.22	23.86	23.61	23.02
	/ п- $OCH_3$	24.29	24.03	23.81	23.54	23.36	22.92
	H	21.99	22.09	22.18	22.28	22.35	22.52
	п-Br	17.01	17.90	18.63	19.54	20.16	21.64
	м-Cl	14.90	16.13	17.13	18.30	19.23	21.28
	м- $NO_2$	8.58	10.81	12.62	14.91	16.45	20.17
	п- $NO_2$	6.28	8.88	10.99	13.65	15.44	19.76
м-Br	п- $CH_3$	27.11	26.52	26.04	25.44	25.03	24.05
	п- $OCH_3$	26.50	26.01	25.62	25.12	24.79	23.98
	H	24.07	23.99	23.93	23.86	23.80	23.68
	п-Br	18.79	19.61	20.28	21.12	21.68	23.04
	м-Cl	16.56	17.76	18.73	19.96	20.78	22.77
	м- $NO_2$	9.87	12.20	14.09	16.48	18.08	21.96
	п- $NO_2$	7.43	10.18	12.40	15.21	17.09	21.66
п- $COOCH_3$	п- $CH_3$	30.56	29.61	28.84	27.87	27.22	25.64
	п- $OCH_3$	29.90	29.07	28.40	27.55	26.98	25.60
	H	27.26	26.92	26.64	26.28	26.05	25.48
	п-Br	21.54	22.24	22.81	23.54	24.02	25.19
	м-Cl	19.12	20.27	21.20	22.37	23.16	25.08
	м- $NO_2$	11.85	14.34	16.35	18.89	20.59	24.72
	п- $NO_2$	9.21	12.18	14.58	17.62	19.65	24.59
м- $NO_2$	п- $CH_3$	31.61	30.55	29.69	28.61	27.88	26.12
	п- $OCH_3$	30.93	30.00	29.24	28.29	27.65	26.10
	H	28.23	27.80	27.45	27.02	26.73	26.02
	п-Br	22.37	23.04	23.58	24.27	24.73	25.84
	м-Cl	19.89	21.02	21.94	23.10	23.86	25.77
	м- $NO_2$	12.45	14.98	17.03	19.61	21.35	25.55
	п- $NO_2$	9.75	12.78	15.24	18.34	20.43	25.48

Таблица 3. Величины  $\Delta S_{25}^{\ddagger}$  для реакции сольволиза ( $\bar{1}$ ) (в.е.)

$X_1$	$X_{II}$	H <sub>2</sub> O	30	50	70	80	MeOH
п-CH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	5.27	3.47	2.02	0.15	-1.08	-4.09
	п-OCH <sub>3</sub>	3.67	2.14	0.92	-0.67	-1.72	-4.27
	H	-2.72	-3.15	-3.51	-3.95	-4.25	-4.97
	п-Br	-16.57	-14.63	-13.09	-11.06	-9.72	-6.49
	м-Cl	-22.43	-19.48	-17.15	-14.07	-12.04	-7.13
	м-NO <sub>2</sub>	-40.02	-34.04	-29.32	-23.09	-19.00	-9.06
	п-NO <sub>2</sub>	-46.41	-39.33	-33.74	-26.38	-21.52	-9.76
H	п-CH <sub>3</sub>	10.45	8.06	6.13	3.68	2.05	-1.93
	п-OCH <sub>3</sub>	8.78	6.69	4.99	2.86	1.43	-2.04
	H	2.06	1.18	0.47	-0.43	-1.03	-2.49
	п-Br	-12.48	-10.74	-9.33	-7.55	-6.35	-3.45
	м-Cl	-18.63	-15.73	-13.48	-10.56	-8.60	-3.86
	м-NO <sub>2</sub>	-37.09	-30.91	-25.92	-19.60	-15.36	-5.09
	п-NO <sub>2</sub>	-43.80	-36.42	-30.44	-22.89	-17.82	-5.53
п-Br	п-CH <sub>3</sub>	17.52	14.34	11.76	8.50	6.32	1.02
	п-OCH <sub>3</sub>	15.74	12.89	10.58	7.67	5.73	0.99
	H	8.59	7.10	5.90	4.38	3.37	0.90
	п-Br	-6.90	-5.43	-4.25	-2.75	-1.75	0.69
	м-Cl	-13.45	-10.74	-8.55	-5.77	-3.91	0.60
	м-NO <sub>2</sub>	-33.00	-26.65	-21.43	-14.83	-10.40	0.34
	п-NO <sub>2</sub>	-40.25	-32.43	-26.11	-18.12	-12.76	0.24
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	22.37	18.64	15.61	11.80	9.24	3.04
	п-OCH <sub>3</sub>	20.51	17.14	14.41	10.97	8.67	3.07
	H	13.06	11.16	9.62	7.68	6.38	3.22
	п-Br	-3.07	-1.80	-0.77	0.53	1.41	3.53
	м-Cl	-9.89	-7.28	-5.17	-2.49	-0.70	3.66
	м-NO <sub>2</sub>	-30.37	-23.72	-18.35	-11.56	-7.00	4.05
	п-NO <sub>2</sub>	-37.81	-29.70	-23.15	-14.86	-9.29	4.19

Таблица 3 (продолжение)

$X_1$	$X_{II}$	H <sub>2</sub> O	30	50	70	80	MeOH
п-COOCH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	29.83	25.26	21.56	16.88	13.75	6.15
	п-OCH <sub>3</sub>	27.86	23.69	20.31	16.06	13.20	6.28
	H	19.95	17.41	15.35	12.75	11.01	6.79
	п-Br	2.83	3.81	4.59	5.60	6.27	7.90
	м-Cl	-4.42	-1.95	0.04	2.57	4.26	8.37
	м-NO <sub>2</sub>	-26.16	-19.22	-13.61	-6.52	-1.76	9.77
	п-NO <sub>2</sub>	-34.06	-25.50	-18.58	-9.82	-3.95	10.28
м-NO <sub>2</sub>	п-CH <sub>3</sub>	32.09	27.26	23.35	18.42	15.11	7.09
	п-OCH <sub>3</sub>	30.08	25.67	22.10	17.59	14.58	7.25
	H	22.04	19.30	17.08	14.29	12.42	7.87
	п-Br	4.61	5.50	6.21	7.13	7.74	9.22
	м-Cl	-2.76	-0.34	1.62	4.10	5.76	9.79
	м-NO <sub>2</sub>	-24.88	-17.86	-12.18	-5.00	-0.18	11.50
	п-NO <sub>2</sub>	-32.93	-24.23	-17.20	-8.30	-2.34	12.12

Таблица 4. Величины  $\Delta G_{25}^\ddagger$  для сольволиза (I) (ккал/моль)

$X_1$	$X_{II}$	H <sub>2</sub> O	30	50	70	80	MeOH
п-CH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	17.63	18.40	19.02	19.82	20.35	21.64
	п-OCH <sub>3</sub>	17.62	18.37	18.98	19.75	20.27	21.52
	H	17.56	18.24	18.78	19.47	19.93	21.05
	п-Br	17.44	17.95	18.37	18.87	19.21	20.04
	м-Cl	17.39	17.82	18.19	18.61	18.90	19.62
	м-NO <sub>2</sub>	17.24	17.45	17.66	17.84	17.99	18.34
	п-NO <sub>2</sub>	17.19	17.32	17.47	17.56	17.65	17.87
H	п-CH <sub>3</sub>	18.48	19.18	19.75	20.46	20.93	22.09
	п-OCH <sub>3</sub>	18.46	19.14	19.69	20.39	20.85	21.99
	H	18.35	18.97	19.47	20.11	20.53	21.56
	п-Br	18.13	18.61	19.01	19.50	19.83	20.63
	м-Cl	18.03	18.46	18.81	19.24	19.53	20.24
	м-NO <sub>2</sub>	17.75	18.00	18.21	18.47	18.65	19.07
	п-NO <sub>2</sub>	17.65	17.84	17.99	18.19	18.32	18.64

Таблица 4 (продолжение)

$X_1$	$X_{II}$	H <sub>2</sub> O	30	50	70	80	MeOH
п-Br	п-CH <sub>3</sub>	19.65	20.24	20.72	21.33	21.73	22.72
	п-OCH <sub>3</sub>	19.60	20.19	20.66	21.26	21.66	22.62
	H	19.43	19.98	20.42	20.97	21.35	22.35
	п-Br	19.07	19.52	19.90	20.36	20.68	21.44
	м-Cl	18.91	19.33	19.67	20.11	20.39	21.10
	м-NO <sub>2</sub>	18.41	18.73	19.01	19.33	19.55	20.07
	п-NO <sub>2</sub>	18.27	18.55	18.77	19.03	19.24	19.69
м-Br	п-CH <sub>3</sub>	20.44	20.97	21.39	21.92	22.28	23.14
	п-OCH <sub>3</sub>	20.39	20.91	21.32	21.85	22.20	23.06
	H	20.17	20.67	21.07	21.57	21.90	22.72
	п-Br	19.77	20.15	20.50	20.96	21.26	21.99
	м-Cl	19.51	19.93	20.27	20.70	20.98	21.68
	м-NO <sub>2</sub>	18.92	19.27	19.56	19.92	20.16	20.75
	п-NO <sub>2</sub>	18.70	19.03	19.30	19.64	19.86	20.42
п-COOCH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub>	21.67	22.08	22.42	22.84	23.12	23.81
	п-OCH <sub>3</sub>	21.60	22.01	22.34	22.77	23.05	23.73
	H	21.32	21.73	22.06	22.46	22.77	23.45
	п-Br	20.69	21.11	21.45	21.87	22.15	22.84
	м-Cl	20.43	20.85	21.18	21.61	21.89	22.58
	м-NO <sub>2</sub>	19.65	20.06	20.40	20.83	21.11	21.81
	п-NO <sub>2</sub>	19.36	19.78	20.12	20.54	20.83	21.53
м-NO <sub>2</sub>	п-CH <sub>3</sub>	22.04	22.42	22.73	23.12	23.37	24.00
	п-OCH <sub>3</sub>	21.97	22.35	22.66	23.05	23.31	23.94
	H H	21.66	22.05	22.36	22.76	23.03	23.67
	п-Br	20.99	21.40	21.73	22.15	22.42	23.10
	м-Cl	20.71	21.13	21.46	21.88	22.17	22.86
	м-NO <sub>2</sub>	19.87	20.30	20.66	21.10	21.40	21.86
	п-NO <sub>2</sub>	19.56	20.00	20.36	20.83	21.12	21.86

Анализ данных, приведённых в таблицах 1-4, говорит о том, что во всём диапазоне изменения как структурных свойств системы, так и во всех исследованных растворителях имеет место кинетическая зависимость (ИЗ). На рисунке 1 представлен пример, иллюстрирующий соблюдение ИЗ по методу Петерсена <sup>4</sup>.

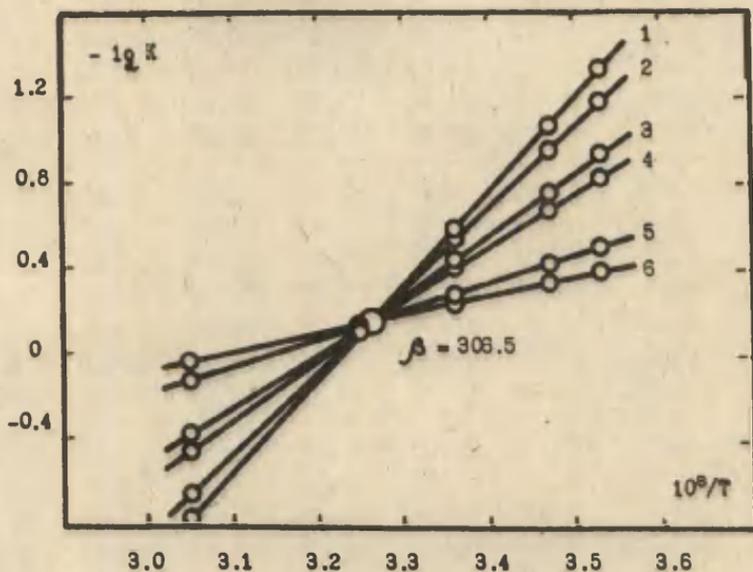


Рис. 1. Корреляция в координатах  $\lg k - 10^3/T$  для реакции сольволиза  $(p-CH_3)-C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  в воде

$X_{II}$ : 1 -  $p-CH_3$  ; 2 - H ; 3 -  $p-Br$  ; 4 -  $m-Cl$  ;  
5 -  $m-NO_2$  ; 6 -  $p-NO_2$

Наличие подобного рода зависимостей подтверждается и существованием линейной зависимости в координатах  $\Delta H_{25}^\ddagger - \Delta S_{25}^\ddagger$  для всех частных реакционных серий (см., например, табл. 2, 3 и рис. 2).

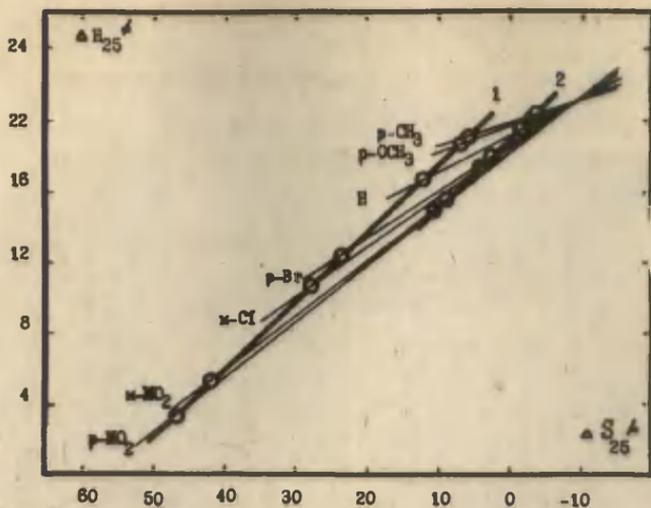


Рис. 2. Корреляция в координатах  $\Delta H_{25}^{\ddagger} - \Delta S_{25}^{\ddagger}$  для реакции сольволиза  $(m\text{-Br})C_6H_4PNCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X$  в различных бинарных смесях

1 -  $H_2O$  ; 2 -  $MeOH$

Кроме того, нами были вычислены величины изокINETических температур ( $\beta$ ), исходя из линейных зависимостей между логарифмами констант скоростей сольволиза ( $\bar{l}$ ) при разных температурах. Исследование зависимости  $\lg k_{T_1} = f(\lg k_{T_2})$ , где  $T_1$  и  $T_2$  - различные температуры, к которым относятся указанные константы скорости для одной и той же реакции, принадлежащей к данной серии, имеет то преимущество, что в этом случае мы имеем дело с полностью независимыми экспериментальными величинами<sup>5,6</sup>.

Величины  $\alpha$  \*) и вычисленные на их основе значения изо-

\*)  $\alpha$  - наклон прямой  $\lg k_{T_2} = \text{const} + \alpha \lg k_{T_1}$ , причём,  $T_2 > T_1$ .

кинетических температур  $\beta$  \*) приведены в таблицах (5) и (6).

Таблица 5. Величины  $\alpha$ , найденные из уравнения

$$\lg k_{328} = \text{const} + \alpha \lg k_{283}$$

$$(0.9987 \leq r \leq 0.9999 ; 0.008 \geq S_{\alpha})$$

$X_I$	Об. % MeOH в смеси	0	30	50	70	80	100
п-CH <sub>3</sub>		-0.789	-0.101	0.199	0.475	0.599	0.806
H		-0.414	-0.008	0.245	0.476	0.598	0.823
п-Br		-0.138	0.104	0.279	0.476	0.596	0.853
м-Br		-0.020	0.157	0.299	0.477	0.596	0.879
п-COOCH <sub>3</sub>		0.104	0.189	0.326	0.478	0.594	0.935
м-NO <sub>2</sub>		0.133	0.208	0.333	0.478	0.593	0.957

$X_{II}$	Об. % MeOH в смеси	0	30	50	70	80	100
п-CH <sub>3</sub>		0.647	0.652	0.657	0.664	0.670	0.692
п-OCH <sub>3</sub>		0.647	0.652	0.657	0.664	0.670	0.691
H		0.650	0.654	0.658	0.664	0.669	0.686
п-Br		0.651	0.657	0.659	0.664	0.668	0.677
м-Cl		0.652	0.658	0.660	0.664	0.667	0.675
м-NO <sub>2</sub>		0.658	0.660	0.662	0.664	0.665	0.668
п-NO <sub>2</sub>		0.659	0.661	0.662	0.664	0.665	0.666

$X_{II}$	$X_I$	п-CH <sub>3</sub>	H	п-Br	м-Br	п-COOCH <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub>
п-CH <sub>3</sub>		0.957	1.008	1.090	1.174	1.380	1.471
п-OCH <sub>3</sub>		0.944	0.987	1.067	1.144	1.326	1.407
H		0.887	0.919	0.973	1.022	1.126	1.168
п-Br		0.720	0.730	0.744	0.755	0.774	0.780
м-Cl		0.621	0.627	0.633	0.641	0.652	0.654
м-NO <sub>2</sub>		0.092	0.172	0.253	0.295	0.346	0.359
п-NO <sub>2</sub>		-0.173	-0.070	0.088	0.169	0.254	0.275

\*) Значения  $\beta$  определены по формуле 
$$\beta = \frac{T_1 T_2 (\alpha - 1)}{T_2 - T_1}$$

Таблица 6. Величины изокINETических температур ( $\rho$ ) реакции  
 сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$

$X_1$	Об. % MeOH в смеси	0	30	50	70	80	100
п-CH <sub>3</sub>		306.5	323.3	341.5	383.1	430.0	962.1
H		313.4	328.1	345.8	383.3	429.5	1256
п-Br		321.8	334.2	349.5	383.5	428.7	4177
м-Br		327.0	338.0	351.9	383.6	428.2	-2066
п-COOCH <sub>3</sub>		334.2	343.4	355.3	383.9	427.3	-253.0
м-NO <sub>2</sub>		336.2	344.9	356.3	383.9	427.0	-127.3
$X_{II}$	Об. % MeOH в смеси	0	30	50	70	80	100
п-CH <sub>3</sub>		462.6	466.9	471.2	478.4	484.7	509.8
п-OCH <sub>3</sub>		462.7	467.0	471.3	478.4	484.5	508.1
H		463.5	467.8	471.9	478.3	483.7	502.1
п-Br		465.6	469.6	473.3	478.3	482.0	492.5
м-Cl		466.7	470.6	473.9	478.3	481.4	489.4
м-NO <sub>2</sub>		471.4	474.1	476.0	478.2	479.5	482.4
п-NO <sub>2</sub>		473.9	475.7	476.8	478.2	478.9	480.4
$X_{II}$	$X_1$	п-CH <sub>3</sub>	H	п-Br	м-Br	п-COOCH <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub>
п-CH <sub>3</sub>		-129.8	6.474	112.0	158.3	208.0	219.2
п-OCH <sub>3</sub>		-194.0	-29.29	93.22	144.8	199.2	211.7
H		-1276	-406.8	-68.02	39.21	135.7	155.9
п-Br		555.8	575.5	611.0	644.3	720.9	754.7
м-Cl		443.4	447.5	452.0	458.4	467.1	468.9
м-NO <sub>2</sub>		333.4	339.2	346.7	351.4	358.1	360.1
п-NO <sub>2</sub>		316.7	324.0	333.1	339.0	346.8	349.1

Следует заметить, что соблюдение линейной зависимости в координатах  $\lg K_T - \lg K_{T_1}$  является непосредственным условием соблюдения при разных температурах таких простых форм ЛСЭ как уравнение Гаммета-Тафта<sup>5</sup>. Следовательно, в нашем случае наличие ИЗ должно быть обнаружено и в координатах  $a_i - 10^3/T$ . Искинетической температуре ( $\beta$ ) будет соответствовать точка, в которой  $a_i = 0$  (см. рис. 3, 4).

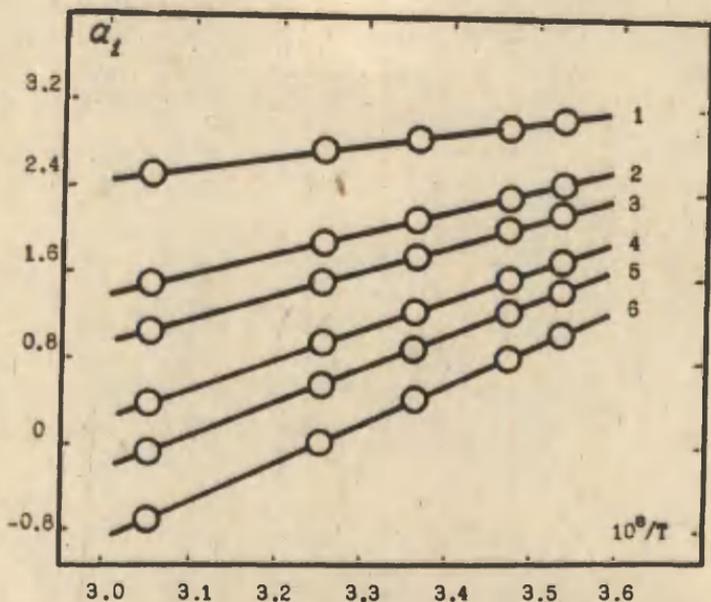


Рис. 3. Линейная регрессия в координатах  $a_i - 10^3/T$  для сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_2$  в различных бинарных смесях

1 - MeOH ; 2 - 80 % MeOH ; 3 - 70 % MeOH  
4 - 50 % MeOH ; 5 - 30 % MeOH ; 6 - H<sub>2</sub>O

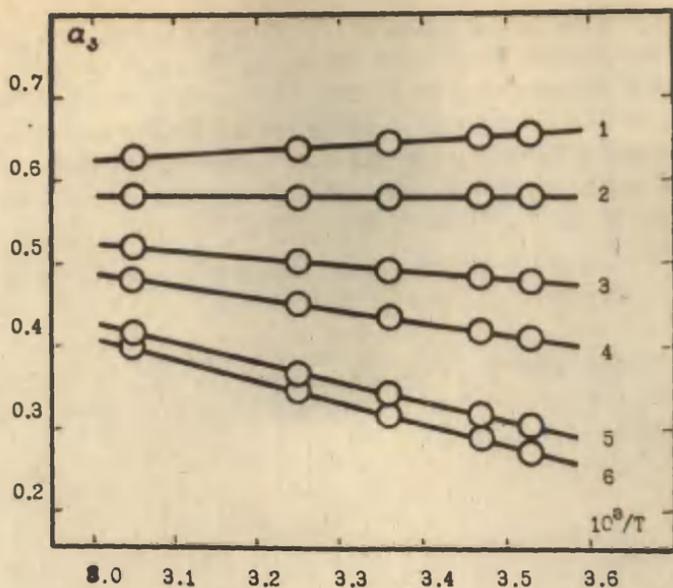


Рис. 4. Линейная регрессия в координатах  $a_3 - 10^3/T$  для сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4(p-CH_3)$  в воде

$X_1$ : 1 -  $p-CH_3$ ; 2 - H; 3 -  $p-Br$ ; 4 -  $m-Br$   
5 -  $p-COOCH_3$ ; 6 -  $m-NO_2$

Значения изокинетических температур, вычисленные исходя из линейных зависимостей в координатах  $10^3 K - 10^3/T$ ,  $a_i - 10^3/T$ ,  $\Delta H_{25} - \Delta S_{25}$ , совпадают с величинами ( $\beta$ ), приведенными в таблице (6) (и вычисленными, как уже указывалось, из величин  $\alpha$  (см. табл. 5) в пределах одного - двух градусов по шкале Цельвина, что говорит о высокой согласованности результатов, полученных четырьмя независимыми методами обработки экспериментальных данных.

Анализ приведённых значений  $\beta$  говорит о том, что в исследуемой реакционной системе мы имеем ряд значений различных коррелируемых параметров, при которых наблюдается как энтропийный, так и энтальпийный контроль. Ввиду значительного экспериментального интервала варьирования для всех взаимодействующих параметров в нашем случае охватываются практически все области изменения  $\alpha$  и  $\beta$  \*) (см. табл. 5, 6 и 7).

Таблица 7. Значения коррелируемых параметров в случае несэнтропийности ( $\beta = \pm \infty$ ).

Закрепляемый параметр	Величина коррелируемого параметра	$\Delta S'_{25}$
$X_1$ : п-CH <sub>3</sub>	0.06	-5.2 э.е.
Н	0.09	-2.8 "-
п-Вг	0.13	+0.8 "-
м-Вг	0.16 $\sigma^0$	+3.4 "-
п-COOCH <sub>3</sub>	0.19	+7.6 "-
м-NO <sub>2</sub>	0.20	+9.0 "-
$X_1$ : м-Вг	-0.96	+3.4 "-
п-COOCH <sub>3</sub>	-0.77 $\gamma$	+7.6 "-
м-NO <sub>2</sub>	-0.72	+8.8 "-
Растворитель 100 % MeOH	0.30 $\sigma^-$	+1.8 "-

Численные значения закрепляемых параметров, при которых  $\beta = \pm \infty$  или  $\beta = 0$ , могут быть определены как графическим, так и аналитическим способами.

Действительно, при  $\beta = 0$  величина наклона в координатах "реакционная способность - чувствительность" ( $12 K_0 - a_i$ ) для

\*) Возможные частные случаи изменения величин  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют классификации, предложенной Экснером <sup>6</sup> и В.А.Пальмом <sup>5</sup>.

Таблица 8. Значения коррелируемых параметров в случае изоэнтальпийности ( $\beta = 0$ )

Закрепляемый параметр	Значения коррелируемого параметра	$\Delta H_{25}^{\ddagger}$ (ккал/моль)
$X_I$ : Н	-0.14	21.45
п-Вг	-0.03	22.60
м-Вг	0.02	23.60
п- $\text{COOCH}_3$	0.09	25.30
м- $\text{NO}_2$	0.10	25.90
-----		
$X_{II}$ : п- $\text{CH}_3$	-0.01	21.45
п- $\text{OCH}_3$	0.04	21.60
Н	0.33	23.25

параметров уравнения Аррениуса ( $\lg A - E_a/2.3 R$ ) равна нулю, то есть  $t_{9d} = 0$  и прямая параллельна оси ( $\lg K_0$ ). Очевидно, что в таких точках чувствительность системы к изменению температуры остаётся постоянной, система будет изоэнтальпийна и все прямые  $\Delta H_{25}^{\ddagger} = \text{const} + \rho^{\ddagger} \sigma^{\circ}$  пересекутся в одной точке для каждого значения закрепляемого параметра (см. рис. 8, 9 и 10).

В тех же точках, где осуществляется энтропийный контроль  $\beta = \pm \infty$ , то есть при любой величине закрепляемого параметра реакционная способность системы постоянна и от изменения температуры не зависит (см. примеры на рис. 5, 6, 7 и 10).

На рис. 10 наглядно показано, каким образом при различных значениях одних и тех же параметров система может быть и изоэнтальпийной (гиперболы  $\rho^{\ddagger} = f(\sigma^{\circ})$  проходят через ноль), и изоэнтропийной (гиперболы  $\rho^{\ddagger} = f(\sigma^{\circ})$  претерпевают разрыв <sup>\*)</sup>).

<sup>\*)</sup> На рисунке представлены лишь левые нижние ветви гипербол. Правые верхние ветви этих же гипербол соприкасаются в одной точке, соответствующей КЗ по закрепляемому параметру наиболее сложного типа.

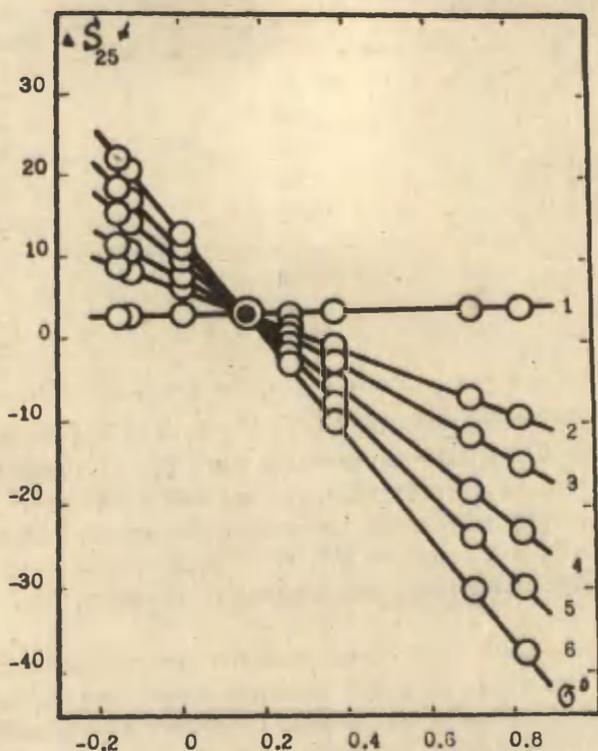


Рис. 5. Обращение зависимости  $\Delta S_{25} - \sigma^\circ$  для сольво-  
 лиза  $(m\text{-Br})C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  в различных  
 бинарных смесях

1 - MeOH ; 2 - 80 % MeOH ; 3 - 70 % MeOH ;  
 4 - 50 % MeOH ; 5 - 30 % MeOH ; 6 -  $H_2O$

Величина  $\Delta S_{25}$  в изопараметрической точке ( $\sigma^\circ = 0.16$ )  
 равна +3.4

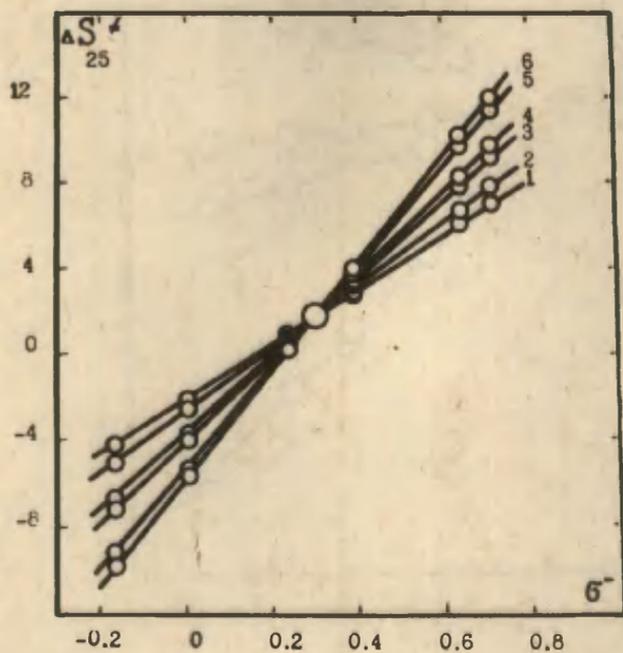


Рис. 6. Обращение зависимости  $\Delta S_{25}^{\ddagger} - \beta^{-}$  для сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_4X_{II}$  в метаноле

$X_{II}$ : 1 - п- $CH_3$ ; 2 - H; 3 - п-Br; 4 - м-Cl;

5 - м- $NO_2$ ; 6 - п- $NO_2$

Величина  $\Delta S_{25}^{\ddagger}$  в изопараметрической точке ( $\beta^{-}=0.30$ ) равна +1.18

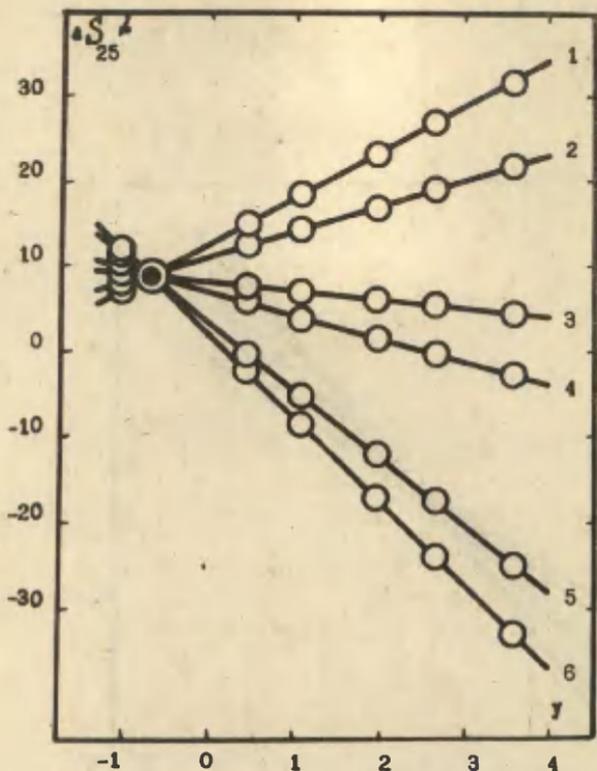


Рис. 7. Обращение зависимости  $\Delta S_{25}^{\neq} - Y$  для сольволиза  
 $(m\text{-NO}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_{\text{II}}$

$\text{X}_{\text{II}}$ : 1 -  $p\text{-CH}_3$ ; 2 - H; 3 -  $p\text{-Br}$ ; 4 -  $m\text{-Cl}$   
 5 -  $m\text{-PO}_2$ ; 6 -  $p\text{-NO}_2$

Величина  $\Delta S_{25}^{\neq}$  в изопараметрической точке ( $Y = -0.72$ )  
 равна +3.8

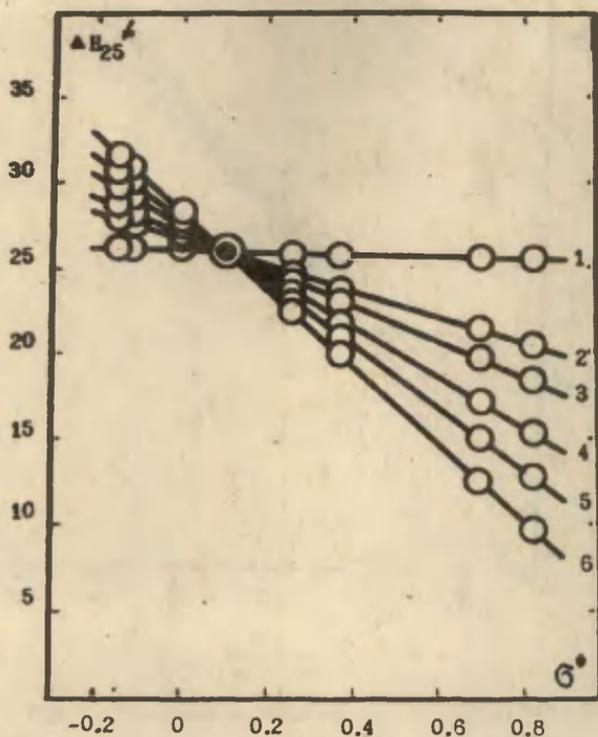


Рис. 8. Обращение зависимости  $\Delta H_{25}^{\neq}$  -  $t^{\circ}$  для сольволиза  $(m\text{-NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  в различных бинарных смесях

- 1 - MeOH ; 2 - 80 % MeOH ; 3 - 70 % MeOH  
 4 - 50 % MeOH ; 5 - 30 % MeOH ; 6 - H<sub>2</sub>O

Величина  $\Delta H_{25}^{\neq}$  в изопараметрической точке ( $t^{\circ} = 0.10$ ) равна 25.90

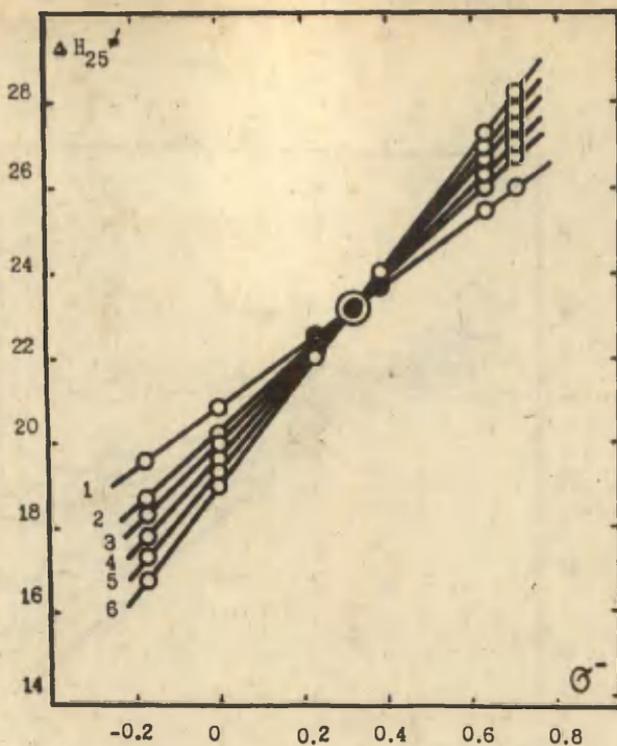


Рис. 9. Обращение зависимости  $\Delta H_{25}^{\Delta} - \sigma^{-}$  для сольволиза  $X_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2C_6H_5$  в различных бинарных смесях

1 - MeOH ; 2 - 80 % MeOH ; 3 - 70 % MeOH

4 - 50 % MeOH ; 5 - 30 % MeOH ; 6 - H<sub>2</sub>O

Величина  $\Delta H_{25}^{\Delta}$  в изопараметрической точке ( $\sigma^{-} = 0.33$ ) равна 23.25

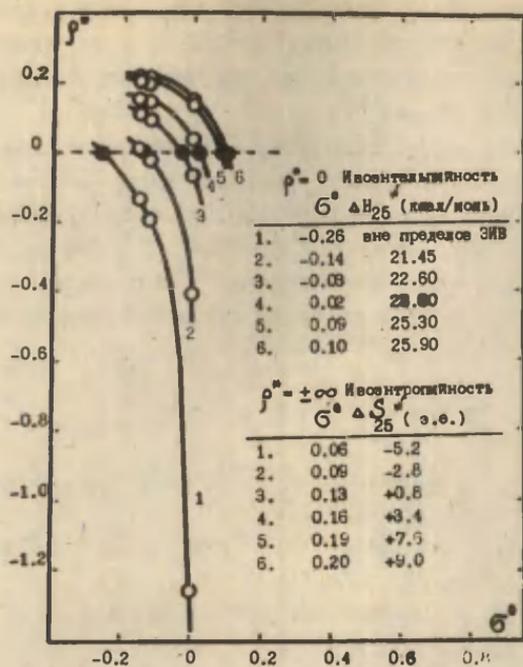


Рис. 10. Изменение зависимости вторичной функции  $\rho'' - \sigma'$   
 ( $\rho''$  - тангенс угла наклона прямых в координа-  
 тах  $-E_a/2.3 R = f(10 A)$ ) для сольволиза  
 $X_1 C_6 H_4 N H S C_2 (NO_2)_2 C_6 H_4 X_2$

$X_1$ : 1 -  $p-CH_3$ ; 2 - H; 3 -  $p-Br$ ; 4 -  $m-Br$   
 5 -  $p-COOCH_3$ ; 6 -  $m-NO_2$

Аналитический способ расчёта осуществляется численной постановкой значений факторов чувствительности из уравнения (2) в формулы для расчёта критических значений закрепляемых параметров (7 и 7-а, 9 и 9-а) \*).

Небезинтересно будет отметить, что если равенство нулю величин  $A_i$  из однопараметровых уравнений типа Гаммета-Тафта в координатах  $A_i - 1/T$  определяет ивокинетическую температуру, то равенство нулю вторичной функции  $\rho^*$  или её стремление к  $+\infty$  должно однозначно говорить о наличии в системе условий, при которых последняя будет или изоэнтальпийна, или изоэнтропийна.

#### Л и т е р а т у р а

1.

1. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. с способн.орг.соед., 12, 307 (1975)
2. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн.орг.соед., 12, 367 (1975)
3. Яцимирский К.Б., Кинетические методы анализа, М., 1968
5. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967
4. Petersen R.C., J. Org. Chem., 29, 3133 (1964)
- 6; Exner O., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 1094 (1964)
7. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн.орг.соед., 12, 329 (1975)

---

\* ) Для сравнения смотри величины КЗ для трёхпараметровых уравнений <sup>7</sup>, непременно включающих в качестве одного из варьируемых параметров температуру. Очевидно, КЗ различных типов определяют изоэнтропийность и изоэнтальпийность системы.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНИЦИИРОВАННОГО  $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЕМ  
ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

Х.Уйбопу, А.Туулметс, Л.Паальме, М.Губергриц

Институт химии Академии наук Эст.ССР, г.Таллин, Эст.ССР

Поступило 13 ноября 1975 г.

Определены константы скорости инициированного  $\gamma$ -излучением окисления 10 полициклических ароматических углеводородов /ПАУ/, растворенных в н-октане. Проведена корреляция констант скорости их деградации с МО-индексами и константой  $\sigma$ , Стрейт-визера, характеризующими особенности строения ПАУ. Изученная реакция мало чувствительна к изменению электронной плотности у реакционного центра. Показано сходство механизмов окисления в процессах, инициированных УФ и  $\gamma$ -излучениями.

Для изыскания рациональных путей организации принудительного и естественного очищения среды от канцерогенных загрязнений необходимо располагать всесторонними сведениями о реакционной способности соответствующих полициклических ароматических углеводородов /ПАУ/, главным образом, в процессах окисления. Это относится и к данным, характеризующим поведение ПАУ при окислительном радиоллизе, который до настоящего времени изучен весьма ограничено.<sup>1</sup>

Ранее<sup>2</sup>, на основе данных для 27-ми ПАУ разного строения, нами была установлена зависимость реакционной способности ПАУ в процессе окисления, инициированном УФ-излуче-

нием, от некоторых показателей, характеризующих особенности их структурн. К последним относятся МО-индексы свободной валентности,  $F_r^{\max}$ , и минимальной энергии орто-локализации связей,  $E_r^{\min}$ , наиболее реакционноспособного скелетного атома углерода в молекуле ПАУ, а также величина полярной константы  $\sigma_r$  из эмпирической шкалы, разработанной Стрейтвизером по аналогии с известным уравнением Гаммета.<sup>3-5</sup>

В настоящем сообщении приведены результаты изучения кинетики окислительного превращения ПАУ, иницированного гамма-излучением и попытки количественного сопоставления полученных данных со значениями МО-индексов и  $\sigma_r$ -констант.

### Экспериментальная часть

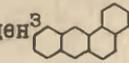
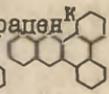
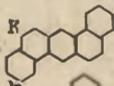
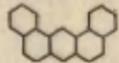
Экспериментальному исследованию подверглись 10 представителей класса ПАУ, растворенных в н-октане, при концентрации реагента  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Перечень их приведен в табл. I. Облучение образцов произведено на источниках гамма- $Co^{60}$  при мощности дозы 240 рад/сек. Методика исследования описана ранее.<sup>6</sup>

Изменение концентрации исходного реагента в ходе опыта определялось спектрофотометрическим способом после разделения реакционной смеси при помощи тонкослойной хроматографии на окиси алюминия второй степени активности, с применением в качестве растворителя смеси петролейный эфир-хлороформ /9:1/ и проявлением по УФ-флуоресценции или серной кислотой.

Значения констант скорости суммарной реакции рассчитаны из убывающей концентрации ПАУ во времени по закону реакции кажущегося нулевого порядка. С целью элиминирования влияния неизбежных колебаний в интенсивности облучения в разных опытах все измерения для разных ПАУ проводились параллельно с соответствующим экспериментом с бенз/а/пиреном /БП/, а константа скорости  $k$  разложения ПАУ делилась на константу скорости  $k_0$  разложения БП в том же эксперименте. Относительные константы скорости радиолитического окисления ПАУ

Таблица I.

Константы скорости окисления ПАУ, инициированного  
гамма-излучением и значения МО-индексов и  $\sigma_r$ .

Соединение, структурная формула	$I_{\text{гк}}/K_{\text{O}+I}$	$\sigma$		$\sigma_r$	$\Gamma$
		$r_{\text{r}}^{\text{max}}$	$I_{\text{r}}^{\text{min}}$		
1. Фенантрен <sup>в</sup> 	0,39	0,452	2,3	0,5	I
2. Трифенилен <sup>в</sup> 	0,23	0,439	2,374	0,8	I
3. Пирен <sup>в</sup> 	0,49	0,469	2,19	2,9 <sup>Д</sup>	I
4. Хризен <sup>ж</sup> 	0,49	0,457	2,24	2,6	6
5. Бенз/а/антрацен <sup>з</sup> 	0,87	0,514	2,04	8,2 <sup>Д</sup>	7,12
6. Бенз/а/пирен <sup>и</sup> 	1,00	0,529	1,94	11,1	6
7. Бенз/в/пирен <sup>к</sup> 	0,44	0,460	...	1,8 <sup>Д</sup>	6
8. 1,2,3,4-дибензантрацен <sup>к</sup> 	0,75	0,499	2,12	6,4 <sup>Д</sup>	5
9. 1,2,5,6- <sup>к</sup> 	0,77	0,498	2,13	6,5	7
10. 1,2,7,8- <sup>к</sup> 	0,88	0,510	2,08	7,7 <sup>Д</sup>	7

$\sigma$  из 4,  $\sigma$  из 4,5,  $\sigma$  из 3,6;  $\Gamma$  положение в ПАУ, <sup>Д</sup> оценено в  
предыдущей работе<sup>з</sup>, <sup>о</sup>Совзхимреактив; <sup>ж</sup> Austrowaren.

<sup>з</sup>British Drug Houses Ltd., <sup>и</sup>Fluka AG Buchs SG,

<sup>к</sup>Gee Lawson Chemicals.

Таблица 27

Корреляционные уравнения для реакционной способности ПАУ в процессах окисления, иницированных УВ- и гамма-излучением

№	Корреляционное уравнение <sup>а</sup>	r	s	число точек
1.	$I_6 \text{ м/к}_0 = -4,32 (\pm 0,18) + (8,18 \pm 0,36) r_{\text{I}}$	0,992	0,033	9
2.	$I_6 \text{ м/к}_0 = 3,74 (\pm 0,35) - (1,89 \pm 0,16) r_{\text{I}}^{\text{min}}$	0,976	0,061	8
3.	$I_6 \text{ м/к}_0 = -0,68 (\pm 0,02) + (0,066 \pm 0,003) \sigma_{\text{I}}$	0,992	0,034	9
4.	$I_6 \text{ м/к}_0^0 = -0,64 (\pm 0,04) + (0,058 \pm 0,006) \sigma_{\text{I}}$	0,950	0,074	12

а м/к<sub>0</sub> - соотношение концент оксидов окисления иницированного окисления

ПАУ и бенз(а)пирена

б - фотолит, по данным предыдущей работы<sup>2</sup>

приведены в табл. I

### Обсуждение результатов

Экспериментальные данные из табл. I обрабатывались по уравнению:

$$\lg k/k_0 = x_{1j} \gamma_j$$

где  $k$  и  $k_0$  соответственно константы скорости окисления данного ПАУ и БП,  $\gamma_j$  - коэффициент чувствительности скорости реакции к влиянию данного параметра и  $x_{1j}$  - значения МО-индексов  $F_T^{\max}$  либо  $L_T^{\min}$  или  $\sigma_T$ . Найденные корреляционные уравнения приведены в табл. 2 /уравнения 1-3 /. Из приведенного следует, так же как и в случае фотоиницированного окисления<sup>2</sup>, что реакционная способность ПАУ, определяется величиной индекса свободной валентности наиболее активного атома углерода или же, ввиду закоррелированности этих величин<sup>5</sup>, энергией локализации связи или константой

$\sigma_T$  Стрейтвизера. В корреляции с последними константами в случае пяти ПАУ /см. табл. I/ использовались значения  $\sigma_T$ , оцененные в предыдущей работе<sup>2</sup> на основании корреляции  $\sigma_T$  с  $F_T^{\max}$  или  $L_T^{\min}$ . Тот факт, что точки для указанных ПАУ хорошо накладываются на общую регрессионную линию /рис. I/ свидетельствует о надежности оцененных значений констант  $\sigma_T$ .

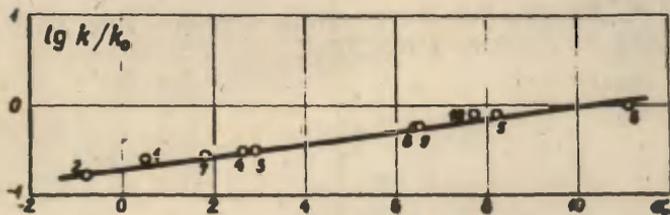


Рис. I

Зависимость относительной скорости окислительного гамма-радиолиза ПАУ от констант Стрейтвизера  $\sigma_T$ . Нумерация точек по таблице I.

Специального внимания заслуживает факт, что корреляционные уравнения, связывающие реакционную способность ПАУ в фотоокислении /ур. 4, табл.2/ и в радиоллизе /ур.3 там-же / с константами  $\sigma_T$  практически совпадают. Естественно, что соответствующие уравнения с  $r_T^{\max}$  или  $L_T^{\min}$  также весьма сходны. Это свидетельствует о некотором сходстве механизмов обоих процессов инициированного окисления. Можно предположить, что в данных условиях проведения реакции УФ- и гамма-излучения генерируют одни и те же активные частицы, которые в стадии, лимитирующей скорость реакции, атакуют молекулу ПАУ по наиболее активному центру

### Литература

1. G. Milazzo, C.G. Gasinovi, M.A. Ciasca. Rendiconti istituto superiore die sanita, 22, 12 (1960).
2. Л.Паальме, А.Туулметс, У.Кирсо, М.Губергриц. Реакц. способн.орг.соед. II, № 2 /40/, ЗИЗ /1974/.
3. М.В.Базилевский. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, "Химия", М., 1969.
4. К.Хигаси, Х.Баба, А.Рембаум. Квантовая органическая химия, "Мир", М., 1967.
5. Э.Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, "Мир", М., 1965.
6. Х.М.Уйбопуу, М.Я.Губергриц, Э.Л.Раявез. Изв. АН Латв. ССР, № 3, /308/, II6 /1973/.

УДК 541.121./123+539.196.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ДИОКСАНА  
ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ  
МЕТОДАМИ

В.А.Городынский, Н.А.Степанова

НИИХ Ленинградского Государственного университета  
имени А.А.Жданова

Поступило 27 ноября 1975 г.

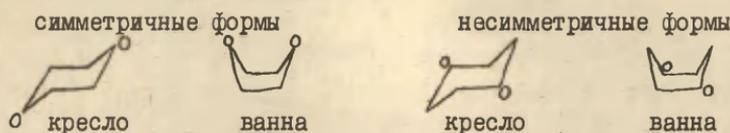
В рамках модельных представлений Онзагера диэлькометрическим и спектроскопическим методами исследованы строение и свойства 1,4-диоксана. Диэлькометрическим методом получены термодинамические характеристики перехода кресло-ванна. На основе изучения смещения полос поглощения исследуемых молекул в различных растворителях, включающих 1,4-диоксан, и с использованием представлений теории спектроскопии универсальных межмолекулярных взаимодействий УММВ получено значение свободной энергии перехода кресло-ванна  $\Delta F_{\kappa-\beta}$  в диоксане. Найденные независимым способом значения  $\Delta F_{\kappa-\beta}$  оказались близки друг другу.

Спектроскопические исследования показали также принципиальную возможность конформационной перестройки молекулы диоксана за счет энергии электростатического поля растворенных в нем молекул.

Одной из актуальных проблем современной химии, тесно связанной с реакционной способностью молекул в растворах, является проблема прогнозирования свойств растворителей, состоящих из нежестких молекул, способных переходить из одной конформерной формы в другую. В качестве типичного примера подобного растворителя, неоднократно привлекавшего внимание учёных (1-19), можно назвать 1-4 диоксан. В связи с этим было проведено комплексное исследование свойств диоксана спектроскопическими и диэль-

кометрическими методами с привлечением представлений теории УММВ.

Молекула 1,4-диоксана может существовать, как известно, в виде нескольких конформеров:



Для упрощения расчетов, аналогично тому, как принималось ранее в работах (17,18), будем считать, что основные свойства диоксана как растворителя можно удовлетворительно охарактеризовать, сведя число вероятных конформеров к двум, а именно, к симметричным формам кресла и ванны. Рассмотрим вопрос об электрических свойствах диоксана, полагая, что он представляет собой смесь указанных конформеров. В соответствии с представлениями физики диэлектриков, диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) бинарного растворителя, характеризуемого отсутствием специфических, локальных взаимодействий между образующими его молекулами, следующим образом выражается через диэлектрические проницаемости компонент (применительно к диоксану - конформеров).

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{\epsilon_B-1}{\epsilon_B+2} V_B + \frac{\epsilon_K-1}{\epsilon_K+2} V_K \quad \dots(1)$$

где  $V_B$  и  $V_K$  - объемные доли, а  $\epsilon_B$  и  $\epsilon_K$  - диэлектрические проницаемости форм ванны и кресла диоксана. Учитывая, что окончательная точность используемого нами модельного подхода не превышает 15-25%, преобразуем выражение (1) к виду:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{\epsilon_B-1}{\epsilon_B+2} N_B + \frac{\epsilon_K-1}{\epsilon_K+2} N_K \quad \dots(2)$$

где  $N_B$  и  $N_K$  - мольные доли соответствующих конформеров.

Приведенное соотношение позволяет оценивать процентное содержание полярной формы диоксана в чистом диоксане при ус-

ловии, если заранее известны значения  $\frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2}$  и  $\frac{\epsilon_K - 1}{\epsilon_K + 2}$ .

Величина  $\frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2}$  определяется суммой электронной ( $P_E$ ) и ядерной ( $P_A$ ) поляризации. Значение  $P_E$  может быть найдено по обычной методике путем исследования зависимости функции показателя преломления диоксана от частоты света в оптическом диапазоне. Так, экстраполяция значений функции  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  от  $\sqrt{\nu^2}$  до  $\nu = 0$  дала результат  $P_E = 21,0 \text{ см}^3$ , находящийся в хорошем согласии со значением, приведенным в работе (6). Величина  $P_A = 2,6 \text{ см}^3$  была заимствована из литературных данных (20). В работе (20) значение  $P_A$  было найдено с помощью измерений показателей преломления чистого диоксана в ИК-области. Для оценки  $\epsilon_B$  мы воспользовались известным выражением Онзагера (21)

$$\frac{\mu^2}{V} = \frac{(\epsilon_\infty - \epsilon_\infty)(2\epsilon_B - \epsilon_\infty)3KT}{(\epsilon_\infty + 2)^2 \cdot \epsilon_B} \dots (3)$$

Необходимые для расчета данные были получены следующим образом: дипольный момент формы ванны диоксана находился по векторной схеме, рассчитанное значение  $\mu_B = 2,4D$  совпало с величиной, полученной в работе (17). Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty$ , связанная с электронной и ядерной поляризациями полярной формы диоксана, принималась близкой статической диэлектрической проницаемости для его неполярной формы, т.е.

$\epsilon_\infty = \epsilon_K$ . Структурный радиус молекулы диоксана ( $r$ ) определялся через объем, приходящийся на одну молекулу в растворе. В таблице I представлены экспериментально найденные значения

$\epsilon$  и  $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$  для различных температур; значения

$\frac{\epsilon_K - 1}{\epsilon_K + 2}$  и  $\frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2}$ , полученные с помощью описанного выше

метода; величины мольной доли формы ванны  $N_B$  и константы равновесия для перехода кресло-ванна  $K_p$ . Обращает на себя внимание тот факт, что константа конформационного равновесия

$K_p$  практически не зависит от температуры. Это свидетельствует о близости к нулю величины энтальпии перехода кресло-ванна в жидком диоксане. Воспользовавшись известным выражением

ем изотермы химической реакции, определим значение стандартной свободной энергии данного перехода ( $\Delta F_{K-B}^{\circ}$ ). Её величина оказалась равной 2,3 ккал/моль.

Таблица I

$t^{\circ}C$	$\epsilon$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$	$\frac{\epsilon_K-1}{\epsilon_K+2}$	$\frac{\epsilon_B-1}{\epsilon_B+2}$	$N_B\%$	$K_p$
25	2,2058	0,287	0,276	0,806	2,1	0,021
30	2,2008	0,286	0,274	0,801	2,1	0,021
40	2,1818	0,283	0,272	0,793	2,1	0,021
50	2,1638	0,279	0,268	0,784	2,1	0,021

Для получения дальнейшей информации о строении и свойствах диоксана была использована теория спектроскопии межмолекулярных взаимодействий для случая двухкомпонентных растворителей. Известно, что состав сольватной оболочки полярной молекулы исследуемого вещества в бинарном растворителе может существенно отличаться от соотношения компонент, образующих растворитель (обычно полярный + неполярный) (22-24). При этом избыточная концентрация полярной компоненты растворителя в ближайшем окружении исследуемой молекулы возрастает с увеличением энергии ориентационно-индукционных взаимодействий между исследуемой молекулой и её сольватной оболочкой. Естественным пределом, к которому будет стремиться состав сольватной оболочки с увеличением энергии ММВ, является, очевидно, оболочка, целиком состоящая из молекул полярного компонента смешанного растворителя. Параметром молекулы, определяющим энергию её ориентационно-индукционных ММВ со средой, служит в соответствии с развиваемым нами подходом отношение  $\frac{\mu^2}{a^3}$ , где  $a$  — онзагеровский радиус молекулы. Представлялось интересным, выбрав заранее ряд молекул с заметно изменяющимся параметром  $\frac{\mu^2}{a^3}$ , определить локальные диэлектрические характеристики, а затем и состав сольватных оболочек данных молекул в диоксане, используя методы спектроскопии ММВ. Остановимся подробнее на этом вопросе.

Полное выражение, описывающее смещение электронной полосы поглощения исследуемой молекулы в зависимости от растворителя (25) имеет вид:

$$\tilde{\nu}^a = \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1 \right) \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} C_1^a + \frac{n^2-1}{n^2+2} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1 \right) (C_2^a - C_1^a) + \\ + \frac{n^2-1}{n^2+2} C_3^a + \frac{n^2-1}{2n^2+2} C_4^a \quad \dots (4),$$

где  $C_1^a, C_2^a, C_3^a, C_4^a$  — соответствующие молекулярные параметры выражения (25). В случае многокомпонентных растворителей в приведенное выше соотношение следует подставлять локальные значения показателей преломления  $n_n$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_n$  растворителей, характеризующие оптические и диэлектрические свойства последних в непосредственной близости от исследуемой молекулы. Выражение (4) можно существенно упростить, если ограничить круг используемых растворителей условием близости их показателей преломления. При этом для однокомпонентных растворителей (4) переходит в формулу (5), которая в случае многокомпонентных растворителей имеет вид (6):

$$\tilde{\nu}^a = \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1 \right) \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} C_1^a + \tilde{\nu}_0^a \quad \dots (5)$$

$$\tilde{\nu}^a = \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1 \right) \frac{\epsilon_n-1}{\epsilon_n+2} C_1^a + \tilde{\nu}_0^a \quad \dots (6)$$

где  $\tilde{\nu}_0^a$  — частота перехода в исследуемой молекуле для значения функции  $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = 0$ . Выражение (5) было использовано для определения параметров молекулы  $C_1^a$  и  $\tilde{\nu}_0^a$ . Подставив затем полученные с помощью (5) значения  $C_1^a$  и  $\tilde{\nu}_0^a$  в (6), можно найти интересующие нас значения функций  $\frac{\epsilon_n-1}{\epsilon_n+2}$  для диоксана. В качестве объектов исследования был выбран хорошо ранее изученный ряд пара-замещенных нитробензола.

Как видно из таблицы 2, значения функций  $\frac{\epsilon_n-1}{\epsilon_n+2}$  возрастают по мере увеличения параметра исследуемых молекул  $\frac{\mu^2}{a^3}$ , стремясь к своему пределу  $\frac{\epsilon_n-1}{\epsilon_n+2}$ , равному  $\approx 0,8$

для чистой полярной формы диоксана /ср. с табл. I/.

Таблица 2

Величины параметров  $c_1^a$ ,  $\frac{\mu^2}{a^3}$  и  $\bar{\nu}_0^a$  для выбранного ряда молекул, а также значение функции  $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$  для диоксана как растворителя.

Вещество	$c_1^a$ (см <sup>-1</sup> )	$\frac{\mu^2}{a^3} \cdot 10^{12}$ (эрг)	$\bar{\nu}_0^a$ (см <sup>-1</sup> )	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$
1. Нитробензол	1700 ± 100	0,38	40 000 ± 100	0,70±0,07
2. p-нитротолуол	2900 ± 400	0,40	38 900 ± 300	0,70±0,10
3. p-нитроанилин	4800 ± 700	0,54	32 500 ± 600	0,70±0,12
4. p-нитрофенол	4200 ± 800	0,35	36 300 ± 500	0,66±0,13
5. p-диметиламино-β-нитростильбен	3500 ± 300	0,10	26 600 ± 300	0,61±0,06
6. p-диметиламино-β-нитростирол	1800 ± 300	0,27	25 200 ± 300	0,61±0,11
7. p-диметиламино-бензильден-p-нитроанилин	2700 ± 200	0,11	27 600 ± 200	0,53±0,04

На рис. I представлена типичная зависимость смещения полосы поглощения исследуемого вещества от функции универсального межмолекулярного взаимодействия 
$$F(\epsilon) = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1 \right)$$

Обработка полученных экспериментально зависимостей  $\nu = \{ [F(\epsilon)]$  производилась с помощью выражения (5) по методу наименьших квадратов. Доверительный интервал значений  $c_1^a$  и  $\bar{\nu}_0^a$  получен для вероятности 99%. Из рис. I видно, что величина отклонения точки диоксана от общей зависимости в несколько раз превосходит доверительный интервал

Полученные результаты позволяют решить задачу определения мольной доли полярного компонента в чистом диоксане. Действительно, как было показано ранее (26), мольная доля полярного компонента бинарного растворителя в сольватной оболочке исследуемой молекулы ( $X_2$ ) может быть представлена следующим образом:

$$X_B = \frac{1}{N_K/N_B \cdot \exp(-\Delta\Delta F/RT) + 1} \quad \dots 7,$$

где  $N_K$  и  $N_B$  - мольные доли неполярной и полярной форм диоксана,  $\Delta\Delta F$  - разность изменений свободной энергии исследуемой молекулы для фазового перехода пар - раствор в диоксане, находящемся целиком в форме кресла и перехода пар - раствор диоксана, состоящий только из формы ванны. Учитывая, что  $\ln N_K/N_B = \Delta F_{K-B}^0 / RT$ , преобразуем выражение (6):

$$X_B = \frac{1}{\exp[(\Delta F_{K-B}^0 - \Delta\Delta F)/RT] + 1} \quad \dots (8)$$

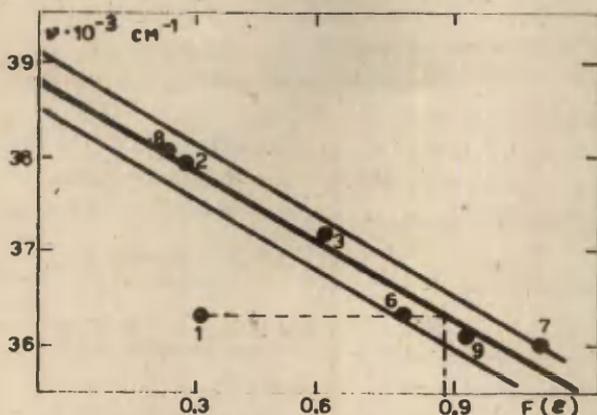


Рис. 1. Зависимость положения максимума длинноволновой полосы поглощения в электронном спектре нитротолуола от функции универсального взаимодействия растворителя  $F(\epsilon)$ . I. Диоксан. 2. Циклогексан. 3. Диэтиловый эфир. 4. Ацетон. 5. Нитрометан. 6. Метилацетат. 7. Ацетонитрил. 8. n-Гексан. 9. Дихлорэтан. 10. Этанол. 11. n-Пропанол. 12. n-Бутанол. Коэффициент корреляции 0,96

Как было показано ранее (26), значение величины  $\Delta\Delta F$  может быть найдено из соотношения:

$$\Delta\Delta F = \frac{\mu^2}{\alpha^3} \left( \frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} - \frac{\epsilon_K - 1}{\epsilon_K + 2} \right) + \Delta W_g + \Delta W_n \quad \dots (9)$$

Первый член этого выражения учитывает изменение свободной

энергии ориентационно-индукционного взаимодействия исследуемой молекулы со средой при замене растворителя диоксана в форме ванны на диоксан в форме кресла, второй и третий члены учитывают изменение дисперсионной энергии и энергии образования полости в том же процессе. Принимая  $\Delta W_g = 0$ , получим:

$$\Delta \Delta F = \frac{\mu^2}{a^3} \left( \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_K - 1}{\epsilon_K + 2} \right) + \Delta W_n \quad \dots (10)$$

Величина  $\Delta W_n$  была рассчитана по методу описанному в (24), и оказалось равной 0,26 ккал/моль. С другой стороны мольная доля полярной компоненты диоксана в сольватной оболочке исследуемой молекулы  $\chi_\beta$  в случае отсутствия заметных специфических взаимодействий между данной молекулой и молекулой диоксана может быть найдена из выражения (2) с использованием полученных ранее значений  $\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2}$ .

В таблице 3 представлены значения  $\Delta \Delta F$  и  $\Delta F_{K-\beta}$ , рассчитанные по выше описанному методу для молекул, не образующих прочных водородных связей с молекулой диоксана.

Таблица 3.

Вещество	$\chi_\beta$	$\Delta \Delta F$ ккал/моль	$\Delta F_{K-\beta}$ ккал/моль
1. Нитробензол	0,8	2,7	1,9
2. Нитротолуол	0,8	2,8	2,0
3. p-Диметил-амино- β-нитростирол	0,6	1,9	1,6
Среднее значение			1,8

Сопоставление свободных энергий перехода кресло-ванна  $\Delta F_{K-\beta}$ , найденных диэлькометрическим ( $\Delta F_{K-\beta} = 2,3$  ккал/моль) и спектроскопическим ( $\Delta F_{K-\beta} = 1,8$  ккал/моль), методами показывает их вполне удовлетворительное согласие. Важно отметить, что величина  $\Delta \Delta F$  заметно превосходит свободную энергию перехода кресло-ванна для диоксана (см. табл.2). Это обстоятельство позволяет высказать предположение о способности полярной молекулы исследуемого вещества

осуществлять конформационную перестройку молекул диоксана, входящих в состав её сольватной оболочки. Для проверки этой гипотезы был приготовлен модельный диоксан, состоящий из смеси полярного и неполярного растворителей и обладающий электрическими свойствами, близкими к реальному диоксану. В качестве растворителей для получения такой системы были выбраны циклогексан и дихлорэтан, моделирующие неполярную и полярную формы диоксана (см. табл. 4).

Таблица 4 .

Растворитель	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$
1. Дихлорэтан	0,263	0,750
2. Циклогексан	0,256	0,256
3. Модельный диоксан	0,256	0,287
4. I,4-Диоксан	0,253	0,287

Следует отметить, что содержание в модельном диоксане полярной компоненты ( $N_p \approx 0,08$  м.г.) существенно превосходит содержание полярной формы в реальном диоксане. Модельный диоксан был использован для получения зависимостей смещения длинноволновой полосы поглощения в электронном спектре нитробензола от объемного состава многокомпонентных растворителей: гептан-диоксан, гептан-модельный диоксан (см.рис. 2)

Известно (24), что смещение полосы поглощения в зависимости от состава бинарного растворителя имеет обычно нелинейный вид, причем, степень отклонения полученной зависимости от линейной определяется, с одной стороны, энергией УММВ молекулы с компонентами растворителя, с другой стороны, соотношением компонент в данном растворителе. В случае близости макрохарактеристик компонент и состава бинарного растворителя характер смещения полос поглощения исследуемых молекул должен быть аналогичным. Сравнение полученных зависимостей смещения спектров от состава бинарного растворителя показывает их существенное различие (см.рис. 2).

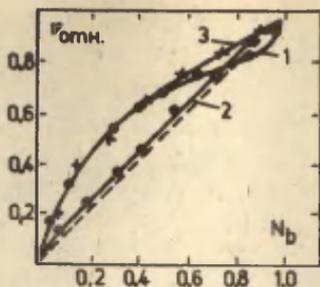


Рис. 2. Зависимость относительного сдвига полосы поглощения нитробензола от объемного процента полярного растворителя. 1. Диоксан-н-гептан. 2. Модельный диоксан-н-гептан. 3. Дихлорэтан-н-гептан.

Так, сольватная оболочка исследуемых молекул для смеси гептан-диоксан обогащена полярными молекулами растворителя в заметно большей степени, чем для смеси гептан-модельный диоксан. Важно отметить, что ход зависимости  $\nu_{отн.}$  от  $N_b$  в системе гептан-дихлорэтан близок к ходу зависимости в системе гептан-диоксан. На основании проведенного сопоставления можно высказать предположение, что приблизительно 80% полярных молекул диоксана оказались в сольватной оболочке исследуемых молекул не за счет диффузии, а вследствие их конформационной перестройки. Отсюда можно сделать вывод, что отмеченные аномалии в поведении диоксана как растворителя являются следствием не только наличия в нем полярных конформеров, но и способности диоксана претерпевать конформационные перестройки за счет энергии ММВ растворенных в нем молекул.

Проведенные исследования несколько не умаляют значения образования водородной связи протоно-донорных молекул с молекулами диоксана во многих процессах. Они не исключают также того обстоятельства, что водородная связь в некоторых случаях может оказать решающее влияние на скорость и механизм хими-

ческих реакций. По-видимому, так называемый "диоксанный эффект", заключающийся в том, что дипольные моменты молекул, измеренные в чистом диоксане диэлектрическим методом обычно несколько выше, чем полученные в бензоле, связан в основном со специфическими взаимодействиями в диоксане. Полученные нами данные, выясняющие роль универсальных ММВ в свойствах диоксана как растворителя, лишь подчеркивают необходимость совместного рассмотрения проблемы диоксанового эффекта с точки зрения как универсальных, так и специфических межмолекулярных взаимодействий.

В заключение авторы приносят благодарность проф. Н. Г. Бахшиеву за ценные замечания, высказанные в процессе обсуждения материалов статьи.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Васильев В. Г., Сыркин Я. К., Ж. Ф. Х., 1941, т. 15, 254-255.
2. Sutton L. E., Brockway L. O., J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, 473-483.
3. Burket S. C., Badger R. M., J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, 4397-4405.
4. Saksena B. D., Raiaada P. S., Proc. Indian Acad. Sci., 1952, v. 36A, 267-277.
5. Kubo M., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 1936, v. 29, 179-187.
6. Yasumi Masasi, Shirai Michio, Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, v. 28, 193-196.
7. Williams I. W., J. Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, 1831-1837.
8. Smith C. P., Walls W. S., J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, 2261-2270.
9. Hunter E. C. B., Partington J. R., Am. Chem. Soc., 1933, 87-90.
10. Böeseken J., Tellegen F., Henriguez P. C., Rec. trav. chim., 1935, v. 54, 733-739.
11. Vaughan W. C., Phill. Mag., 1939, v. 27, 669-676.
12. Schwingel C. H., Greene E. W., J. Am. Chem. Soc., 1934, v. 56, 653-654.
13. Le Fevre R. J. W., Narayana Rao D. A. A. S., Austr. J. Chem., 1955, v. 8, 329-338.

14. Ramsay D.A., Proc. Roy. Soc., 1947, v. H190, 562-574.
15. Hassel O., Fra. Fysik Verden, 1947, v. 7, 1648.
16. Мидзусима "Строение молекул и внутреннее вращение" М, 1957.
17. Ledger M.B., Suppan P., Spectrochim. Acta, 1967, v. 23 A, 3207-3211.
18. Ledger M.B., Suppan P., Spectrochim. Acta, 1967, v. 23 A, 641-653.
19. Бахшиев Н.Г., Алтайская А.В., Опт. и спектр. 1969, 26, 950.
20. Cartwright C.H., Errera J., Proc. Roy. Soc. A, 1936, 154.
21. Onaager L., J. Am. Chem. Soc., 1936, v. 58, 1486.
22. Midwinter J.E., Suppan P., Spectrochim. Acta, 1969, v. 25 A, 953-958.
23. Бахшиев Н.Г., Волков В.П., Алтайская А.В., Опт. и спектр., 1970, т. 28, 51.
24. Городынский В.А., Бахшиев Н.Г., Опт. и спектр., 1971, 31, 218-223.
25. Бахшиев Н.Г. "Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий", Наука, 1972.
26. Городынский В.А., Бахшиев Н.Г., Теоретич. и эксперимент. химия, т. 7, 631, 1971.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С  $\alpha$ -ХИМОТРИПСИНОМ. X. ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ  
КИСЛОТНОЙ ЧАСТИ ТИОФОСФОНАТОВ

П.Ф.Сикк, А.А.Абдувахабов<sup>\*</sup>, А.А.Аавиксаар

Сектор биохимии Института кибернетики АН ЭССР, Таллин

Поступило 28 ноября 1975 г.

Определены бимолекулярные константы скорости реакции  $\alpha$ -химотрипсина с фосфорорганическими квазисубстратами  $(\text{RO})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ -н., где R - нормальный или разветвленный углеводородный радикал (25,0°C, pH 7,6, 0,04 M Na-веронал-HCl буфер). Показано, что реакционная способность квазисубстратов зависит от гидрофобности радикала R и до значения  $\mathcal{L} \sim 3$  описывается уравнением  $\log k_1 = \text{const} + \psi' \mathcal{L}$ , где  $\psi' = 1,49 \pm 0,12$ , независимо от типа разветвления (13 соединений), а при  $\mathcal{L} > 3$   $\log k_1$  ложатся на отдельную прямую с наклоном  $-0,54 \pm 0,11$  (6 соединений). Сделан вывод, что образование излома на графике зависимости  $\log k_1$  от  $\mathcal{L}$  определяется предельной длиной основной цепи алкоксильного радикала, в то время как при "допустимой" протяженности заместителя изменение реакционной способности квазисубстратов зависит исключительно от гидрофобности R, учитываемой его  $\mathcal{L}$ -константами.

При реакции  $\alpha$ -химотрипсина (ХТ) с н-бутиловыми эфирами С-алкилметилтиофосфоновых кислот,  $(\text{RO})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ -н, изо-разветвление углеводородного радикала  $[\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n]$  в кислотной части квазисубстрата не приводило к значительному изменению бимолекулярных констант скоростей реакции<sup>1</sup>

<sup>\*</sup> Настоящий адрес: Отдел биоорганической химии АН УзССР, Ташкент.

( $k_1$ ), по сравнению с квазисубстратами, где R - нормальный углеводородный радикал. Соединения с разветвленными углеводородными радикалами в O-алкильном заместителе имели при одинаковой длине основной цепи несколько большие значения  $k_1$ , чем квазисубстраты с нормальными радикалами<sup>2</sup>, что аналогично влиянию разветвления на эффективность конкурентного ингибирования активности ХТ алифатическими спиртами<sup>3</sup>. Величины  $\log k_1$  для последних коррелируются с логарифмами коэффициентов распределения ( $\log P$ ) спиртов в системе неводный растворитель (октанол) - вода, независимо от того, является ли углеводородная цепь спирта нормальной или разветвленной<sup>3,4</sup>.

На основании этих данных можно предполагать, что влияющие строения алкоксильного радикала в кислотной части соединений  $(RO)(CH_3)P(O)SX$  на их  $k_1$  в реакции с ХТ может быть полностью описано с помощью  $\pi$ -константы<sup>5,6</sup> заместителя R, характеризующей его гидрофобность. Для проверки этого предположения в настоящей работе, в дополнение к упомянутым литературным данным<sup>1</sup>, были определены бимолекулярные константы скорости реакции ХТ с рядом квазисубстратов  $(RO)(CH_3)P(O)SC_4H_9-n$ , имеющих сильно разветвленные O-алкильные заместители. Составлена реакционная серия, в которой  $\pi$ -константа радикала R при одинаковой длине его основной цепи меняется в пределах 1,5 единицы.

### Экспериментальная часть

$\mathcal{L}$ -химотрипсин - кристаллический препарат Завода медицинских препаратов Ленинградского мясокомбината им. С.М.Кирова.

Синтез и физические свойства фосфорорганических ингибиторов (ФОИ) описаны ранее<sup>7-9</sup>.

Этиловый эфир N-ацетил-L-тирозина (АТЭЭ) - препарат фирмы "Реанал".

Na-веронал - перекристал. из бидист. воды, суш. при 110°C.

Ацетонитрил – суш. над.  $P_2O_5$ , перегоняли на ректиф. колонке. Перед последней перегонкой суш. над.  $K_2CO_3$ , т. кип.  $81,8^\circ C$  при 759 мм Hg.

HCl – "х.ч."

KOH – Reinst, VEB chem. Werke, Buna.

I-октанол – "ч.д.а."

Использовалась бидистиллированная вода.

Реакцию ХТ с фосфорорганическими квазисубстратами проводили при  $25,0 \pm 0,1^\circ C$  и  $pH = 7,60 \pm 0,02$  в 0,04 М буферном растворе Na-веронал-HCl. Запасной раствор ХТ готовили в  $10^{-3}$  М HCl, запасные растворы фосфорорганических соединений и АТЭЭ – в ацетонитриле.

Скорость реакции ФОИ с ХТ определяли на pH-стате ("Радиометр", комплект ТТТ1d/SBR2c/ABU1c) по остаточной активности фермента, используя АТЭЭ в качестве субстрата. Реакцию проводили в условиях избытка квазисубстрата,  $[Q]_0 \gg [E]_0$ , до глубины торможения фермента не менее 40–60%. Методика кинетических измерений описана ранее<sup>10</sup>.

Бимолекулярные константы скорости определяли из зависимостей наблюдаемых констант первого порядка,  $k_I$ , от  $[Q]_0$ , согласно уравнению:

$$k_I = k_{I,0} + k_1[Q]_0, \quad (I)$$

где  $k_{I,0}$  – константа скорости спонтанной инактивации фермента в течение реакции с квазисубстратом<sup>II</sup>. В случае малоактивных ФОИ ( $k_1 < 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ) скорость спонтанной инактивации ХТ в условиях опыта была соизмерима со скоростью реакции ХТ с ФОИ. Не учитывая это обстоятельство, ранее для соединений  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)F(O)SC_4H_9$  – н с  $n = 1-3$  были опубликованы<sup>1,2</sup> завышенные значения бимолекулярных констант скоростей. В настоящей работе для этих ФОИ (соединения № I–4 в таблице I) приводятся исправленные величины  $k_1$ , найденные из зависимостей (I).

## Результаты и их обсуждение

Определенные в настоящей работе и взятые из литературы<sup>1,2</sup> бимолекулярные константы скорости реакции ХТ с *n*-бутиловыми эфирами *O*-алкилметилтиофосфоновых кислот, содержащими в кислотной части нормальные и разветвленные *O*-алкильные заместители, приведены в таблице I. Константы гидрофобности для нормальных углеводородных радикалов рассчитывали исходя из предположения, что каждая метиленовая группа вносит в  $\overline{K}$ -константу радикала аддитивный вклад 0,5 единицы<sup>5,6</sup>. Разветвление радикала в алифатических соединениях приводит, как правило, к уменьшению его  $\overline{K}$ -константы, по сравнению с нормальной углеводородной цепью с тем же числом метиленовых группировок (см.<sup>6,12,13</sup>). В этом можно убедиться на основе проведенного в табл. 2 сопоставления  $\log R$  для нормальных и разветвленных спиртов<sup>6,12,13</sup>. Из таблицы видно, что разветвление в  $\alpha$ -положении по отношению к функциональной группе уменьшает  $\log R$  приблизительно на 0,3 единицы, а разветвление в более отдаленных от функциональной группы положениях - на 0,2 единицы. При этом, для 2,2-диметилпропилового заместителя эффект разветвления практически отсутствует. Проведенное в настоящей работе определение<sup>\*</sup> констант распределения ФОИ  $\left\{ \left[ (\text{CH}_3)_3\text{CSH}(\text{CH}_3)\text{O} \right] (\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{S}}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 \right\} \text{CH}_3\text{SO}_4^-$  и  $\left\{ \left[ \text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{O} \right] (\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{S}}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 \right\} \text{CH}_3\text{SO}_4^-$  в системе октанол - вода выявило то же самое и в случае другого сильноразветвленного радикала,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}(\text{CH}_3)-$  ( $\log R$  для указанных ФОИ имели одинаковые значения -2,63).

На рис. I показана зависимость констант  $\log k_1$  от  $\overline{K}$  для углеводородных радикалов *R*. Из рисунка видно, что  $\log k_1$  возрастают по мере увеличения гидрофобности заместителя до  $\overline{K} = 3$  (параметры корреляции приведены в таблице 3). Наклон этой прямой,  $\Psi^1 = 1,49 \pm 0,12$ , существенно не изменяется

<sup>\*</sup> Методика определения  $\log R$  для ФОИ описана в работе<sup>14</sup>

Таблица I

Бимолекулярные константы скорости реакции  $\alpha$ -химо-трипсина с n-бутиловыми эфирами O-алкилметилтиофосфоновых кислот,  $(\text{RO})(\text{OH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SO}_2\text{H}_9$ -н. Температура 25,0°C, pH = 7,6, 0,04 M Na-веронал - HCl буфер, концентрация ацетонитрила 0-0,5 об.%.

№ Ц/П	R	$k_1$ [M <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> ]	$\pi$ а)
1	OH <sub>3</sub>	(4,73 ± 0,29) · 10 <sup>-4</sup>	0,5
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(7,26 ± 0,01) · 10 <sup>-4</sup>	1,0
3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(9,16 ± 1,25) · 10 <sup>-3</sup>	1,5
4	(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	(8,64 ± 1,67) · 10 <sup>-4</sup>	1,2
5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(1,02 ± 0,03) · 10 <sup>-1</sup> б)	2,0
6	(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub>	(4,68 ± 0,34) · 10 <sup>-2</sup> в)	1,8
7	OH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> OH(OH <sub>3</sub> )	(3,48 ± 0,50) · 10 <sup>-2</sup> в)	1,7
8	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(2,84 ± 0,18) · 10 <sup>-1</sup> б)	2,5
9	(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(2,85 ± 0,06) · 10 <sup>-1</sup> в)	2,3
10	(OH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH <sub>2</sub>	(7,15 ± 0,90) · 10 <sup>-2</sup>	2,5
11	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1,66 ± 0,05 б)	3,0
12	(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH(OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(5,10 ± 0,29) · 10 <sup>-1</sup> в)	2,8
13	(OH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH(OH <sub>3</sub> )	1,36 ± 0,14 б)	3,0
14	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	1,51 ± 0,05 б)	3,5
15	(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	2,47 ± 0,06 в)	3,3
16	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	(9,61 ± 0,50) · 10 <sup>-1</sup> б)	4,0
17	(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	1,16 ± 0,07 в)	3,8
18	OH <sub>3</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH(OH <sub>3</sub> )	2,16 ± 0,07	3,7
19	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	(5,40 ± 0,43) · 10 <sup>-1</sup> б)	4,5
20	(OH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH(OH <sub>3</sub> ) <sup>Г)</sup>	2,73 ± 0,13	3,0
21	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>Г)</sup>	4,63 ± 0,25 б)	3,0

а) Расчет  $\pi$ -констант см. в тексте. б) Литературные данные 2. в) Литературные данные 1. г) Уходящая группа -SO<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Таблица 2

Сопоставление  $\log P$  для спиртов с нормальной и разветвленной углеводородной цепью

Соединение	$\log P$ а)	$\Delta \pi$ на одно разветвление
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	0,61	-0,27
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,88	
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	0,37	-0,26
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,88	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	0,86	-0,27
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	1,40	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	0,65	-0,23
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,88	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1,16	-0,24
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	1,40	
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$	1,36	-0,04
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	1,40	

а) Логарифмы коэффициентов распределения в системе октанол - вода <sup>12, 13, 6</sup>.

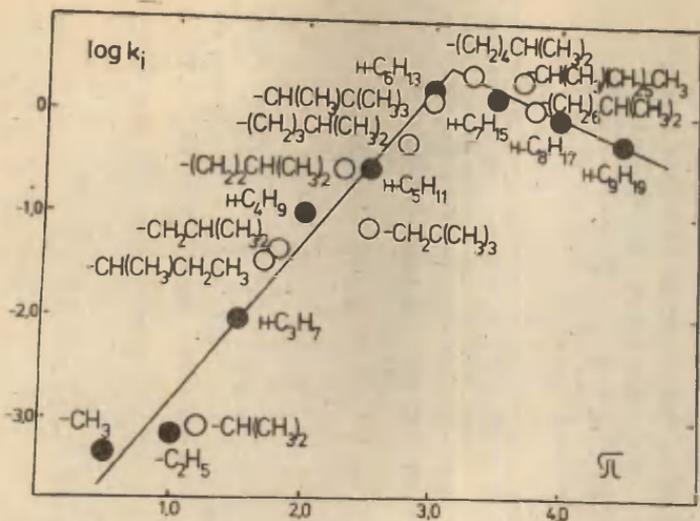


Рис. I. Зависимость логарифмов бимолекулярных констант скоростей реакции  $\alpha$ -химотрипсина с соединениями  $(\text{RO})(\text{OH}_2)\text{P}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ -н от  $\bar{n}$ -константы углеводородного радикала R. ● - нормальные радикалы. ○ - разветвленные радикалы. Расчет  $\bar{n}$ -констант см. в тексте, условия опытов - в таблице I.

при исключении из корреляции производных с разветвленными углеводородными заместителями (серия Ib в таблице 3) или при замещении уходящей группы  $-\text{SC}_4\text{H}_9$ -н на  $-\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$ <sup>15,16</sup> (серия II) или на  $-\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>15</sup> (серия III).

Из рис. I также видно, что  $\log k_1$  для квазисубстратов, у которых  $\bar{n}$ -константа углеводородного радикала превышает величину 3, ложатся на отдельную прямую (серия Ia, наклон  $-0,54 \pm 0,11$ ).

Таблица 3

Зависимость реакционной способности квазиуобстратов хлороглицина (RO)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P(O)OH от гидрофобности углеводородного радикала R в их кислотной части. Результаты коррелиции логарифмов бимолекулярных констант скоростей, log k<sub>1</sub> с [σ-константами заместителя, согласно уравнению log k<sub>1</sub> = const + ϕσ<sub>R</sub>.

# п/п	R	X	Наклон а)		r	s	Ссылка
			φ	φ'			
I	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , n = 1 - 6 <sup>0</sup>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -H	1,49 ± 0,12	0,965	0,332		
Ia	O <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , n = 6 - 9 <sup>б)</sup>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -H	-0,54 ± 0,11	0,930	0,100		
Io	H-O <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , n = 1 - 6	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -H	1,52 ± 0,12	0,988	0,251		
II	H-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , n = 1 - 6	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,33 ± 0,08	0,993	0,165	15,16	
III	H-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , n = 1 - 6	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>в)</sup>	1,34 ± 0,08	0,993	0,170	15	

а) Интервал достоверности 95%.

б) Нормальные и разветвленные углеводородные радикалы, см. текст.

в) Соединения использовались в виде солей с CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

До излома, наблюдаемого на графике зависимости  $\log k_1$  от  $\mathcal{N}$  при  $\mathcal{N} = 3$ , только точка для 2,2-диметилпропилового производного несколько отклоняется от корреляционной прямой. Это нельзя объяснить стерическим эффектом заместителя, так как точки для остальных соединений с разветвленными и нормальными заместителями попадают на общую прямую. Длина основной цепи углеводородного радикала также не существенна для реакционной способности изученных квазисубстратов. Это вытекает из сопоставления констант  $k_1$  для соединений, имеющих одинаковую длину основной цепи в радикале  $\nu$ , в частности, из сопоставления  $k_1$  для производных с  $n$ -пропиловым, изобутиловым, втор-бутиловым, 2,2-диметилпропиловым и 1,2,2-триметилпропиловым радикалами. Из табл. I видно, что константы  $k_1$  этих соединений изменяются на два порядка величины, в зависимости от  $\mathcal{N}$ -константы  $\nu$ . Следовательно, до излома, наблюдаемого при  $\mathcal{N} = 3$  изменение реакционной способности изученных квазисубстратов,  $n$ -бутиловых эфиров  $O$ -алкилметилтиофосфоновых кислот, зависит только от гидрофобности углеводородного радикала в кислотной части соединения. Это, по всей вероятности, справедливо и для квазисубстратов серии II (табл. 3), где константы  $k_1$  для  $n$ -гексилового<sup>2</sup> и 1,2,2-триметилпропилового производных имеют близкие величины (см. № 20 и 21 в табл. I).

После излома, наблюдаемого при  $\mathcal{N} = 3$ , константы  $\log k_1$  уменьшаются при увеличении  $\mathcal{N}$  (см. рис. I), независимо от разветвления радикала  $\nu$ . Это не противоречит сделанному выше выводу о зависимости  $\log k_1$  от гидрофобности  $\nu$ . Однако, вопрос о том, что определяет появление излома<sup>17</sup>, величина  $\mathcal{N}$  или протяженность (длина основной цепи) заместителя, или оба этих фактора, на основе полученных данных не может быть решен. Для обсуждения этого вопроса необходимо иметь квазисубстраты, у которых при "допустимой" длине (не превышающей длины  $n$ -гексильного радикала) величина  $\mathcal{N}$  существенно превышает значение 3, например, квазисубстраты с радикалами  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_n$ -, где  $n = 3$  и 4.

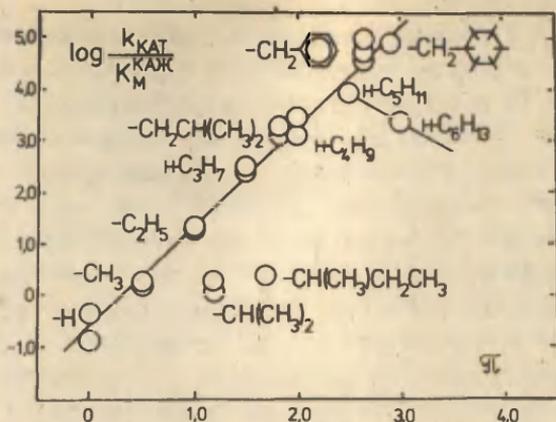


Рис. 2. Зависимость логарифмов бимолекулярных констант скоростей реакции  $\alpha$ -химотрипсина с субстратами  $\text{OH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{R}_2)\text{C}(\text{O})\text{OSi}_3$ , <sup>18,19,22,24</sup> от  $\Pi$ -константы  $R_2$ . Температура 25°C, pH = 7,8–8,0, 0,1 M NaCl или KCl. Расчет  $\Pi$ -констант см. в тексте.

Отметим, что для реакции ХТ с метиловыми эфирами  $\text{H}$ -ацетил- $L$ -аминокислот,  $\text{OH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHCH}(\text{R}_2)\text{C}(\text{O})\text{OSi}_3$ , в литературе имеются соответствующие этому требованию данные <sup>18-21</sup>. На рис. 2 приведена прямолинейная зависимость констант  $\log(k_{\text{кат}}/k_{\text{кат}}^{\text{каж}})$  от  $\Pi$  для алифатической боковой цепи аминокислоты,  $R_2$ . При  $R_2 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ , что соответствует  $\Pi = 2,5$ , на графике этой зависимости наблюдается излом. Константа  $\log(k_{\text{кат}}/k_{\text{кат}}^{\text{каж}})$  для субстрата с  $R_2 = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$  ( $\Pi = 3,0$ ) на 0,6 единицы меньше константы  $\log(k_{\text{кат}}/k_{\text{кат}}^{\text{каж}})$  для  $\text{n}$ -пентильного производного <sup>18</sup>. В то же время константы

$\log(k_{\text{кат}}/K_{\text{М}}^{\text{каж}})$  для производных фенилаланина<sup>18, 19, 22</sup>  
 ( $\pi = 2,63$ )\*) и  $\beta$ -циклогексилаланина<sup>18</sup> ( $\pi = 2,89$ )\*\*)  
 более чем на порядок величины выше, чем  $\log(k_{\text{кат}}/K_{\text{М}}^{\text{каж}})$   
 для производного с  $R_2 = -C_6H_{13}$ , и ложатся на продолжение  
 прямой, проведенной через  $\log(k_{\text{кат}}/K_{\text{М}}^{\text{каж}})$  для соединений,  
 у которых длина основной цепи  $R_2$  не превышает пяти мети-  
 леновых групп. Из этого можно сделать вывод, что в данном  
 ряду субстратов, и, по-видимому и в серии изученных в на-  
 стоящей работе ФОИ, образование излома на графике зависи-  
 мости логарифмов бимолекулярных констант скоростей от  $\pi$   
 определяется протяженностью (длиной основной цепи) соот-  
 ветствующего заместителя.

Из рисунка 2 видно, что в случае субстратов  
 $CH_3C(O)NHCH(R_2)C(O)SCH_3$   $\log(k_{\text{кат}}/K_{\text{М}}^{\text{каж}})$  для производных  
 валина и изолейцина, имеющих "допустимую" длину радикала  
 в  $R_2$ , резко отклоняются от корреляционной прямой\*\*\*). В  
 то же время  $\log(k_{\text{кат}}/K_{\text{М}}^{\text{каж}})$  для метилового эфира  $N$ -аце-  
 тил-L-лейцина<sup>18, 24</sup> ложится на прямую. Такое специфическое  
 влияние разветвления в  $\beta$ -положении от реакционного пент-  
 ра аминокислотного субстрата<sup>25-27</sup> и его отсутствие в слу-  
 чае  $n$ -бутиловых эфиров  $O$ -алкилметилтиофосфоновых кислот  
 связано, видимо, с различиями в ориентации заместителей у  
 карбонильного атома углерода и у тетраэдрического атома  
 фосфора.

\*)  $\pi$ -константа рассчитана из литературных данных<sup>6</sup>:

$$\pi_{C_6H_5CH_2} = \log P_{C_6H_6} + \pi_{-CH_2} \cdot$$

\*\*\*) Литературные данные<sup>17</sup>.

\*\*\*\*) Выпадение  $\log(k_{\text{кат}}/K_{\text{М}}^{\text{каж}})$  для производных валина и  
 изолейцина обусловлено, главным образом, низкими зна-  
 чениями констант скоростей в стадии ацилирования фер-  
 мента (см. 23).

## Л и т е р а т у р а

- I. Я.П.Парис, А.А.Аавиксаар, А.А.Абдувахабов, П.Ф.Сикк, Реакц. способн. орг. соедин., 7, вып. 4, 977 (1970).
2. А.А.Аавиксаар, Е.В.Розенгарт, Реакц. способн. орг. соедин., 4, вып. I, 46 (1967).
3. К.Мартинек, А.В.Левашов, И.В.Березин, Мол. биол., 4, 517 (1970).
4. К.Мартинек, А.В.Левашов, И.В.Березин, Биохимия, 36, 167 (1971).
5. T.Fujita, J.Iwasa, G.Hanesh, J. Am. Chem. Soc., 86, 5175 (1964).
6. A.Leo, G.Hanesh, D.Elkins, Chem. Rev., 71, 525 (1971).
7. А.А.Абдувахабов, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, С.С.Михайлов, В.И.Розенгарт, Р.В.Ситкевич, Докл. АН СССР, 171, 857 (1966).
8. А.А.Абдувахабов, И.И.Агабекова, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, В.И.Розенгарт, Изв. АН СССР, сер. хим., 2480 (1968).
9. А.А.Абдувахабов, И.И.Агабекова, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, В.И.Розенгарт, Изв. АН СССР, сер. хим., 1588 (1970).
- 6  
10. П.Ф.Сикк, Я.П.Парис, А.А.Аавиксаар, Реакц. способн. орг. соедин., 10, вып. 3, 837 (1973).
11. П.Ф.Сикк, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 7, вып. 4, 986 (1970).

12. C.Hansch, S.Anderson, J. Org. Chem., 32, 2583 (1967).
13. C.Hansch, J.Schaeffer, R.Kerley, J. Biol. Chem., 247, 4703 (1972).
14. П.Сикк, А.Аавиксаар, А.Абдувахабов, Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. (в печати).
15. А.А.Аавиксаар, Е.В.Розенгарт, П.Ф.Сикк, Р.А.Хербст, Реакц. способн. орг. соедин., 5, вып. 4, 1059 (1968).
16. Р.А.Хербст, А.А.Абдувахабов, А.А.Аавиксаар, Реакц. способн. орг. соедин., 10, вып. 3, 825 (1973).
17. C.Hansch, E.Coats, J. Pharm. Sci., 59, 731 (1970).
18. J.B.Jones, T.Kunitake, C.Niemann, G.E.Hein, J. Am. Chem. Soc., 87, 1777 (1965).
19. V.N.Dorovska, S.D.Varfolomeyev, N.F.Kasanskaya, A.A.Klyosov, K.Martinek, FEBS Letters, 23, 122 (1972).
20. I.V.Berezin, K.Martinek, FEBS Letters, 8, 261 (1970).
21. И.В. Березин, К.Мартинек, Биохимия, 6, 1254 (1970).
22. T.N.Pattabiraman, W.B.Lawson, Biochem. J., 126, 645 (1972).
23. I.V.Berezin, N.F.Kasanskaya, A.A.Klyosov, FEBS Letters, 15, 121 (1971).
24. M.J.Hawkins, J.R.Knowles, L.Wilson, D.Witcher, Biochem. J., 104, 762 (1967).
25. H.Abrash, C.Niemann, Biochemistry, 2, 947 (1963).
26. H.R.Waite, C.Niemann, Biochemistry, 1, 250 (1962).
27. J.B.Jones, C.Niemann, Biochemistry, 1, 1093 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АЛКОГОЛИЗА НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ  
ЭФИРОВ НА КАТИОНИТЕ КУ-2-8

Г.П.Явшиц, В.О.Рейхсфельд, Н.А.Филиппов, Т.А.Шевлякова

Ленинградский Технологический институт имени Ленсовета,  
кафедра технологии синтетических каучуков и элементо-  
органических соединений, Ленинград, Л-13, Московский пр.  
26.

Поступило 10 декабря 1975 г.

Изучено влияние заместителей на кинетику алко-  
голиза сложных эфиров в присутствии катионита КУ-2-8  
в качестве катализатора. Установлено наличие линей-  
ной зависимости между энергиями и энтропиями актива-  
ции для трех реакционных серий, что позволяет отнести  
эти серии к изокинетическим. Константы равнове-  
сия исследованных реакций удовлетворительно коррели-  
руются с константами заместителей Тафта. Для кон-  
стант скорости и сорбируемостей компонентов из ре-  
акционных смесей подобные зависимости имеют перелом  
при переходе от электронодонорных к электроноакцеп-  
торным заместителям, причем  $\rho^*$  меняет знак с (+)  
на (-). Из анализа полученных зависимостей сделан  
вывод о том, что катализ катионитами подобен гомо-  
генному кислотному катализу, хотя и имеет некото-  
рые особенности, отражающиеся в аномальном ходе  
зависимости констант скорости от констант замести-  
телей.

Исследования в области ионообменного катализа  
(например <sup>1,2</sup>) показали, что катиониты являются типич-  
ными кислотными катализаторами. Однако, их своеобразие  
обуславливает известные затруднения при установлении  
количественных зависимостей влияния реагентов на их ре-  
акционную способность, характеристик среды на кинетику

реакций на катионитах и т.д.<sup>3,4</sup>. Как нами было показано ранее<sup>5,6</sup>, эти трудности в первую очередь связаны с избирательной сорбцией компонентов реакционной смеси катионитом и сложностью определения истинных концентраций реагирующих веществ.

Разработка соответствующей методики кинетических измерений<sup>5</sup> позволила нам изучить влияние структуры реагентов на параметры алкоголиза (переэтерификации) сложных эфиров, ускоряемого катионитом КУ-2-8. Были проведены кинетические исследования алкоголиза при 70, 80, 90 и 100°C в следующих реакционных сериях:

1.  $\text{ROH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ROOC} - \text{CH} = \text{CH}_2$   
 $\text{R}: -\text{CH}_3; -\text{C}_4\text{H}_9; -\text{C}_5\text{H}_{11}; -\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5; -\text{CH}_2\text{CHCH}_2; \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5;$
2.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{R}'\text{OOC} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{R}'\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OOC} - \text{CH} = \text{CH}_2$   
 $\text{R}': -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{C}_3\text{H}_7; -\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3; -\text{CH}_2\text{CHCH}_2;$
3.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} - \text{R}'' \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OOC} - \text{R}''$   
 $\text{R}'': -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; -\text{CH}_2\text{Cl}; -\text{CF}_3; -\text{CH} = \text{CH}_2$

Из экспериментальных данных были рассчитаны константы скорости и равновесия реакций, энергии и энтропии активации, а также сорбируемость компонентов из реакционных смесей, измеряемая как отношение количества компонента в фазе ионита к общему количеству этого же компонента в реакционной смеси ( $\alpha_i^e$ ).

Основные результаты опытов приведены в таблице I и на графиках (рис. I-4).

Энергии и энтропии активации исследованных реакций находятся в линейной зависимости (рис. I), т.е. изученные серии могут быть отнесены к изокинетическим. Интересно отметить, что для серий I, 2 (рис. I) точки ложатся на одну прямую. Исходя из зависимости (рис. I), можно ожидать, что для этих серий применимо уравнение Тафта<sup>7,8</sup>. Сопоставление констант скорости с константами заместителей Тафта



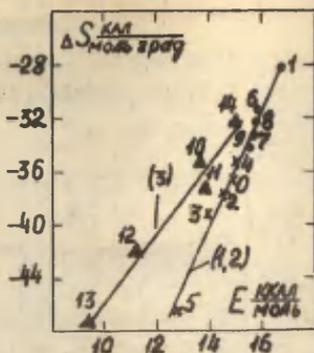


Рис. I. Зависимость между энергиями и энтропиями активации.

- (I) Серия  $\text{ROH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{---}$ ;  $r = 0,995$ ;  $s = 0,62$   
 $0\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $1\text{-CH}_3$ ;  $2\text{-iC}_5\text{H}_{11}$ ;  $3\text{-C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $4\text{-CH}_2\text{CHCH}_2$ ;  $5\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- (2) Серия  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{R}'\text{OOCCH}_2\text{---}$ ;  $r = 0,952$   $s = 0,71$   
 $0\text{-C}_2\text{H}_5$ ;  $6\text{-CH}_3$ ;  $7\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $8\text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ;  $9\text{-CH}_2\text{CHCH}_2$
- (3) Серия  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCR}'\text{---}$ ;  $r = 0,955$ ;  $s = 0,18$   
 $0\text{-CHCH}_2$ ;  $10\text{-CH}_3$ ;  $11\text{-iC}_3\text{H}_7$ ;  $12\text{-CH}_2\text{Cl}$ ;  $13\text{-CF}_3$ ;  $14\text{-C}_2\text{H}_5$

(рис.2) показывает, что это действительно имеет место. Однако, если зависимости  $\lg k_p = f(\sigma^*)$  (рис.2) линейны во всех изученных пределах изменения  $\sigma^*$ , то в случае констант скорости зависимость  $\lg k = f(\sigma^*)$  (рис.3) имеет перелом при переходе от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным, причем  $\rho^*$  меняет знак с (+) на (-). Следует также отметить тот факт, что точки, соответствующие заместителям  $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (кривая 3, рис.3) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ - (кривая I, рис.3) выпадают из общей зависимости. Вероятно, это можно объяснить взаимодействием с реакционным центром, которое приводит к делокализации электронов и соответственно к резкому снижению реакционной способности.

Обычно изменение знака  $\rho^*$  интерпретируется как изменение механизма реакции. Однако, для рассматриваемого случая такой подход вероятно неправилен, т.к. аналогичный

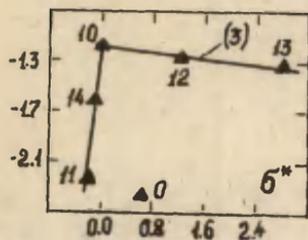
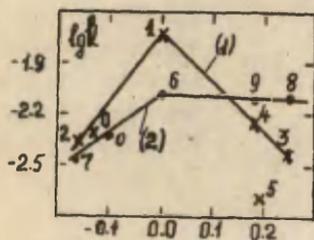
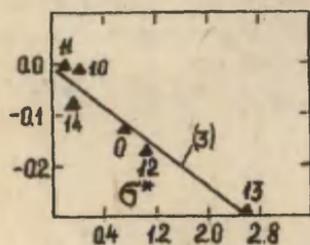
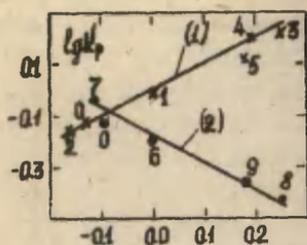


Рис.2. Зависимость констант равновесия от констант заместителей Тафта.

$r = 0,957 - 0,996$

$S = 0,65 - 0,82$

Обозначения серий и точек см.рис.1.

Рис.3. Зависимость констант скорости прямой реакции от констант заместителей Тафта. Обозначения серий и точек см.рис.1.

перелом должен был бы иметь место и на зависимости  $\lg K_p = f(\sigma^*)$ , чего не наблюдается в действительности. Принимая во внимание, что в основе уравнения Тафта лежат соотношения, выведенные из исследования кинетики и равновесия гидролиза сложных эфиров и соответственно соблюдения корреляционных зависимостей при гомогенном кислотном катализе<sup>9</sup>, можно предположить, что аномальный ход зависимости  $\lg k = f(\sigma^*)$  отражает особенности, которые накладываются на ход реакции взаимодействия катионита с компонентами реакционных смесей и превращениями в фазе ионита. К такому же выводу приводит сопоставление сорбируемостей компонентов реакционной смеси (с переменным заместителем) катионитом с константами заместителей этих же компонентов (рис.4). Как видно из рис.4 зависимость  $\lg \alpha_i^{pc} = f(\sigma^*)$  симбатна зависимости (рис.3).

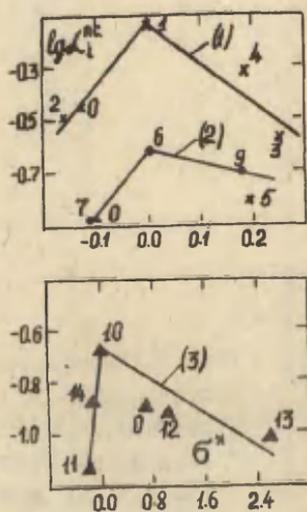
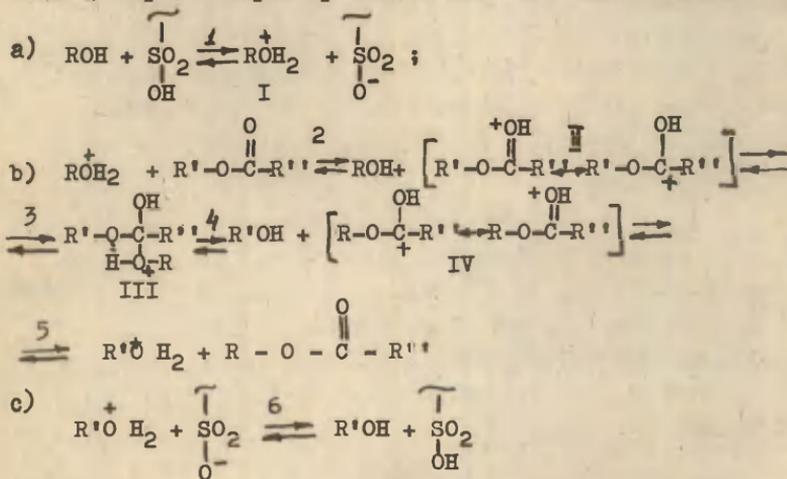


Рис.4. Зависимость сорбируемостей компонентов из реакционных смесей от констант заместителей Тафта. Обозначения серий и точек см.рис.1.

Анализируя приведенные выше данные (рис.1-4) и соответствующие соотношения при гомогенном кислотном гидролизе сложных эфиров<sup>8,9</sup>, можно заключить, что переходное

состояние при катализе растворимыми кислотами и катионитами идентично. В соответствии с этим можно предположить, что механизма катализа катионитами подобен механизму гомогенного катализа. Согласно общепринятому механизму<sup>10</sup> переэтерификация идет через протонизацию карбонильного кислорода с последующей нуклеофильной атакой образовавшегося катиона молекулой спирта. Однако, вследствие сравнительно невысокой сорбируемости сложных эфиров катионитом прямая протонизация их в этом случае затруднена. В соответствии с этим нами было высказано предположение<sup>11</sup> о том, что для передачи протона от катионита к эфиру необходим переносчик. В качестве такого переносчика очевидно могут служить молекулы спирта, величина сорбируемости которых<sup>11</sup> определяет скорость переэтерификации на катионитах.

С учетом установленной идентичности переходного состояния при гомогенном катализе и катализе катионитами и особенностями реакции алкоголиза под влиянием последних можно уточнить и дополнить предложенную ранее<sup>12</sup> схему механизма переэтерификации. В частности, расширение объектов исследования позволяет предположить, что влияние заместителей на скорость реакции может определяться не только строением переходного состояния, но и скоростями различных стадий, через которые протекает алкоголиз на катионите:



На первом этапе (а) происходит сорбция спирта катионом и его протонизация с образованием катиона I. Затем (В) спирт передает протон карбонильному кислороду эфира с образованием катиона II, который в свою очередь, взаимодействуя со спиртом, образует переходное состояние III. В переходном состоянии протон, очевидно, может мигрировать от одного эфирного кислорода к другому. Распад переходного состояния дает молекулу спирта и катион IV, являющийся как и катион II оксониевой солью сложного эфира. Реакция заканчивается передачей протона от эфира к образовавшемуся спирту с образованием катиона V и затем передачей протона сульфогруппе катионита (с).

Из рассмотренной схемы видно, что энергия и энтропия активации определяются вероятно легкостью образования переходного состояния III, а константа равновесия должна зависеть от распределения заряда на эфирных атомах кислорода приходящей и покидающей спиртовых групп. Обсуждение зависимости скорости от строения реагентов на основании приведенной схемы механизма, очевидно, значительно сложнее. Реакция многостадийна, причем все стадии (за исключением распада переходного состояния) бимолекулярны и отличаются характером атаки: электрофильная атака катионом I молекулы эфира (2), нуклеофильная атака молекулой спирта катиона II и т.п. В соответствии со сказанным и данными (рис.3), показывающими изменение знака  $\rho^*$ , а значит и изменение характера атаки с электрофильной на нуклеофильную можно предположить, что мы имеем дело с переходом от одной стадии, лимитирующей скорость реакции (2), к другой (3).

#### Л и т е р а т у р а

1. S.A.Bernhard, E.Carfield, L.P.Hammet. J. Am. Ch. S. 1954, 76
2. R. Riess, L.P. Hammet. J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 992. 991.
3. C.D. Ritchie. J. Phys. Chem., 1961, 65, 2091.
4. C.D. Ritchie, W.F. Sager. Prg. Phys. Org. Chem., 1964, 2, 323.
5. В.О. Рейхсфельд, Н.А. Филиппов, Г.П. Явниц, ЖПХ, 1970, I, IOI.

6. Н.А.Филиппов, Г.П.Явшиц, В.О.Рейхсфельд, ЭПХ, 1970, 2, 467.
7. В.А.Палы, "Основы количественной теории органических реакций", Л., Химия, 1967.
8. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, "Корреляционный анализ в органической химии", изд. Ростовского университета, 1966.
9. R.W.Taft. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2729.
10. К.Райд. "Курс физической органической химии", изд. Мир, М., 1972, 401.
11. В.О.Рейхсфельд, Н.А.Филиппов, Г.П.Явшиц, ЭПХ, 1973, II, 2550
12. В.О.Рейхсфельд, Н.А.Филиппов, Г.П.Явшиц, ЭПХ, 1973, II, 2550.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ  $pK_a$  ФОРМОХОЛИНХЛОРИДА, ХОЛИН-  
ХЛОРИДА И БИС-(ДИЭТИЛАМИНО)-МЕТАНА

В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, М.К.Жудам

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст.ССР.

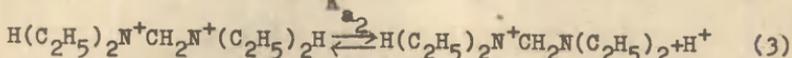
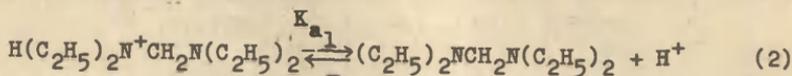
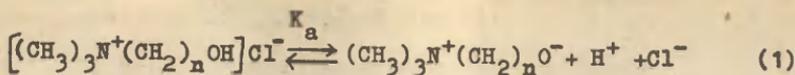
Поступило 18 декабря 1975 г.

Потенциометрическим титрованием при  $25^\circ\text{C}$  в воде определены величины  $pK_a$  формохолинхлорида, холинхлорида и бис-(диэтиламмоний)-метана.

Исходя из найденных и литературных значений  $pK_a$  спиртов, аммониевых ионов и  $\lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}})$  гидролиза бензоатов вычислены значения  $\sigma^*$  для заряженных заместителей  $\text{NMe}_3^+$ ,  $\text{NMe}_2\text{H}^+$  и  $\text{NEt}_2\text{H}^+$  как с учетом электростатической поправки, так и без нее. Найдено, что величины  $\sigma^*$  для заместителей  $\text{NMe}_3^+$ ,  $\text{NMe}_2\text{H}^+$  и  $\text{NEt}_2\text{H}^+$  практически равны.

Целью настоящей работы было определение  $pK_a$  формохолинхлорида  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{OH}]\text{Cl}^-$ , холинхлорида  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{Cl}^-$  и  $pK_a$  бис-(диэтиламино)-метана  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , поскольку такие данные в литературе отсутствуют. Величины  $pK_a$  указанных соединений позволяют оценить значения постоянных  $\sigma^*$  для заместителей типа  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+$  исходя как из  $pK_a$  замещенных спиртов  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  так и из  $pK_a$  замещенных диэтиламмониевых ионов  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}^+$ .

Изучаемые равновесия можно представить следующим образом:



Из равновесий (1) и (3) видно, что как величины  $K_a$  холинного ряда так и величина  $K_{a2}$  бис-(диэтиламино)-метана могут зависеть от взаимодействия типа заряд-заряд между заместителем и реакционным центром. Хотя в случае кислотной диссоциации спиртов холинного ряда (равновесие 1) имеет место взаимодействие типа плюс-минус, а в случае бис-(диэтиламоний)-метана (равновесие 3) взаимодействие типа плюс-минус, в обоих случаях взаимодействия типа заряд-заряд должно привести к повышению кислотности.

#### Экспериментальная часть.

Формохолинхлорид  $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{OH}$  был получен при кислотном гидролизе ацетилформохолинхлорида в безводном растворе этилового спирта<sup>1</sup>.

Полученные бесцветные гигроскопические кристаллы формохолинхлорида дважды перекристаллизовывались из безводного этанола. Содержание хлора определялось по методу Фольгарда после сушки формохолинхлорида над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течении 3-х суток. Найдено % Cl 28,59, вычислено - Cl 28,23.

Ацетилформохолинхлорид синтезировался из хлорометилацетата и триметиламина в безводном этиловом спирте<sup>1</sup>.

Холинхлорид  $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  был получен из фармацевтического 20% водного препарата после отгонки воды в виде азеотропа с бензолом.

Поскольку холинхлорид очень гигроскопичен, для сравнения определялось также значение  $\text{p}K_a$  для менее гигроскопического холинйодида ("Chemapol", марки "ч").

Бис-(диэтиламино)-метан  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  был синтезирован А.С.Днепровским (Химический факультет ДОНУ) согласно методике<sup>2</sup> и любезно предоставлен в наше распоряжение.

Т. вып. 168°C/760 мм рт.ст.

Таблица I

Значения  $pK_a$  для формохиолонхлорида, холинхлорида, холинбодиды и бис-(дизетиламино)-метана в воде при  $25^{\circ}C$ .

Соединение	Значения $pK_a$ при различных измерениях				$(pK_a)_{ор}$
	I	II	III	IV	
$Cl^-(CH_3)_3N^+CH_2OH$	$10,09 \pm 0,05$	$10,08 \pm 0,04$	$10,09 \pm 0,09$	$10,12 \pm 0,10$	$10,10 \pm 0,02$
$Cl^-(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH$	$12,12 \pm 0,09$	$12,08 \pm 0,10$	$12,08 \pm 0,08$	$12,12 \pm 0,09$	$12,10 \pm 0,02$
$J^-(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH$	$12,10 \pm 0,15$	$12,15 \pm 0,10$	$12,06 \pm 0,13$	$12,03 \pm 0,12$	$12,09 \pm 0,06$
$(C_2H_5)_2NCH_2N(C_2H_5)_2$ $pK_{a2}$	$2,89 \pm 0,01$	$2,92 \pm 0,06$			$2,92 \pm 0,02$

\* Указаны максимальные отклонения среднего арифметического.

Значения  $pK_a$  определялись потенциометрическим титрованием со стеклянным и хлорсеребряным электродами при помощи рН-метра ЛПУ-01 с точностью 0,04 рН единиц. 50 мл 0,01 М раствора исследуемого соединения титровались 0,1 н, раствором КОН или 0,1 н раствором соляной кислоты при 25°C в атмосфере аргона. Стеклянный электрод был калиброван по стандартным буферным растворам: 0,05 М раствор тетраоксалата калия ( $pH=1,68$  при 25°C) и 0,01 М раствор натрия тетраборнокислого ( $pH=9,18$  при 25°C).

Титрантом применялся раствор КОН, освобожденный от карбонатов согласно ионнообменной методике<sup>3</sup>.

В целях контроля методики и реагентов, определялись величины  $pK_a$  для перекристаллизованных фенилуксусной кислоты (марки "ч.д.а") и  $\alpha$ -нафтола (марки "ч.д.а"). Полученные значения  $pK_a$  для фенилуксусной кислоты и  $\alpha$ -нафтола практически не отличались от приведенных в литературе значениях  $pK_a$

	$pK_a$ (эксп)	$pK_a$ (лит)
фенилуксусная кислота	$4,29 \pm 0,02$	$4,31^3$
$\alpha$ -нафтол	$9,86 \pm 0,04$	$9,85^3$

Измеренные величины  $pK_a$  для формохолинхлорида, холинхлорида и холинйодида и бис-(диэтиламмоний)-метана при 25°C, поправленные на активность ионов<sup>3</sup> приведены в табл. I.

Там же указаны максимальные отклонения от среднего арифметического значения  $pK_a$ .

#### Обсуждение результатов.

За последнее время были предприняты попытки использовать модель электростатического взаимодействия при объяснении различных химических процессов протекающих с участием соединений, в молекулах которых имеются ионные заряды. Оказалось, что модель электростатического взаимодействия позволяет с одной стороны, количественно объяснить большинство наблюдаемых солевых эффектов<sup>4-6</sup> а с другой стороны такая модель не способна объяснить факты отсутствия солевых эффектов в зависимости от конкретной реакции<sup>7-9</sup>. Найдено, что

в случае двух реакций, в которых участвуют однопипные ионы, при одной из них солевой эффект наблюдается, а для другой — солевой эффект<sup>5,7,9,10</sup> отсутствует.

В работе<sup>II</sup> проверялось соблюдение постоянной индукционной проводимости атома углерода, в пределах каждого данного процесса, для электронейтральных и заряженных заместителей. На базе обработки серий диссоциации карбоновых кислот и замещенных ионов аммония авторы приходят к выводу, что значения  $pK_a$  как для электронейтральных, так и заряженных заместителей подчиняются единой зависимости в координатах  $pK_{n+1}/pK_n$  лишь в том случае, если для ионных заместителей учтена электростатическая поправка. К сожалению, в работе<sup>II</sup> не приведены результаты корреляции тех же данных в указанных координатах без учета указанных электростатических поправок в случае заряженных заместителей.

Корреляция величин  $pK_a$  замещенных ионов аммония  $X(CH_2)_nNH_3^+$ ,  $X(CH_2)_nNMe_2H^+$  и  $X(CH_2)_nNEt_2H^+$  в воде при  $25^\circ C$  согласно формуле

$$pK_{n+1} = a + Z_c^* pK_n \quad (I)$$

как для электронейтральных, так и заряженных заместителей осуществлена нами как без учета электростатической поправки для заряженных заместителей, так и с учетом этой поправки. При корреляциях использовались данные, приведенные в работе<sup>II</sup>. Результаты обработки указанных данных согласно формуле (I) приведены в таблице 2.

Видно (табл.2), что величины  $Z_c^*$ , найденные с учетом данных для заряженных заместителей без учета и с учетом электростатических поправок, практически не отличаются друг от друга. Также нельзя считать, что введение поправки на внутримолекулярное электростатическое взаимодействие какой-то мере улучшает корреляции. С другой стороны, величины  $Z_c^*$  найденные с охватом данных для заряженных заместителей, как с учетом, так и без учета электростатических поправок практически совпадают с величинами  $Z_c^*$ , найденными с учетом данных только для электронейтральных заместителей. Следовательно, корреляция величин  $pK_a$  замещенных ионов аммония,

Таблица 2

Результаты корреляции  $pK_a$  замещенных аммониевых ионов согласно

$$\text{формуле } pK_{a, n+1} = a + \sum_{i=1}^n pK_{a, i}$$

Реакционная серия, коррелируемая величина	Тип заместителей*	Фактор затухания	r	n
1. Кислотная диссоциация замещенных ионов аммония $X(CH_2)_n NH_3^+$ , $H_2O$ , $25^\circ C$ $pK_a$	Электронейтральные заместители: $H, C, H_5, OH, OCH_3, SOOH, CH_3, S(CH_3)_2$ Электронейтральные и заряженные заместители: $COO^-, NH_2^+$	$0,552 \pm 0,009$ $0,560 \pm 0,012$	$0,999$ $0,997$	$0,084$ $0,113$
2. Кислотная диссоциация замещенных ионов аммония $X(CH_2)_n NH_2, H_2O$ , $25^\circ C$ $pK_a$	То же, с учетом электро-статических поправок для заряженных заместителей Электронейтральные заместители: $OCH_3, C-CH_3, CN$ Электронейтральные и заряженный заместитель $NMe_2, H^+$	$0,553 \pm 0,008$ $0,492 \pm 0,045$ $0,482 \pm 0,040$	$0,998$ $0,983$ $0,984$	$0,078$ $0,19$ $0,18$
	То же, с учетом электро-статических поправок для заряженных заместителей	$0,479 \pm 0,051$	$0,973$	$0,22$

Продолжение таблицы 2

Реакционная серия, коррелируемая величина	Тип заместителей*	Фактор затухания	r	в
3. Кислотная диссоциация замещенных ионов аммония $X(CH_2)_n NH_2^+H^+$ , $H_2O, 25^\circ C$ $pK_a$	Электронейтральные заместители: $NET_2, CN$ Электронейтральные заместители и заряженный заместитель: $NET_2H^+$	0,487±0,008 0,490±0,010	0,999	0,082 0,116
	То же, с учетом электро-статических поправок для заряженного заместителя	0,487±0,006	0,999	0,06

\* Использовали данные, приведенные в работе II.

Таблица 3

Значения  $\delta^*$  для заряженных заместителей типа  $R_1R_2R_3N^+$ .

а. Данные, из которых исходили при вычислении $\delta^*$ для заряженных заместителей	рK <sub>a</sub>	ρ*	Зарядный заместитель X	δ*	
				Без учета электростатической поправки	С учетом электростатической поправки
	2	3	4	5	6
I. рK <sub>a</sub> спиртов XOH, H <sub>2</sub> O, 25°C, X=H, OH, OMe, NH <sub>2</sub> , Cl, Br, I, 12-16					
2. рK <sub>a</sub> спиртов XOH <sub>2</sub> OH, H <sub>2</sub> O, 25°C, X=H, OH, CO <sub>1</sub> , <sup>3</sup> , OF <sub>3</sub> , <sup>17</sup>	15,94±0,41	2,99±0,22	MMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,79	3,09
3. рK <sub>a</sub> спиртов X(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH, H <sub>2</sub> O, 25°C, X=H, OH, OMe, Cl, Br, I <sup>3</sup>	15,29±0,32	1,21±0,17	MMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,30	3,18
4. lg(k <sub>OH</sub> /k <sub>H</sub> ) гидролиза бензоатов, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COONH <sub>2</sub> X, H <sub>2</sub> O, 50°C 18Г	16,14±0,30	0,96±0,18	MMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,20	3,33
5. рK <sub>a</sub> замещенных уксусных кислот, XCH <sub>2</sub> COOH, H <sub>2</sub> O, 25°C 19 Д	4,18±0,01	2,08±0,01	MMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,31 <sup>B</sup>	2,66 <sup>B</sup>
	4,75±0,03	1,81±0,03	MMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,15 <sup>I9</sup>	2,92
				ср = 4,16	ср = 3,04
			NMe <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	3,98	2,82

продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6
6. $R\bar{K}_a$ замещенных аммониевых ионов $XCN_2NEt_2H^+$ , $H_2O$ , $25^\circ C$ , $X=H, Ph, CN^{20}$	10,53 $\pm$ 0,09	1,84 $\pm$ 0,05	NEt <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	4,00	3,23
7. $R\bar{K}_a$ замещенных аммониевых ионов $X(CH_2)_2NEt_2H^+$ , $H_2O$ , $25^\circ C$ , $X=H$ , OH, COCH <sub>3</sub> , Cl, CN <sup>20</sup>	10,81 $\pm$ 0,28	0,89 $\pm$ 0,13	NEt <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	4,28	3,37
8. $R\bar{K}_a$ замещенных аммониевых ионов $X(CH_2)_2NMe_2H^+$ , $H_2O$ , $25^\circ C$ , $X=H$ , OH, COCH <sub>3</sub> , CN <sup>20</sup>	10,26 $\pm$ 0,26	1,00 $\pm$ 0,13	NMe <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	4,30	3,49
			NMe <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	4,03	2,78
9. Серия 5				ср=4,14	ср=3,13
				ср=4,17	ср=3,14

а Для реакционных серий 1, 2, 3, 6, 7 и 8 для H использовалось значение  $\delta^* = 0$ ; б Значения  $R\bar{K}_a$  для заряженных заместителей приведены в табл. 4; в Для кислотного гидролиза  $C_6H_5CO_2CH_2NMe_2$  электростатическая поправка не учтена (солевой эффект не был обнаружен); г Использовался фактор затухания  $Z_c^* = 0,388^{18}$ ; д Использовался фактор затухания  $Z_c^* = 0,384^{19}$ .

Таблица 4

Величины  $pK_a$  для соединений с заряженным заместителем.

Соединение	Значение $pK_a$	Ссылка
$Me_3N^+OH$	4,65	20
$Me_3N^+CH_2OH$	$10,10 \pm 0,02$	Эта работа
$Me_3N^+(CH_2)_2OH$	$12,10 \pm 0,02$	Эта работа
$Me_3N^+CH_2COOH$	1,83	21
$Me_2NH^+CH_2COOH$	1,95	22
$Et_2NH^+CH_2NEt_2H^+$	$3,21 \pm 0,02^*$	Эта работа
$Et_2NH^+(CH_2)_2NEt_2H^+$	$7,00^*$	20
$Me_2NH^+(CH_2)_2NMe_2H^+$	$6,00^*$	20

\* Учтена статистическая поправка.

согласно формуле (I) не свидетельствует об обязательной необходимости учета электростатических поправок для заряженных заместителей.

Учитывая такой результат, представляет интерес проверить, насколько необходимым является введение электростатической поправки при вычислении величин  $\sigma^*$  для заряженных заместителей типа  $R_1R_2R_3N^+$ . Значения  $\sigma^*$  для заряженных заместителей  $NMe_3^+$ ,  $NMe_2H^+$  и  $NEt_2H^+$ , найденные исходя из данных различных реакционных серий без учета и с учетом электростатических поправок, приведены в таблице 3. Исползованные значения  $pK_a$  для соединений с заряженными заместителями приведены в таблице 4.

Видно, (табл.3), что величины  $\sigma^*$  для заместителя  $NMe_3^+$ , вычисленные исходя из значений  $pK_a$  спиртов и  $\lg(k_{OH}/k_H)$  гидролиза бензоатов без учета электростатической поправки, совпадают в пределах возможных погрешностей со значением  $\sigma^*$  для  $NMe_3^+$ , найденным исходя из  $pK_a$  замещенных уксусных кислот (см. работу 19). Величины  $\sigma^*$  для заместителей  $NMe_3^+$ ,  $NMe_2H^+$  и  $NEt_2H^+$ , вычисленные с учетом и без учета электростатической поправки отличаются друг от друга пример-

но на одну единицу шкалы  $\sigma^*$ . В обоих случаях значения  $\sigma^*$ , найденные исходя из данных различных реакционных серий, колеблются в относительно узких пределах.

Кроме того, можно заключить, что величины  $\sigma^*$  для заместителей  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2\text{H}^+$  и  $\text{NH}_2\text{H}^+$  практически совпадают.

Следовательно, определение величин  $\sigma^*$  для указанных заряженных заместителей показывает, что при этом получают удовлетворительно совпадающие значения  $\sigma^*$  также и в том случае, если электростатические поправки не вводятся.

Однако, следует подчеркнуть, что такой вывод не может быть распространен на величину  $\sigma^*$  для группы  $\text{CO}_2^-$ , определяемую исходя из значений  $\text{pK}_a$  для замещенных уксусных кислот. То же самое можно, по видимому, сказать о заместителе  $\text{NH}_3^+$ .

#### Л и т е р а т у р а .

- I. R.R.Renshaw, J.C.Ware, J.Am.Chem.Soc., 47, 2990 (1925).
2. T.D.Stewart, W.E.Bradley, J.Chem.Soc., 54, 4172 (1932).
3. А.Альберт, Е.Сержант, Константы ионизации кислот и оснований, Изд. "Химия", М., 1964, Л-д.
4. В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Т.О.Пюсса, М.М.Карельсон, И.А.Коппель, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 223 (1973).
5. В.М.Нуммерт (Маремяэ), М.К.Уудам, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 863 (1973).
6. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 11, 579 (1975).
7. В.М.Маремяэ, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 591 (1971).
8. В.М.Нуммерт, М.К.Уудам, Реакц.способн.орган.соедин., 11, 599 (1975).
9. В.М.Нуммерт, И.Т.Алакиви, Реакц.способн.орган.соедин., 11, 609 (1975).
10. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 697 (1972).
11. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 11, 99 (1974).

12. P. Ballinger, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., 82, 705 (1960).
13. M. G. Evans, N. Uri, Trans. Farad. Soc., 45, 224 (1949).
14. A. J. Everett, G. J. Minkoff, Trans. Farad. Soc., 49, 410 (1953).
15. M. N. Hughes, H. G. Nicklin, K. Schrimanker, J. Chem. Soc., 1971A, 3485.
16. И. Е. Флис, К. П. Мищенко, Г. И. Пузенко, Изв. Вышш. Учебн. Зав., Химия и хим. технология, 7, 764 (1964).
17. R. P. Bell, D. P. Onwood, Trans. Farad. Soc., 58, 1557 (1962).
18. В. А. Пальм, Т. О. Пюсса, В. М. Нуммерт, И. В. Тальвик, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 243 (1973).
19. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. "Химия", Л-д, 1967.
20. D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, London, Butterworths, 1965.
21. O. Weider, Chem. Ber., 68, 263 (1935).
22. J. Johnson, Proc. Roy. Soc., A 78, 82 (1906).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ МОДЕЛИ  
ОРБИТАЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ АТОМОВ

I. Модификация концепции орбитальных электроотрицательностей и модель полярности ковалентных связей

В. А. Пальм

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

Поступило 15 декабря 1975 г.

Предложена новая модификация концепции орбитальных энергий (электроотрицательностей). Выведена зависимость заселенностей атомных орбиталей, участвующих в образовании ковалентной связи, от соответствующих орбитальных энергий, а также зависимость между атомными зарядами и орбитальными энергиями.

Широко известная концепция электроотрицательностей элементов оказалась неприменимой в качестве основы для создания физических моделей, отличимых от формального (корреляционного) подхода и в то же время количественно описывающих те или иные свойства молекул. В связи с этим указанная концепция подвергнута обстоятельной критике (см., например, <sup>1,2</sup>).

Недостатками соответствующих представлений Полинга-Малликена<sup>3,4</sup> является, с одной стороны, присвоение определенных характеристик отдельным элементам как таковым, безотносительно к их валентному состоянию и характеру атомных орбиталей. С другой стороны не обоснована, также, характеристика любого данного атома лишь одним параметром (электроотрицательностью), поскольку при этом полностью игнорируются условия взаимодействия электронов, занимающих эту орбиталь<sup>5</sup>.

Попытка преодоления указанных недостатков классической концепции электроотрицательностей элементов была предпринята в работах Хинзе и Шаффе<sup>5-8</sup>. Этими авторами было введено понятие орбитальной электроотрицательности, рассматриваемой в качестве характеристики той или иной конкретной орбитали данного валентного состояния определенного атома. Орбитальная электроотрицательность не является при этом постоянным для данной орбитали параметром, а представляет функцию от заселенности орбитали. Численное значение электроотрицательности приравнивается производной энергии системы орбиталь-электроны от степени заселенности этой орбитали. Последняя величина может меняться, в соответствии с принципом Паули, в пределах от 0 до 2.

Поскольку зависимость орбитальной энергии от заселенности принимается заранее не известной, то конкретное решение проблемы предложено указанными авторами в виде постулированного ими параболического вида соответствующей функции. Три эмпирических параметра, определяющих такую зависимость для каждой орбитали, взятой в отдельности, указанные авторы вычисляют, исходя из известных значений энергии системы при заселенностях, равных нулю (энергия равна нулю), единице (энергия определяется значением соответствующего ионизационного потенциала) и двум (энергия определяется суммой ионизационного потенциала и сродства к электрону).

К сожалению, при указанной параметризации авторами допущена принципиальная неточность, поскольку при заселенности, равной единице, когда на данной орбитали расположен лишь один единственный электрон (ионизационный потенциал имеет отношение именно к этому случаю), слагаемое в уравнении параболы, пропорциональное квадрату заселенности, не приравнено к нулю. Такая процедура лишает рассматриваемую параболическую зависимость конкретного физического содержания, поскольку уменьшение орбитальной электроотрицательности, по мере роста заселенности орбитали (подразумевается заселенность за счет электронной пары, образующей ковалентную связь), логично связать с отталкиванием между электронами. Вследствие этого, при рассмотрении заселенности орбитали лишь одним электроном, квад-

ратичный член должен отсутствовать. В противном случае автоматически предполагается отталкивание электрона от "самого себя", что физически абсурдно. Фактически такое предположение принято за основу цитированных работ Хинзе и Лаффе, что приводит к практическому обесцениванию всех конкретных результатов, полученных в них исходя из проведенной таким образом параметризации.

Функции орбитальных электроотрицательностей предложены указанными авторами в качестве основы для расчета электронных заселенностей орбиталей, образующих ковалентную связь, а также соответствующих атомных зарядов (полярностей связей). При этом используется принцип минимализации суммарной энергии двух образующих связь атомных орбиталей, трансформированный в математический эквивалентный принцип выравнивания электроотрицательностей орбиталей. Эта процедура представляется вполне корректной, и она будет использована нами ниже.

Для конкретных расчетов требуется знание численных значений ионизационных потенциалов и сродств к электрону валентных орбиталей валентных состояний атомов. Нам представляется, что в цитируемых работах эта проблема не нашла своего удовлетворительного решения и она нуждается в дополнительном исследовании. Поскольку это представляет вполне самостоятельную задачу, то возможные пути эмпирической оценки орбитальных энергий будут рассмотрены в следующих публикациях этой серии. В данной работе мы ограничимся лишь попыткой отыскания корректной формы зависимости между характеристиками атомных орбиталей и полярностью ковалентной связи, образованной за счет этих орбиталей. Другими словами, будет рассмотрена возможность отыскать корректную модификацию для модели, основанной на понятии орбитальных энергий, принимаемой в качестве развития концепции электроотрицательностей.

#### Исходные постулаты

Примем за основу дальнейших рассуждений следующие допущения:

I) Каждая атомная орбиталь может быть охарактеризована

двумя постоянными — орбитальной энергией, численно равной величине соответствующего ионизационного потенциала ( $I$ ), взятой со знаком "минус", и константой орбитального отталкивания электронов ( $R$ ), численно равной разности ( $I - \xi$ ) между ионизационным потенциалом и сродством к электрону ( $\xi$ ).

2) Среднее эффективное расстояние между двумя электронами, заселяющими одну и ту же атомную орбиталь, не зависит от степени заселенности этой орбитали указанными электронами.

3) Заселенности двух атомных орбиталей, образующих ковалентную связь, определяются лишь величинами постоянных  $I$  и  $R$  для соответствующих изолированных атомных орбиталей, в соответствии с принципом минимализации энергии.

4) Распределение заряда электрона на атомной орбитали центросимметрично. То есть, центр тяжести соответствующего отрицательного зарядного облака совпадает с положением атомного ядра.

#### Вывод уравнений для равновесной заселенности орбиталей и для значений атомных зарядов

Исходя из постулатов 1) и 2), энергия  $U$  системы орбиталь — электроны зависит от заселенностей  $x_1$  и  $x_2$  первым и вторым электронами следующим образом:

$$U = -I(x_1 + x_2) + Rx_1x_2 \quad (1)$$

В случае орбитали, участвующей в образовании ковалентной связи, можно говорить лишь о заселенности за счет электронной пары. Вследствие неразличимости электронов  $x_1 = x_2 = x$  и уравнение (1) принимает вид:

$$U = -2Ix + Rx^2 \quad (2)$$

Обозначим оба орбитали, образующих ковалентную связь, индексами  $a$  и  $b$ , а заселенность орбитали  $a$  — через  $x_a$ . Следовательно, заселенность орбитали  $b$  равна  $x_b = 1 - x_a$ . Энергия  $U_{ab}$  модельной системы из двух изолированных орбиталей, на которых распределена электрон-

ная пара, дается, следовательно, соотношением:

$$U_{ab} = -2I_a x_a + R_a x_a^2 - 2I_b(1 - x_a) + E_b(1 - x_a)^2 \quad (3)$$

Условия минимума энергии  $dU_{ab}/dx_a = 0$   $d^2U_{ab}/dx_a^2 > 0$ , приводят к следующему равновесному значению заселенности  $x_a$ :

$$x_a = (I_a - I_b + E_b)/(R_a + E_b) = \\ = (I_a - \varepsilon_b)/[(I_a - \varepsilon_a) + (I_b - \varepsilon_b)] \quad (4)$$

Для  $x_b$  получается аналогичное выражение.

Исходя из постулата 4), заряд  $q_a$  (в единицах элементарного заряда) на атоме а выражается через соответствующую заселенность  $x_a$  следующим образом:

$$q_a = 2(0,5 - x_a) \quad (5)$$

После подстановки значения  $x_a$  из (4), получаем:

$$q_a = 1 - 2(I_a - I_b + E_b)/(R_a + E_b) \quad (6)$$

или

$$q_a = -[(I_a + \varepsilon_a) - (I_b + \varepsilon_b)]/[(I_a - \varepsilon_a) + (I_b - \varepsilon_b)] \quad (7)$$

Величина  $q_a$  представляет собой ту долю от атомного заряда, которая приобретается атомом а за счет полярности рассматриваемой ковалентной связи, образуемой орбиталями а и б.

Как видно, числитель дроби в правой части уравнения (7) эквивалентен соотношению Полинга, согласно которому полярность связи однозначно определяется разностью электроотрицательностей  $(\chi_a - \chi_b)$  при условии, что для последних принято определение Малликена  $(\chi = I + \varepsilon)$ . При этом, конечно, следует иметь в виду, что в оригинальном варианте концепции Полинга-Малликена речь идет не об электроотрицательностях орбиталей, а постулируются соответствующие характеристики элементов.

Принципиальная неточность концепции Полинга-Малликена отражается знаменателем дроби в правой части уравнения (7). По-

стольку, поскольку эта величина также зависит от значений как  $I$ , так и  $\mathcal{E}$ , то она не остается постоянной для разных пар орбиталей и влияние характера орбитали на полярность связей, образованных с участием этой орбитали, не может быть выражено одним единственным параметром (электроотрицательностью).

Если определить орбитальную электроотрицательность как функцию  $\chi(x)$  от заселенности  $x$  орбитали электронной парой, как это в принципе было предложено Хинзе и Яффе<sup>5</sup>, то исходя из уравнения (2), для этой величины получается следующее выражение:

$$\chi(x) = -0,5dU/dx = I - Rx \quad (8)$$

Согласно (8),  $\chi(x)$  определяется как удельная энергия удаления с орбитали бесконечно малой доли электронного заряда (в пересчете на единицу элементарного заряда). При заселенности  $x = 0$ ,  $\chi(x) = I$  и при  $x = 1$ ,  $\chi(x) = I - R = \mathcal{E}$ , что находится в разумном соответствии с физическим содержанием величин  $I$  и  $\mathcal{E}$ .

#### Л и т е р а т у р а .

1. Бацанов С.С., Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1962.
2. "Электроотрицательность". Доклады на совещании по обсуждении концепции электроотрицательности. Новосибирск, Зап.-Сиб. Кн. изд., 1965.
3. Паулинг Л., Природа химической связи. Под. ред. Я.К.Сыркина. ТНТИХЛ, 1947.
4. Mulliken R.S., J. Chem. Phys., 2, 782 (1934).
5. Hinze J., Jaffé H.H., J. Amer. Chem. Soc., 84, 540 (1962).
6. Hinze J., Whitehead M.A., Jaffé H.H., J. Amer. Chem. Soc., 85, 148 (1963)
7. Hinze J., Jaffé H.H., Can.J.Chem., 41, 1315 (1963).
8. Hinze J., Jaffé H.H., J. Phys. Chem., 69, 1501 (1963)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ МОДЕЛИ  
ОРЕБИТАЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ АТОМОВ

2. Эмпирическая зависимость орбитальных энергий от заряда ядра и электронной конфигурации. Аддитивность экранирующего и неэкранирующего взаимодействия между электронами

В. А. Пальм, А. А. Линнтам

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

Поступило 15 декабря 1975 г.

Показано, что при условии добавления к правой части уравнения Мозли члена (потенциала) неэкранирующего взаимодействия рассматриваемого электрона со всеми остальными (внутренними или эквивалентными) электронами, получается зависимость, адекватно описывающая ионизационные потенциалы для  $s$ - и  $p$ -орбиталей первых трех электронных слоев. В хорошем приближении потенциалы неэкранирующего взаимодействия зависят линейно от заряда ядра. Доказана аддитивность как констант экранирования, так и констант неэкранирующего взаимодействия. Рассмотрено также следующее приближение, в котором в потенциале неэкранирующего взаимодействия предполагается присутствие члена, пропорционального квадрату заряда ядра. Установлена симбатность между величинами потенциала неэкранирующего взаимодействия и разностью между числом экранирующих электронов и константой экранирования.

В теоретической и квантовой химии широко используется понятие константы экранирования внешнего электрона на данной атомной орбитали всеми остальными электронами. Разность между величинами заряда ядра и соответствующей константы экрани-

рования интерпретируется как эффективный заряд ядра, образующий центросимметричное поле, действующее на указанный электрон. Впервые концепция экранирования нашла свое выражение в известном уравнении Мозли (для обзора см. <sup>1</sup>), которое, с учетом теории водородоподобного атома, может быть записано следующими образом:

$$I_j = (I_H/n^2)(z - \sigma_j)^2 = (I_H/n^2)z^2 - 2(I_H/n^2)\sigma_j z + (I_H/n^2)\sigma_j^2 \quad (1)$$

где  $I_j$  — потенциал ионизации внешнего электрона данного атома или иона с зарядом ядра  $z$ , через  $j$  обозначен порядковой номер энергетического уровня, занимаемого этим электроном,  $I_H$  — потенциал ионизации атома водорода,  $\sigma_j$  — соответствующая константа экранирования.

Известно, что уравнение (1) не приводит к адекватному описанию экспериментальных величин  $I_j$ . В связи с этим для изоэлектронных серий предложено параболическое уравнение <sup>2,3</sup>

$$I_j = a_j + b_j z + c_j z^2 \quad (2)$$

в котором коэффициенты  $a_j$ ,  $b_j$  и  $c_j$  представляют взаимно независимые эмпирические постоянные, характеризующие  $j$ -ую электронную конфигурацию. Использование уравнения (2) как такового не приводит к понятию константы экранирования. В то же время нетрудно заметить, что развернутая правая часть уравнения (1) также представляет собой полином второй степени относительно  $z$  с той лишь разницей, что в этом случае коэффициент перед  $z$  и свободный член не являются независимыми величинами, а коэффициент перед  $z^2$  должен равняться теоретической величине  $I_H/n^2$ .

Насколько это нам известно, в литературе не описаны результаты статистического анализа экспериментальных значений  $I_j$  в рамках уравнения (2), а в целях экстраполяционного определения значений сродства к электрону использованы лишь значения коэффициентов, вычисленные из величин  $I_j$  при трех разных значениях  $z$ .

В случае, если различия между величинами  $c_j$  и  $I_H/n^2$

оказываются несущественными, как это на самом деле и наблюдается, должна соблюдаться линейность между величинами разности

$$W_j = (I_H/n^2)z^2 - I_j$$

и зарядом ядра:

$$W_j = -A_j + B_j z \quad (3)$$

По определению,  $W_j$  равна суммарной энергии взаимодействия между данным ( $j$ -ым) и всеми остальными электронами, при условии, что это взаимодействие и взаимодействие между  $j$ -ым электроном и атомным ядром суть независимы и аддитивны.

Нами осуществлена статистическая проверка соблюдения уравнения (3), с использованием значений ионизационных потенциалов атомов и положительно заряженных ионов, приведенных в справочнике<sup>4</sup>. Параметры линейных регрессий в координатах уравнения (3) вычислялись с использованием соответствующей программы для ЭВМ "Напри-2". Параллельно осуществлялся также двухпараметровый регрессионный анализ в координатах уравнения (2).

С тем, чтобы при обработке данных согласно уравнению (3) увеличить статистический вес точки для нейтрального атома (для которого значение  $I_j$  считалось наиболее надежным), параметры этого уравнения  $j$  вычислялись также таким образом, что регрессионная прямая проводилась принудительно через указанную точку. Это достигалось путем обработки данных в координатах уравнения:

$$W_j - W_j^0 = B_j(z - z^0) \quad (4)$$

где  $W_j^0$  и  $z^0$  относятся к электронейтральному атому.

Значение  $A_j$  вычислялось при этом исходя из найденной величины  $B_j$  и табличного значения  $I_j(z=z^0)$ .

Результаты произведенной обработки данных приведены в таблице I. Как видно из последних, уравнение (2) описывает ионизационные потенциалы несколько более точно, чем уравнение (3). В то же время, величины  $c_j$  действительно очень близки к значениям  $I_H/n^2$ , что видно из незначительных величин соответствующих разностей  $\Delta_j$ , приведенных в последнем столбце таблицы I.

Таблица I

Результаты статистической обработки ионизационных потенциалов для электронных конфигураций, соответствующих нейтральным атомам первых трех периодов.

Через  $\alpha$  обозначено средне-квадратичное отклонение. Для величин коэффициентов указаны средне-квадратичные погрешности. В последней графе приведены разности  $\Delta_j = c_j - I_{II}^2/n^2$ . Через  $j$  обозначен порядковый номер ионизуемого электрона, численно равный заряду ядра нейтрального атома с электронами.

j	Ори- гинал	Уравнения (3) и (4)				Уравнение (2)					$\Delta_j$
		$A_j$	$B_j$	$\alpha$	$\beta$	$a_j$	$b_j$	$c_j$	$\alpha$	$\beta$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
2	1s <sup>2</sup>	3,81±0,06	16,80±0,03	0,45		4,68±0,43	17,22±0,15	13,63±0,011	0,25	0,038	
3	2s	7,28±0,04	10,81±0,01	0,22		7,66±0,22	11,03±0,06	3,41±0,004	0,10	0,016	
4	2s <sup>2</sup>	13,22±0,07	14,57±0,02	0,30		14,27±0,37	14,95±0,09	3,42±0,005	0,13	0,024	
5	2p	28,25±0,14	20,98±0,03	0,47		30,45±0,74	21,61±0,16	3,42±0,009	0,20	0,037	
6	2p <sup>2</sup>	41,62±0,21	25,45±0,03	0,59		45,32±0,56	26,36±0,11	3,44±0,005	0,12	0,047	
7	2p <sup>3</sup>	58,24±0,23	30,03±0,03	0,55		62,79±3,48	31,03±0,63	3,44±0,027	0,63	0,044	
8	2p <sup>4</sup>	83,66±0,23	35,79±0,03	0,49		87,26±0,06	36,68±0,14	3,43±0,006	0,13	0,033	
9	2p <sup>5</sup>	107,06±0,26	40,55±0,03	0,50		112,56±0,48	41,52±0,07	3,43±0,003	0,06	0,039	
10	3	132,46±0,43	45,08±0,04	0,72		141,50±1,16	46,54±0,16	3,45±0,006	0,13	0,054	

Продолжение таблицы I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	3 <sub>Б</sub>	86,95±0,65	24,05±0,06	1,00	101,45±1,68	26,23±0,22	1,586±0,007	0,16	0,070	
12	3 <sub>В</sub>	100,5±0,7	25,86±0,06	0,95	117,43±1,39	28,20±0,17	1,586±0,005	0,12	0,070	
13	3 <sub>Р</sub>	137,1±1,4	29,72±0,11	1,83	154,27±3,79	32,01±0,45	1,584±0,013	0,23	0,068	
14	3 <sub>Р</sub> <sup>2</sup>	151,0±0,9	31,35±0,07	1,14	174,2±4,6	34,17±0,50	1,592±0,013	0,31	0,076	
15	3 <sub>Р</sub> <sup>3</sup>	164,9±1,2	32,95±0,08	1,36	195,9±9,5	36,48±0,99	1,607±0,025	0,58	0,091	
16	3 <sub>Р</sub> <sup>4</sup>	193,2±1,0	35,59±0,06	1,10	223,0±6,7	38,79±0,66	1,593±0,016	0,37	0,077	
17	3 <sub>Р</sub> <sup>5</sup>	213,0±1,1	37,44±0,06	1,07	242,2±9,2	48,42±0,86	1,594±0,020	0,46	0,068	
18	3 <sub>Р</sub> <sup>6</sup>	231,0±1,1	39,15±0,06	1,05	268,5±5,1	42,75±0,46	1,594±0,010	0,10	0,078	

а На уровне 0,95 критерия Стьюдента исключена точка для F<sup>7+</sup>.

б Исходя из того же критерия исключена точка для Mg<sup>2+</sup>.

в Исходя из того же критерия исключены точки для Ca<sup>7+</sup> и Mn<sup>9+</sup>.

С другой стороны, следует отметить, что эти разности значимо превышают погрешности в величинах  $c_j$ . Кроме того, бросается в глаза практическое постоянство этих разностей в пределах одного и того же электронного слоя (с возможными исключениями для  $j = 3$  и  $j = 4$ ).

С точки зрения дальнейшего использования коэффициентов уравнений (2) или (3) представляет особый интерес проблема их аддитивности. Такая аддитивность может быть проверена лишь в тех случаях, когда из разностей соответствующих коэффициентов для разных пар значений  $j$  может быть выражена одна и та же величина. Если считать, что рассматриваемые коэффициенты могут служить в качестве параметров, характеризующих взаимодействие данного электрона со всеми остальными электронами, то гипотеза аддитивности может быть выражена следующими образом:

$$K_j = \sum_{i=1}^{j-1} K_{j(i)} \quad (5)$$

где  $K_j$  - рассматриваемый коэффициент для последней занятой ( $j$ -ой) орбитали,  $K_{j(i)}$  - аддитивный инкремент, отражающий взаимодействие  $j$ -го электрона с  $i$ -ым электроном, а суммирование ведется по всем остальным электронам.

Легко показать, что разности  $K_j = K_j - K_{j-1}$ , рассматриваемые по мере постепенного роста индекса  $j$ , начиная от  $j = 2$  и до  $j = 5$  включительно, относятся все к разнотипным электронным взаимодействиям и не сопоставимы друг с другом. Однако разности  $K_j$  для значений  $j$ , равных 6, 7, 9 и 10, отражают взаимодействие между электронами, расположенными на разных  $2p$ -орбиталях. Следовательно, в случае соблюдения аддитивности, эти разности должны равняться друг другу в пределах погрешности их определения. Аналогичным образом должны равняться друг другу величины  $K_j$  при значениях  $j$ , равных 14, 15, 17 и 18, поскольку эти разности должны отражать взаимодействие двух электронов, расположенных на разных  $3p$ -орбиталях.

Легко показать, что для величин постоянных  $a_j$  из уравнения (2) и  $A_j$  из уравнения (3) такая аддитивность не соблю-

дается. Однако, при сопоставлении этих уравнений с уравнением (I) видно, что  $a_j$  или  $A_j$  могли бы быть идентифицированы с величиной  $I_H/n^2 j$ , пропорциональной квадрату константы экранирования  $b_j$ . Если допустить, что наблюдаемая неточность уравнения Мозли не затрагивает свободного члена в правой части (развернутой формы) уравнения (I), то следовало бы ожидать аддитивности не величин  $a_j$  или  $A_j$ , а соответствующих квадратных корней. Действительно, аддитивность соблюдается именно для величин  $\sqrt{a_j}$  и  $\sqrt{A_j}$ , а также для коэффициентов  $b_j$  и  $B_j$ . Соответствующие данные приведены в таблице 2. Как видно, в смысле точности соблюдения аддитивности, коэффициенты  $a_j$  и  $b_j$  уравнения (2) не обладают, в пределах второго и третьего электронных слоев, преимуществом перед коэффициентами  $A_j$  и  $B_j$  уравнений (3) и (4).

Таблица 2

Средние значения и средне-квадратичные отклонения для величин  $A_j$  и  $B_j$  из уравнений (3) и (4) и величин  $a_j$  и  $b_j$  из уравнения (2), отражающих взаимодействия между двумя 2р- и между двумя 3р-орбиталями.

j	Взаимодействие	$A_j$	$B_j$	$a_j$	$b_j$
6,7,9,10	2р-2р	1,172 ±0,024	4,585 ±0,108	1,24 ±0,04	4,82 ±0,13
14, 15, 17, 18	3р-3р	0,610 ±0,053	1,70 ±0,10	0,77 ±0,09	2,16 ±0,33

Соблюдение аддитивности для величин  $A_j$  (или  $a_j$ ) можно считать доказательством того факта, что отклонения от уравнения (I) не затрагивают величины свободного члена, не зависящего от  $z$ . Вследствие этого, истинная величина константы экранирования может быть вычислена из величин  $A_j$  (или  $a_j$ ):

$$\sigma_j = n \sqrt{A_j / I_H} \quad (6)$$

Кроме того, полезно ввести величины  $\beta_j$ , определяемые как разности:

$$\beta_j = V_j - 2I_H \sigma_j / n^2 = V_j - 2 I_H A_j / n \quad (7)$$

Численные значения постоянных  $\sigma_j$  и  $\beta_j$  приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения констант экранирования  $\sigma_j$  и неэкранирующего взаимодействия  $\beta_j$  для первых трех электронных слоев.

Значения  $\sigma_j$  и  $\beta_j$  вычислены исходя из величин  $A_j$  и  $V_j$ .

j	Экранируемая орбиталь	Экранирующая конфигурация	$\beta_j$	$\sigma_j$		
				Эта работа	Из работ 5	По правилам Слейтера
1	2	3	4	5	6	7
1	1s	1s	$2,42 \pm 0,14$	$0,529 \pm 0,005$	0,3125	0,30
2	2s	$1s^2$	$0,896 \pm 0,040$	$1,458 \pm 0,005$	1,7208	1,70
3	2s	$1s^2 2s$	$1,16 \pm 0,05$	$1,973 \pm 0,006$	2,0830	2,05
4	2p	$1s^2 2s^2$	$1,39 \pm 0,06$	$2,883 \pm 0,009$	2,5786	2,40
5	2p	$1s^2 2s^2 2p$	$1,66 \pm 0,09$	$3,499 \pm 0,010$	2,8642	2,75
6	2p	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1,89 \pm 0,09$	$4,140 \pm 0,010$	3,1660	3,10
7	2p	$1s^2 2s^2 2p^3$	$2,22 \pm 0,07$	$4,962 \pm 0,008$	3,5468	3,45
8	2p	$1s^2 2s^2 2p^4$	$2,40 \pm 0,08$	$5,613 \pm 0,008$	3,9000	3,80
9	2p	$1s^2 2s^2 2p^5$	$2,64 \pm 0,11$	$6,243 \pm 0,012$	4,2416	4,15
10	3s	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1,13 \pm 0,14$	$7,587 \pm 0,034$	8,4926	8,80
11	3s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$	$1,22 \pm 0,14$	$8,157 \pm 0,033$	8,6835	9,15

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
12	3p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	0,95±0,17	9,522±0,039	8,9344	9,50
13	3p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p	1,15±0,16	9,998±0,038	9,7148	9,85
14	3p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	1,38±0,20	10,449±0,046	10,1136	10,20
15	3p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	1,43±0,16	11,31±0,04	10,5181	10,55
16	3p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	1,57±0,15	11,87±0,04	10,8759	10,90
17	3p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	1,79±0,15	12,37±0,04	11,2359	11,25

Выразив величины  $A_j$  и  $B_j$  через константы  $\sigma_j$  и  $\beta_j$ , для  $I_j$  получаем следующее выражение:

$$I_j = (I_H/n^2)(z - \sigma_j)^2 - \beta_j z \quad (8)$$

Если то же самое проделать для коэффициентов  $a_j$ ,  $b_j$  и  $c_j$  уравнения (2), получается:

$$I_j = (I_H/n^2)(z - \beta_j)^2 - \beta_j z + A_j z^2 \quad (9)$$

Из аддитивности величин  $\sqrt{A_j}$  ( $\sqrt{a_j}$ ) и  $b_j$  ( $b_j$ ) следует также аддитивность констант экранирования  $\sigma_j$  и постоянных  $\beta_j$ :

$$\sigma_j = \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{j(i)}; \quad \beta_j = \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{j(i)} \quad (10)$$

Через  $\sigma_{j(i)}$  и  $\beta_{j(i)}$  обозначены вклады, обусловленные взаимодействием рассматриваемого ( $j$ -го) электрона с электроном на  $i$ -ой орбитали. Поэтому указанным инкрементам может быть присвоен смысл орбиталь-орбитального взаимодействия между электронами.

Исходя из экспериментальных данных, не все постоянные орбиталь-орбитального взаимодействия могут быть выделены по-отдельности, а часть из них получается в виде определенных комбинаций друг с другом.

Численные значения определенных таким образом констант

орбиталь-орбитального взаимодействия приведены в таблице 4.

Таблица 4

Аддитивные постоянные орбиталь-орбитального взаимодействия.

В случае взаимодействия двух электронов, расположенных на одной и той же  $p$ -орбитали индексация орбитали отсутствует. Символы  $P_1$  и  $P_2$  обозначают, что взаимодействующие электроны расположены на разных  $p$ -орбиталях одного и того же электронного слоя.

Экранируемая орбиталь $j$	Экранирующая орбиталь или конфигурация $i$	$\sigma_{j(i)}$	$\beta_{j(i)}$
1s	1s	0,529 $\pm$ 0,003	2,42 $\pm$ 0,14
2s	1s	0,7782 $\pm$ 0,0024	0,448 $\pm$ 0,020
2s	2s	0,5141 $\pm$	0,2495 <sup>a</sup>
2p <sub>1</sub>	2p <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0,6343 $\pm$ 0,0210	0,2495 <sup>a</sup>
2p	2p	0,8224	0,2495 <sup>b</sup>
2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	2,8829 $\pm$ 0,0085	1,3874 $\pm$ 0,0600
3s	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	7,5869 $\pm$ 0,0340	1,1326 $\pm$ 0,1447
3s	3s	0,570	0,089
3p <sub>1</sub>	3p <sub>2</sub>	0,497 $\pm$ 0,043	0,200 $\pm$ 0,038
3p	3p <sup>b</sup>	0,858	0,048

<sup>a</sup> Приравнена среднему значению разности  $\beta_j - \beta_{j-1}$  для второго электронного слоя, поскольку различия между этими разностями статистически незначимы.

<sup>b</sup> Строго говоря, эти величины  $\sigma_{j(i)}$  и  $\beta_{j(i)}$  характеризуют не только взаимодействие двух электронов, расположенных на одной и той же  $2p$ - или  $3p$ -орбитали. Кроме этого, они отражают также изменение взаимодействия между данным  $p$ -электроном и двумя электронами на двух других  $p$ -орбиталях в результате обращения

параллельной ориентации спинов на антипараллель-  
 ную.

Существенно подчеркнуть, что величины констант экранирования, найденные в этой работе, существенно отличаются от значений, используемых в литературе по настоящее время. В качестве примера, в таблице 3 для сопоставления приведены величины  $\sigma_j$  из работы Клементи и Раймонди<sup>5</sup>. Отсутствует также соответствие с величинами, вычисленными в соответствии с правилами Слейтера (см. таблицу 3).

Присвоение величинам  $\sigma_j$  физического содержания констант экранирования приводит к интерпретации величин  $\beta_j$  в качестве констант неэкранирующего влияния остальных электронов на  $j$ -ый электрон. Произведение  $n^2 \beta_j$  может быть в связи с этим названо неэкранирующим потенциалом остальных электронов. Доля заряда последних, не участвующая в экранировании  $j$ -го электрона, равна  $N - \sigma_j$ , где через  $N$  обозначено общее число экранирующих электронов ( $N=j-1$ ). Как видно из рис. 1, между величинами  $n^2 \beta_j$  и  $N - \sigma_j$  наблюдается симпатная зависимость, которая для  $3p$ -орбиталей переходит в прямую пропорциональность. Умножение величины  $\beta_j$  на  $n^2$  продиктовано формой уравнения (8), поскольку перед первым слагаемым, содержащим величины  $\sigma_j$ , имеется множитель  $1/n^2$ .

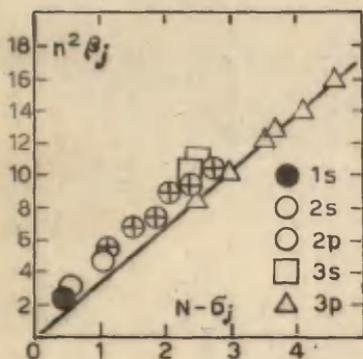


Рис. 1.  
 Зависимость между ве-  
 личинами  $n^2 \beta_j$  и  
 $N - \sigma_j$ .

Конкретно неэкранирующий потенциал может быть интерпретирован как кулоновское отталкивание между зарядом  $j$ -го электрона и той долей от зарядов остальных электронов, которая распределена от атомного ядра дальше, чем заряд  $j$ -го электрона. Или, строже говоря, этот потенциал дается суммой кулоновских интегралов взаимодействия  $j$ -го электронами со всеми  $i$ -ми электронами при условии, что расстояние  $i$ -го электрона от атомного ядра превышает таковое для  $j$ -го электрона.

### Л и т е р а т у р а

1. Бацанов С.С., Звягина Р.А., Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск, "Наука", Сиб. отд., 1966.
2. Glockler G., Phys. Rev., 46, 111 (1934).
3. Bates D.R., Proc. Roy. Irish. Acad., 51, 151 (1947).
4. Справочник химика. Изд. 2е, т. I, Л.-М., ГНТИХЛ, 1962.
5. Clementi E., Raimondi D.L., J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
Том XII. Выпуск 2(44). Декабрь 1975. На русском  
языке. Тартуский государственный университет.  
ЭССР, г. Тарту, ул. Пликооли, 18. Ответственный  
редактор В.Пальм. Сдано в печать 8/01 1976. Бу-  
мага ротаторная 30x42 1/4. Печ. листов 12,25 (ус-  
ловных П.39). Учетно-изд. листов 9,19. Тираж  
400. МВ 00610. Типография ТГУ, ЭССР, г.Тарту, ул.  
Пялсони, 14. Зак. № 35. Цена 92 коп.