



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVIII
ВЫП. 3(67)
Ноябрь 1981

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVIII
Вып. 3(67)
Ноябрь 1981



ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В.Пальм (отв. редактор)
А.Тальвик
И.Коппель

Arch.
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
7418

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XVIII. Вып. 3(67). Ноябрь 1981.
На русском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Вликооли, 18.
Ответственный редактор В. Пальм.
Подписано к печати 14.10.1982.
ИБ 09314.
Формат 60x84/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 9,07.
Учетно-издательских листов 7,79.
Печатных листов 9,75.
Тираж 400.
Заказ № II29.
Цена I руб. 20 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пяксона, 14.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОР-
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ

XLVI. π -Комплексы гексахлорциклопентадиена с N -(алкенил)
имидами ортофталевой кислоты.

Н.Ф. Мусаева, М.С. Салахов, А.А. Гасанова, Р.С. Салахова
М.Я. Саламова, А.А. Байрамов

Институт хлороорганического синтеза АН Азерб. ССР, г. Сумгаит
Поступило 30 марта 1981 г.

Методом ПМР-спектроскопии исследованы комплексы с переносом заряда гексахлорциклопентадиена с N (алкенил)имидами ортофталевой кислоты в циклогексане при различных температурах. Определены термодинамические параметры комплексообразования. Выявлены хорошие корреляции между логарифмами констант образования π -комплексов и констант скорости исследованных систем.

Образование комплексов с переносом заряда π - π -типа и нахождение их на пути реакционной координаты в реакциях диенового синтеза было показано ранее.¹⁻⁴ Нами недавно обнаружено образование таких комплексов в реакциях гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с N -арилимидами эндо- и экзо-бицикло[2,2,1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты в растворе этилацетата.^{5,6}

В данной работе предпринято исследование образования π -комплексов ГХЦПД с N -(винил) (I) и N -аллилимидами (II) ортофталевой кислоты и выявление относительной термодинамической стабильности этих комплексов.

Экспериментальная часть.

N -алкенилимиды (I, II) были синтезированы по известным методам^{7,8} и очищены перекристаллизацией до постоянной точки плавления.

ГХЦПД и циклогексан были использованы свежеперегнанными.

Исследование комплексообразования проводили на радиоспектрометре "Tesla BS4878" 80 МГц при различных температурах, в

растворе циклогексана с гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего стандарта. Концентрацию ГХЦД варьировали от 1,5 до 12 моль/л при постоянном содержании иминов.

Параметры комплексообразования — константа образования \bar{K} — комплексов (K_m) и хим.сдвиги недиссоциирующего комплекса (Δ_m) — определены по смещению β -протонов N -алкенилиминов (I, II) в слабое поле из уравнения:

$$\frac{m_D}{\Delta} = \frac{1}{K_m \Delta_m} \cdot \frac{1}{m_A} + \frac{1}{\Delta_m} \quad (1)$$

где m_D и m_A — молярная концентрация донора и акцептора, соответственно; $\Delta = (\delta_{\text{набл.}} - \delta_{\text{исх.}})$ — наблюдаемое изменение β -протона донора; $\delta_{\text{исх.}}$ и $\delta_{\text{набл.}}$ — хим.сдвиги протонов донора в чистом растворителе и в присутствии акцептора; K_m — константа образования \bar{K} -комплекса, Δ_m — разность химсдвигов протонов донора в недиссоциирующем комплексе и в нейтральном растворителе.

Термодинамические параметры комплексообразования были получены из уравнений (2-4) для не менее четырех температур.

$$\ln K_m = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad (2)$$

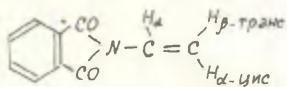
$$\Delta G = - RT \ln K_m \quad (3)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4)$$

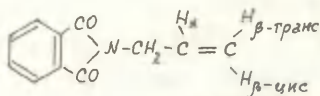
Обработку экспериментальных данных осуществляли методом наименьших квадратов.

Обсуждение результатов.

При определении параметров комплексообразования K_m и Δ_m использовали химсдвиги наиболее удаленных от карбонильных групп $\text{H}_{\beta\text{-транс}}$ этиленовых протонов N -винил(I) и N -аллил-(II)-иминов фталевой кислоты.



I



II

В нейтральном растворе циклогексана химсдвиги этих протонов составляют 476 и 408 Гц для соединений (I) и (II), соответственно. При добавлении ГХЩД сигналы H_{β} -транс-протонов смещаются в слабое поле относительно сигналов в нейтральном циклогексане. Подобные смещения сигналов молекул донора или акцептора в различных системах приписываются образованию донорно-акцепторного комплекса 10^{-13} .

По аналогии с работами $I-3$, где проведено изучение комплекса с переносом заряда (КПЗ) ряда систем в диеновом синтезе, имеющих состав I:I можно предположить, что соединения (I) и (II) образуют КПЗ с ГХЩД также с составом I:I. Справедливость этого предположения была подтверждена прямолинейностью зависимости $\frac{m_{\beta}}{\Delta}$ от $\frac{1}{m_{\beta}}$ (рис. 1).

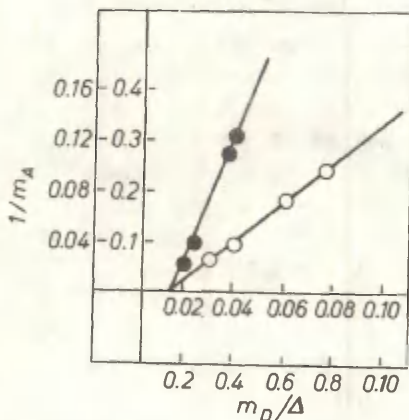


Рис. 1. Зависимость m_{β}/Δ от $1/m_{\beta}$ для комплексов ГХЩД с N -алкенил)имидами орто-фталевой кислоты в циклогексане при 25°С. O-ГХЩД+I, ●-ГХЩД+II

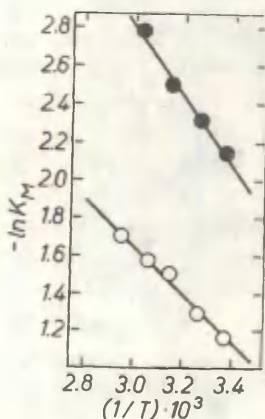


Рис. 2. Зависимость $\ln K$ от обратной температуры для комплексов ГХЩД с имидами (I) и (II): O-ГХЩД+I, ●-ГХЩД+II

Интервал изменения концентрации донора и акцептора, вычисленные из уравнения (I) параметры комплексообразования, температура экспериментов, приведены в табл. I

Параметры комплексообразования ГХЩД с N-винил(I) и N-аллил(II)-имидами орто-фталевой кислоты в циклогексане.

Таблица I.

m_2 , МОЛЬ/КГ	m_1 , МОЛЬ/КГ	t , С°	K_m , КГ/МОЛЬ	Δm , Гц	ν	s	n
I 0,075	ГХЩД I,5-6,0	25	0,3141	34,39	0,9850	0,0036	4
		35	0,2764	31,11	0,9925	0,0032	4
		45	0,2217	28,51	0,9230	0,0145	4
		55	0,2079	24,12	0,9970	0,0033	4
		65	0,1827	19,83	0,9970	0,0033	4
II 0,200	ГХЩД 4,0-12,0	25	0,1159	5,58	0,9981	0,0061	3
		35	0,0958	4,92	0,9995	0,0064	3
		45	0,0805	4,09	0,9995	0,0079	3
		55	0,0601	3,58	0,9997	0,0080	3

Как видно из данных табл. I при переходе от системы ГХЩД+I к системе ГХЩД+II уменьшается как устойчивость (примерно в 2,7-3,5 раза), так и смещение химсдвигов протонов недиссоциирующего комплекса (примерно в 6,5-7,0 раза), что свидетельствует об уменьшении электронного взаимодействия между аддендами. I,4. Исходя из теории переноса заряда при образовании π -комплексов Малликена¹⁵, полученные результаты предполагают, что N-винилимид (I) обладает большим π -донорством, чем N-аллилимид (II) орто-фталевой кислоты в реакции с ГХЩД.

Термодинамические параметры комплексообразования ГХЩД с имидами (I) и (II) определены из температурной зависимости $\ln K_m$ (рис. 2) по уравнениям (2-3) и приведены в табл. 2.

Значения термодинамических параметров свидетельствуют об очень слабых донорно-акцепторных взаимодействиях в исследуемых комплексах и об увеличении силы этого взаимодействия при переходе от N-аллилимида (II) к N-винилимиду (I) орто-фталевой

Термодинамические параметры комплексообразования ГХЦД с имидами (I) и (II) в циклогексане.

Таблица 2.

Комплекс	t, °C	ΔH , ккал/моль	γ	s	$-\Delta S$, э.е.	ΔG , ккал/моль
ГХЦД-I	25	$2,75 \pm 0,11$	0,990	0,050	II, 51	0,69
	35				II, 47	0,79
	45				2I, 63	0,95
	55				II, 49	1,02
	65				II, 85	1,14
ГХЦД-II	25	$4,15 \pm 0,21$	0,990	0,050	I8, 21	I, 28
	35				I8, 14	I, 44
	45				I8, 04	I, 59
	55				I8, 22	I, 83

кислоты, что соответствует их реакционным способностям в реакции диенового синтеза с ГХЦД^{16,17}.

Уменьшение (т.е. более отрицательное значение ΔH с введением метиленового звена сопровождается параллельными уменьшениями в ΔS и ΔG . Нахождение величин ΔH в пределах $-2 \div -4$ ккал/моль показывает, что взаимодействие между компонентами является более слабым, чем в случае ионной связи.

При рассмотрении данных табл. I нетрудно заметить, что не только величины K_m , а также Δ_m существенно зависят от температуры экспериментов, что соответствует литературным данным.¹⁸ Поскольку Δ_m в основном характеризует структуру промежуточного комплекса, отсюда очевидно вытекает, что структура комплексов претерпевает определенные изменения в зависимости от температуры среды. Графики зависимостей $\lg \Delta_m(I) - 1/T$ и $\lg \Delta_m(II) - 1/T$, являются прямолинейными с примерно равными наклонами, которые могут быть выражены следующими эмпирическими соотношениями:

$$\lg \Delta_m(I) = 0,59 \cdot 10^3/T - 0,42 \quad r = 0,978 \quad s = 0,023 \quad (5)$$

$$\lg \Delta_m(II) = 0,64 \cdot 10^3/T - 1,41 \quad r = 0,996 \quad s = 0,009 \quad (6)$$

Обнаружены также удовлетворительные корреляционные соотношения между различными параметрами комплексообразования исследо-

ванных систем (урав-я (7-9) и в случае необходимости ими можно пользоваться

$$\lg K_m(\text{II}) = 1,39 \lg K_m(\text{I}) - 0,55 \quad r = 0,953 \quad s = 0,103(7)$$

$$\lg \Delta_m(\text{II}) = 0,65 \lg \Delta_m(\text{I}) - 1,23 \quad r = 0,981 \quad s = 0,020(8)$$

$$\Delta Q(\text{II}) = 1,51 \Delta Q(\text{I}) + 0,23 \quad r = 0,971 \quad s = 0,049(9)$$

Такие соотношения могут помочь в прогнозировании величин $\lg K_m$, $\lg \Delta_m$, ΔQ для комплексов одного типа по известным значениям для другого комплекса, когда определение параметров комплексов первого типа осложнено по каким-то обстоятельствам. Ввиду трудности получения экспериментальных значений этих параметров и их большой теоретической важности, прогнозирование их по измеренным величинам $\lg K_m$, $\lg \Delta_m$ и ΔQ имеет большое значение.

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы для более детального рассмотрения механизма реакции диснового синтеза ГХЦД с Cu (алкенил)имидами орто-фталевой кислоты, который является объектом нашего следующего сообщения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L.J.Andrews, R.M.Keefer, J.Amer.Chem.Soc., 77, 6284 (1955).
2. Б.А.Арбузов, А.И.Коновалов, Изв.АН СССР, 1959, 2130.
3. А.И.Коновалов, В.Д.Киселев, ЖОрХ, 2, 142(1966).
4. D.Kiselev, J.G.Miller, J.Amer.Chem.Soc., 97, 4036 (1975).
5. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, А.А.Байрамов, С.Н.Сүлейманов, ЖОрХ, (в печати).
6. N.F.Musaeva, M.S.Salakhov, S.N.Suleimanov, A.A.Bairamov React.kinetics catal.lett (in press).
7. И.Ф.Осипенко, И.З.Кулевская, Г.И.Никитенко, С.А.Мохнач, И.А.Шингель, Изв.АН БССР, сер.хим.н., №3, 67 (1977).
8. J.Newcomer, E.McBee, J.Amer.Chem.Soc., 71, 946 (1949).
9. G.Briegleb "Electron-Donator-Acceptor Komplexe" Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961, 227.
10. J.C.Schug, R.J.Martin, J.Phys.Chem., 66, 1554 (1962).
11. M.W.Nanna, A.L.Ashbaugh, J.Phys.Chem., 63, 811 (1964).

- I2. T. Eishun, T. Tsugikazu, S. Hideo, Makromolek. Chem., 151, 245 (1972).
- I3. W. R. Carper, C. M. Buess, G. R. Hipp, J. Phys. Chem., 74, 4229 (1970).
- I4. D. C. Farnum, E. R. Atkinson, W. C. Lothrop, J. Org. Chem., 26, 3204 (1961)
- I5. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
- I6. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, О.М.Мамедова, Р.С.Салахова, Т.А.Копылова, Азерб.хим.ж., (в печати).
- I7. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, Р.С.Салахова, В.С.Умаева, Т.А.Копылова, Реакц.способн.орг.ооед., 16, 398 (1979).
- I8. B. Dodson, R. Foster, A. Bright, M. Foreman, J. Cordon, J. Chem. Soc., (B), 1283 (1971).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ
ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ

XLVII. Взаимосвязь между структурой и реакционной способностью *N*-алкилимидов фталевой кислоты в реакции с гексахлорциклопентадиеном.

Н.Ф.Музаева, М.С.Салахов, А.А.Гасанова,
Р.С.Салахова, А.А.Байрамов, О.М.Мамедова

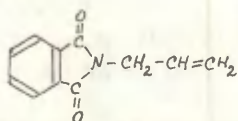
Институт хлорорганического синтеза АН
Азерб.ССР, г.Сумгаит

Поступило 30 марта 1981 г.

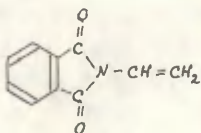
Исследована кинетика диеновой конденсации *N*-винилимида фталевой кислоты с гексахлорциклопентадиеном и определены параметры активации реакции. Проведен сопоставительный анализ кинетических параметров исследованной реакции с таковыми для *N*-аллилимида фталевой кислоты. На основании химсдвигов этиленовых протонов в ПМР-спектрах исследованных иминов объяснена большая реакционная способность *N*-винилимида в изученной реакции.

Ранее¹ нами было показано, что *N*-аллилимид фталевой кислоты (I) обладает более высокой реакционной способностью в реакции диеновой конденсации с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД), чем *N*-аллилимиды пис-4-метил-4-циклогексен- и циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты вследствие ослабления перетягивания электронов реакционного центра, обусловленного возможностью большего поглощения электронного дефицита углеродов имидазного кольца фенильным ядром.

В продолжении этих исследований представляло интерес сопоставление реакционной способности имида (I) с *N*-винилимидом фталевой кислоты (II) в данной реакции и выявление роли полярного сопряжения между ароматическим кольцом и реакционным центром благодаря перекрыванию неподеленных p - и π -электро-



I



II

нов в диенофиле (II).

С этой целью в настоящем сообщении приводятся результаты кинетических исследований реакций взаимодействия N-алкенил-имидов (I)/2/ и (II) с ГХЦД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристики N-винилимида (II) фталевой кислоты и его аддукта с ГХЦД -I,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2-фталимида (IIa) -описаны в работах 2,3.

Скорость реакции измерялась полярографическим методом по расходу ГХЦД в реакционной смеси. Предварительное полярографирование имида (II) и аддукта (IIa) показало, что они восстанавливаются при более отрицательных потенциалах и, таким образом, не мешают определению кинетики реакции по волнам восстановления ГХЦД.

Для проведения кинетических исследований ГХЦД и N-винилимида (II) взяли при молярном соотношении 2:1 и разбавили нитробензолом до нужной концентрации (при этом концентрация ГХЦД в смеси составляла 0,84-0,86 моль/л). Реакцию осуществляли в ампуле, термостатированной в масляной бане (+0,1°C) снабженной мешалкой. Отбор проб производили при помощи медицинского шприца (0,2-0,5 мл). Для остановки реакции пробы не-

медленно разбавляли раствором фона, в качестве которого использовали 0,1 M раствор KCl в 75%-ном ацетоне. Условия поглографирования и методика определения кинетических параметров аналогичны указанным в наших предыдущих работах.^{4,5}

Константы рассчитывались на ЭЦМ "Электроника" по методу наименьших квадратов. Оценку точности вычислений кинетических параметров характеризовали величиной среднеквадратичного отклонения.

ПМР-спектры имидов (I) и (II) были сняты на радиоспектрометре "Tesla BS487B" с частотой 80 МГц, при комнатной температуре, в 5%-ном растворе CCl₄ с гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего стандарта. Точность измерений ±0,02 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подчиняемость диеновой конденсации N-винилимида (II) с ГХЦД уравнению реакции второго порядка подтверждалась известными методами.^{6,7} На первый порядок по ГХЦД указывает линейность полуделогарифмических анаморфоз кинетических прямых, уравнения линии регрессии которых имеют вид:

$$\lg \frac{a-x}{a-2x} = 0,057 \cdot 10^{-2} + 5,49 \cdot 10^{-2} \tau \quad (I)$$

$T = 120^{\circ}\text{C} \quad r = 0,999 \quad S = 0,001 \quad n = 6$

$$\lg \frac{a-x}{a-2x} = 0,019 \cdot 10^{-2} + 9,46 \cdot 10^{-2} \tau \quad (2)$$

$T = 130^{\circ}, r = 0,999 \quad S = 0,001 \quad n = 6$

$$\lg \frac{a-x}{a-2x} = 0,954 \cdot 10^{-2} + 15,73 \cdot 10^{-2} \tau \quad (3)$$

$T = 140^{\circ}\text{C} \quad r = 0,999 \quad S = 0,003 \quad n = 6$

$$\lg \frac{a-x}{a-2x} = 0,069 \cdot 10^{-2} + 26,39 \cdot 10^{-2} \tau \quad (4)$$

$T = 150^{\circ}\text{C} \quad r = 0,999 \quad S = 0,008 \quad n = 6$

где a — исходная концентрация ГХЦД, моль/л;

x — концентрация вошедшего в реакцию ГХЦД, моль/л,

τ — промежуток времени, сек.

Умножением правой части уравнений (I-4) на параметр $\frac{4,606}{r \cdot a}$

Найдены константы скорости второго порядка для соответствующих температур, средние значения которых приведены в таблице 2 наряду с кинетическими и термодинамическими параметрами активации, найденными из уравнения Аррениуса в интервале температур 110–150°C.

С целью сопоставительного анализа реакционной способности *N*-алкенилимидов (I) и (II) в таблице I представлены также кинетические данные последнего в указанной реакции, взятые из работы¹.

Как видно из данных этой таблицы при всех температурах k_{II} в два раза больше k_I .

Таблица I.

Сравнение кинетических данных реакции диеновой конденсации *N*-аллил-(I) и *N*-винил(II)имидов фталевой кислоты с ГХЩД в нитробензоле для различных температур.

№ соединения	T, °C	$k_2 \cdot 10^6$, л/моль·с	lgA	E _a , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э.е.	ΔG^\ddagger , (403°K) ккал/моль	k_2/k_1
I	110	8,69 ± 0,38	4,94±	17,56±	16,76±	38,49±		2,01
	120	15,00 ± 0,57	±0,18	±0,35	±0,34	±0,85		1,97
	130	25,56 ± 0,51	± 0,998		± 0,999		32,28	1,99
	140	44,76 ± 0,64	± 0,014		± 0,065			1,91
	150	76,93 ± 0,98	± 5		± 5			1,90
II	110	17,52 ± 0,41	4,91±	16,98±	16,17±	38,62±		
	120	29,62 ± 0,89	±0,14	±0,26	±0,25	±0,65		
	130	50,90 ± 0,39	± 0,999		± 0,999		31,74	
	140	85,51 ± 1,34	± 0,011		± 0,047			
	150	143,79 ± 3,44	± 5		± 5			

Термодинамические параметры активации реакции мало меняются при переходе от соединения (I) к соединению (II), что свидетельствует об однотипности механизмов этих реакций.

Кроме этого, на единство механизма этих двух реакций указывает наличие линейной зависимости, с тангенсом угла наклона примерно равным единице, между логарифмами констант ско-

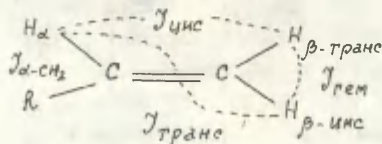
ростей ($\lg k_I - \lg k_{II}$) при различных температурах, выраженной уравнением (5):

$$\lg k_I = (1,03 \pm 0,008) \lg k_{II} - (0,16 \pm 0,03) \quad (5)$$

$r = 0,999$
 $s = 0,006$
 $n = 5$

Учитывая, что карбонильные группы имидного кольца способствуют поляризации молекулы можно ожидать, что притягивание ими электронов от реакционного центра в случае N-винилимида (II) будет выражено сильнее, чем в случае N-аллилимида (I). Следовательно, ожидалось, что комплексообразующие свойства N-винилимида (II) в донорно-акцепторном взаимодействии с электроноакцепторным ГХЩД должно быть менее выраженным чем у имида (I) и, соответственно, реакционная способность имида (II) должна быть больше таковой имида (I). Однако, факт большей активности N-винилимида (II) по сравнению с N-аллилимидом (I) говорит об обратном. Такое кажущееся противоречие можно объяснить, если допустить, что благодаря полному сопряжению π -связей всей системы молекулы N-винилимида (II) с учетом неподеленных пар р-электронов азота в процессе комплексообразования облегчается поляризация связей и перенос заряда в сторону электроноакцепторного ГХЩД осуществляется легче, чем у N-аллилимида (I). Последнее подтверждается значениями величин параметров комплексообразования в исследованных системах, приведенных нами в предыдущем сообщении³.

Из рассмотрения ПМР-спектров также можно сделать вывод касательно реакционной способности этих имидов. Оба имида содержат этиленовый фрагмент, отличаясь тем, что первый имеет в структуре фталиимидную (II), а другой N-(метилен)фталиимидную группу (R)(I). Именно характер этих заместителей является ответственным в усилении или замедлении π -донорного свойства в процессе переноса заряда от диенофила к диену.



В ПМР-спектрах иминов (I) и (II) (рис.1,2) сигналы β -цис- и β -транс протонов этиленовой группы проявляются в виде дублетов, а α -протона - в виде мультиплета (рис.1) и квартета (рис.2). Их приписывали соответствующим протонам на основании хорошо известных различий в константах спин-спиновых расщепления - $J_{\text{ГЕМ}}$, $J_{\text{транс}}$, $J_{\text{цис}}$ (табл.2). Химические сдвиги были определены как средние из соответствующих пиков дублетов и квартетов.

При сравнении хим.сдвигов H_{α} , $H_{\beta\text{цис}}$ и $H_{\beta\text{транс}}$ этиленовых протонов *N*-алкенилиминов (I) и (II) можно наблюдать следующее.

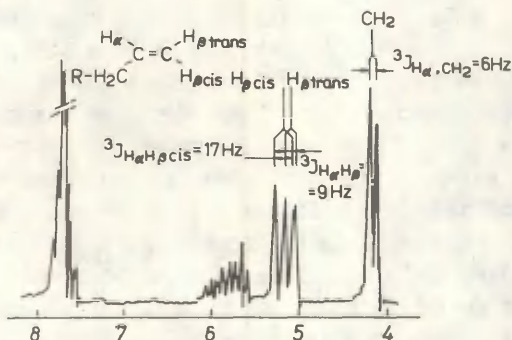


Рис.1. ПМР-спектр *N*-аллилимида орто-фталевой кислоты (I)

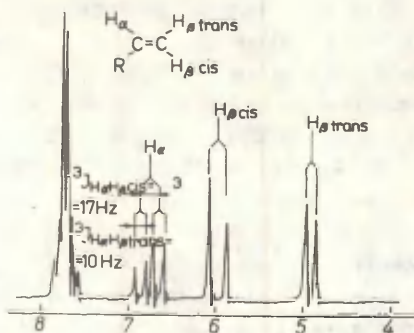


Рис.2. ПМР-спектр *N*-винилимида орто-фталевой кислоты (II).

Таблица 2.

Химические сдвиги и константы спин-спинового расщепления N-аллил(I) и N-винил(II)-имидов орто-фталевой кислоты.

№ соедине- ния	Химические сдвиги, δ						Константы спин-спинового расщепления, Гц			
	H_{α}		H_{β} цис		H_{β} транс		$J_{\text{геи}}$	$J_{\text{транс}}$	$J_{\text{цис}}$	J_{α, α_2}
	м.д.	Гц	м.д.	Гц	м.д.	Гц				
I	5,80	464	5,15	412	5,10	408	0	17,0	9,0	6,0
II	6,75	540	5,95	390	4,87	390	0	17,0	10,0	-

Сигналы H_{α} и H_{β} N-винилимида (II) по сравнению с N-аллилимидом (I) сдвинуты в слабые поля на 76 и 64 Гц, соответственно, что, очевидно, связано с магнитной анизотропией карбонильных групп, обуславливающих парамагнитный сдвиг. Поскольку протоны H_{β} наиболее удалены от карбонильных групп их хим.сдвиги могут быть использованы для сравнения суммарной электронной плотности у этиленовой связи имидов (I) и (II) в соответствии с работой⁸. Сдвиг сигнала H_{β} транс протона N-винилимида (II) на 18 Гц в сильные поля по сравнению с таковыми для N-аллилимидом (I) позволяет сделать вывод о сравнительно большей электронной плотности на β -углеродном атоме имида (II).

Объяснить этот факт можно следующим образом. Как известно из литературы⁹, кислородный атом сильно притягивает к себе σ -электроны от окружающих углеродных атомов и проявляет донорность π -электронов к этиленовым π -связям (т.е. атом кислорода является π -донором σ -акцептором).

В качестве такого электроноакцепторного фрагмента в исследуемых нами соединениях предстает группа $oc-N-co$ имидного кольца под влиянием которого уменьшение σ -электронного заряда (q_{σ}) компенсируется увеличением π -электронного заряда (q_{π}).

Таким образом, в соответствии с работами^{8,9}, в случае N-винилимида (II), где имеет место "прямое сопряжение" наблюдается сдвиг β -транс протона в сильные поля по сравнению с

N_{β} -транс протоном N -аллилимида (II), обусловленный превалирующим влиянием π -донорства имидного кольца не нарушенной включением $-CH_2$ -звена, как в случае имида (I). Это говорит о большей суммарной электронной плотности у этиленовой связи имида (II), (который является реакционным центром при циклоприсоединении) и отсюда о большей реакционной способностью последнего в реакции с ГХЦД по сравнению с имидом (I).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, Р.С.Салахова, В.С.Умаева, Т.А.Копылова, Реакц.способн.орг.соед., 16, 398 (1979)
2. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, О.М.Мамедова, Р.С.Салахова, Т.А.Копылова, ДАН Азерб.ССР (в печати)
3. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, А.А.Гасанова, Р.С.Салахова, М.Я.Саламова, А.А.Байрамов, Реакц.способн.орг.соед., Предыдущее сообщение.
4. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сулейманов, ЖОРХ, 13, 561 (1977).
5. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, С.Н.Сулейманов, Р.С.Салахова, А.А.Гасанова, Реакц.способн.орг.соед., 16, 390 (1979).
6. R.W.Wilkinson, Chem.ind., 2, 1961, 1385.
7. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сулейманов в сб. "Исследования в области полимерных и мономерных продуктов", 7 (1977).
8. F.Fueno, O.Kajimoto, M.Masago, Bull.Chem.Soc.Japan, 46, 1428 (1973).
9. O.Kajimoto, M.Kobayashi, F.Fueno, Bull.Chem.Soc.Japan, 46, 2316 (1973).

УДК 541.127; 541.12.038; 547.582.2

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ

XIU. Щелочной гидролиз в 80%-ном водном диметилсульфоксиде

В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, М.В. Пийрсалу
Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, ЭССР

Поступило 1 июня 1981 г.

Спектрофотометрически измерены константы скорости щелочного гидролиза для пяти замещенных фенолбензоатов $C_6H_5COOC_6H_4 \rightarrow X$ ($X = 3-Cl, 4-F, 3-NH_2, 3-CH_3, H$) в 80% (объем.) (50,3М%) водном диметилсульфоксиде и для двух фенолбензоатов (4-F и 3-CH₃) в воде при 25° С.

При переходе от воды к 80% водному диметилсульфоксиду (ДМСО) величина ρ° для щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов увеличивается на 0,73 единиц. Приблизительно на такую же величину увеличиваются при этом значения ρ° в случае других процессов: щелочного гидролиза этилбензоатов, кислотной диссоциации бензойных кислот и анилиновых ионов.

Ранее нами была подробно изучена кинетика щелочного гидролиза замещенных фенол- и алкилбензоатов как с электронейтральными, так и с заряженными заместителями в воде, а также в водных растворах с различными добавками нейтральных солей NaCl и NaClO₄¹⁻⁹. Большой интерес представляет сопоставление полученных данных с таковыми для водно-орга-

нических растворителей. По настоящее время щелочной гидролиз замещенных феноловых эфиров бензойной кислоты в смесях воды с органическими растворителями относительно мало изучен. Имеются данные только для 33%-ного водного ацетонитрила^I и для 30, 50 и 70%-ного водного диоксана^{II}.

В настоящей работе изучена кинетика щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов $C_6H_5COOC_6H_4 - X$ ($X = 3 - Cl$, $4 - F$, $3 - NH_2$; $3 - CH_3$, H) в 80% по объему (50,3 М%) водном диметилсульфоксиде и $4 - F$ - и $3 - CH_3$ -фенолбензоата в воде при 25° С.

Экспериментальная часть

В качестве щелочи использовалась гидроокись тетрабутиламмония.

Рабочие растворы щелочи, свободные от карбонатов, готовились из 10%-ого водного раствора гидроокиси тетрабутиламмония фирмы "Chemapol", пропуская раствор щелочи через колонку с ионнообменной смолой ("Amberlite IRA-400") в атмосфере аргона.

Диметилсульфоксид квалификации "ч" обезвоживали сперва над BaO и затем перегоняли в вакууме над CaH_2 ^{I,2}.

Синтез и очистка фенолбензоата, $3 - Cl$ - и $3 - NH_2$ -бензоата приведены ранее.^I

$4 - F$ -фенолбензоат и $3 - Me$ -фенолбензоат синтезировались исходя из бензоилхлорида и соответствующего замещенного фенола в 10%-ном водном растворе $NaOH$. $4 - F$ -фенолбензоат был многократно перекристаллизован из 70%-ного водного этанола, а $3 - Me$ -фенолбензоат из этанола. Оба фенолбензоата сушились в вакууме над пятиокисью фосфора.

$4 - F$ -фенолбензоат: т.пл. 57,0--58,5° С.

$3 - Me$ -фенолбензоат: т.пл. 52,0--52,5° С.

Для кинетических измерений использовалась спектрофотометрическая методика^I.

Рабочие длины волн приведены в табл. I.

Кинетические измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при избытке щелочи. Константы скорости для каждого фенолбензоата измерялись при 3--5 концентрациях щелочи.

Таблица I

Константы скорости k_1 (сек⁻¹) при различных концентрациях V_{H_2O} и константы скорости k_2 (M⁻¹.сек⁻¹) для щелочного гидролиза эфиров $C_6H_5COOC_6H_4X$ в 80% (объем) водном ДМСО при 25° С

X	$10^3 \cdot k_1$ (M)	$10^3 \cdot k_1$ (сек ⁻¹)	k_1	M	k_2 (M ⁻¹ .сек ⁻¹)	n/по	$10^3 \cdot \text{const.}$	λ	Эксперимент				
									1	2	3	4	
3-OI	0,40I	3,05±0,32	3	3	11,91±0,48	I3/I5	-2,30±1,15	908					
	1,00	9,07±0,21	4	4									
	1,30	11,68±1,06	2	2									
	1,63	17,92±1,90	2	2									
4-F	1,92	21,06±0,66	4	4	8,50±0,32	I4/I9	-7,29±0,90	316					
	1,51	5,91±0,82	2	2									
	1,98	8,06±0,78	4	4									
	2,60	16,57±0,30	4	4									
4-F (H ₂ O)	3,72	23,93±1,37	5	5	0,748±0,004	7/10	-1,19±0,14	300					
	4,26	26,46±1,71	4	4	0,61±0,021								
	4,85	2,46±0,03	3	3									
	12,77	7,59±0,34	3	3									
	29,0	20,50±0,10	4	4									

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
H	3,84	12,10±0,59	3	3,89±0,18 3,41±0,07	20/20 20/20	-3,48±1,42 0	303
	6,51	22,0±0,99	6				
	7,81	25,78±0,56	3				
	8,94	29,73±1,04	3				
	10,8	39,46±0,76	5				
3-CH ₃	5,33	15,74±0,40	5	3,00±0,12	16/16	-0,66±1,58	302
	7,05	20,73±0,55	3	2,94±0,04	16/16	0	
	8,81	24,68±0,45	5				
	12,34	37,13±0,73					
	13,0	4,04±0,15	4	0,320±0,002	16/19	0,030±0,259	292
3-OH (H ₂ O)	15,61	4,67±0,35	3				
	30,6	10,13±0,11	5				
	60,33	20,10±0,84	3				
	106,2	33,94±0,15	4				
3-NH ₂	4,06	3,08±0,05	3	1,22±0,06	12/19	-1,95±0,22	306
	6,51	4,55±0,19	3				
	8,15	7,69±0,16	6				
	10,84	10,75±0,48	4				
	12,99	14,15±0,12	3				

ж n_1	-- Количество опытов при данной концентрации щелочи
жж n/n_0	-- знаменатель отражает общее число данных, подвергнутых регрессионной обработке, а числитель равен числу точек, оставшихся после исключения значимо отклоняющихся точек
жжж const.	-- величина константы в уравнении $k_1 = k_2 c_{OH^-} + const.$
жжж λ	-- рабочая длина волны. (нм)

лочи. При каждой концентрации щелочи было поставлено 2--6 параллельных опытов, по данным для которых вычислялись арифметические средние значения псевдомолекулярной константы скорости k_1 для каждой концентрации щелочи. Значения констант скорости второго порядка (k_2) приравнивались к наклонам соответствующих регрессионных прямых для зависимостей величин k_1 от концентрации щелочи. Эти прямые не проходят строго через начало координат (рис. 1 и 2). Наблюдаемые

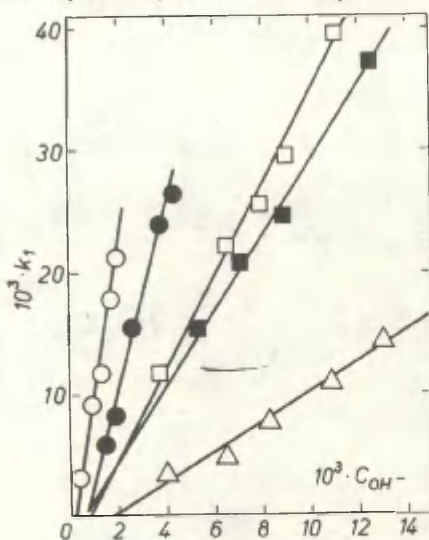


Рис. 1. Зависимость константы k_1 щелочного гидролиза эфиров $C_6H_5COOC_6H_4 - X$ в 80%-ном водном ДМСО от концентрации щелочи.

- - X = 3 - Cl
- - X = 4 - F
- - X = H
- - X = 3 - CH₃
- △ - X = 3 - NH₂

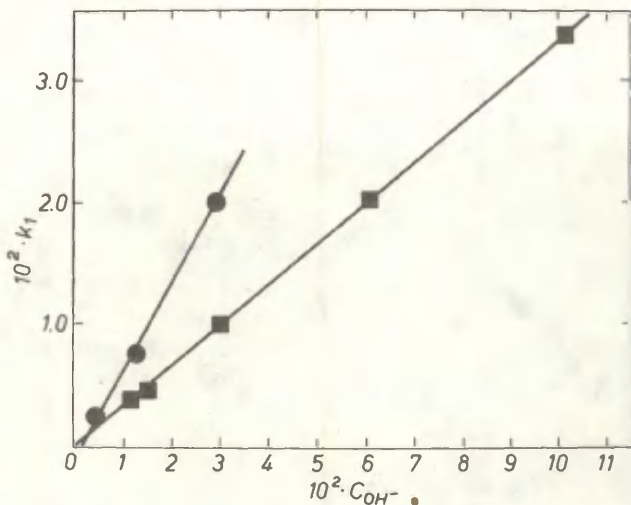


Рис. 2. Зависимость константы k_T щелочного гидролиза эфиров $C_6H_5COOC_6H_4 - X$ в воде от концентрации щелочи.

- - X = 4 - F
- - X = 3 - CH₃

отрезки ординаты отрицательны. Наличие их может быть связано с систематической погрешностью при определении концентрации щелочи для каждой данной серии опытов. При определении величин k_2 , согласно уравнению $k_T = k_2 C_{OH^-} + const.$, использовали величины k_T всех параллельных опытов при каждой концентрации щелочи.

Результаты указанной обработки первичных кинетических данных приведены в табл. I.

Обсуждение результатов

При переходе от воды к 80%-му водному диметилсульфоксиду (50,3М%), скорость реакции щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов значительно ускоряется, а величина ρ^0 растёт на 0,73 единиц (см. табл. I, 2 и рис. 3).

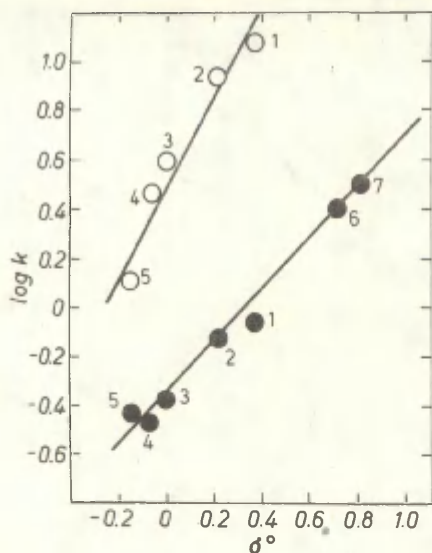


Рис. 3. Зависимость щелочного гидролиза эфиров $C_6H_5COOC_6H_4 - X$ от δ°

● -- в воде
○ -- в 80% водном ДМСО

X = 1.3 - O1; 2.4 - F;
3.H; 4.3 - CH₃;
5.3 - NH₂; 6.3 - NO₂;
7.4 - NO₂.

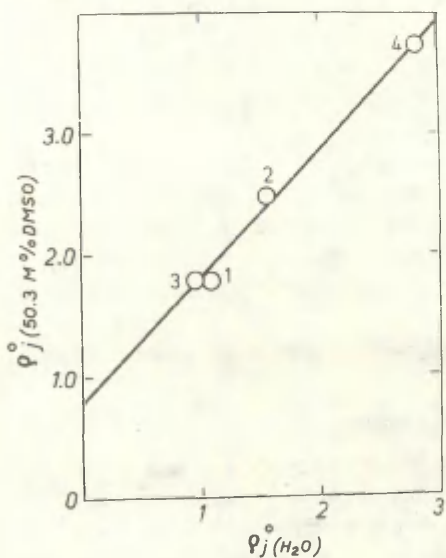


Рис. 4. Зависимость $\rho_j^o (50,3M\% ДМСО)$ от $\rho_j^o (H_2O)$

Нумерация реакций соответствует таблице 2.

Величины $\rho_j^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$, $\rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО})$ и $\Delta\rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО})$

Реакция	$\rho_j^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$	$\rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО})$	$\Delta\rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО})$	Примечания
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4 - \text{X} + \text{OH}^-$, 25° С	1,05±0,06	1,78±0,24	0,73	
2. $\text{X} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$, 25° С 15/	1,52±0,006	2,35±0,06 2,61±0,12 2,48	0,83 1,09 0,96	32,0M% ДМСО 59,0M% ДМСО в)
3. Кислотная диссоциация $\text{X} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, 25° С 15/	0,95±0,02	1,88±0,05 1,82±0,05 1,80	0,93 0,87 0,85	48,6M% ДМСО 59,0M% ДМСО в)
4. Кислотная диссоциация $\text{X} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$, 25°С 15/	2,84±0,04	1,70 3,84±0,48 3,72	0,75 1,00 0,88	г) 48,6M% ДМСО в)

а) Указана ссылка на источник величины ρ_j°

б) $\Delta\rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО}) = \rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО}) - \rho_j^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$

в) Величина $\rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО})$ найдена из зависимости

$\rho_j^{\circ}(\text{M}\% \text{ ДМСО})$ от M% ДМСО для бинарной смеси H_2O -ДМСО.

г) Величина $\rho_j^{\circ}(50, 3\text{M}\% \text{ ДМСО})$ найдена из зависимости $\rho_j^{\circ}(\text{M}\% \text{ ДМСО})$ от M% ДМСО для бинарной смеси H_2O -- ДМСО на базе данных Хойо и Утака [6].

При 25° С для 50,3М% ДМСО мы имеем

$$\lg k = (0,498 \pm 0,017) + (1,778 \pm 0,243) \zeta^{\circ}$$

а для водной среды

$$\lg k = (-0,367 \pm 0,015) + (1,051 \pm 0,057) \zeta^{\circ}$$

Следует отметить, что значительное ускорение процесса при переходе от воды к 85%-ному водному ДМСО было обнаружено также при щелочном гидролизе этилбензоатов¹³.

В одной из наших предыдущих работ¹⁴, на основании значений ρ° относящихся к различным реакционным сериям, было обнаружено, что уравнение

$$\rho_{js}^{\circ} - \rho_{j^{\circ}}^{\circ} = \text{const} \quad (1)$$

соблюдается в случае как чистых и бинарных смешанных растворителей, так и концентрированных водных растворов различных солей (j и s -- индексы реакционной серии и среды), соответственно. С целью проверки, описывается ли увеличение величины ρ° щелочного гидролиза фенолбензоатов, при переходе от воды к 80%-ному водному диметилсульфоксиду (50,3М%), также соотношением (1), в табл. 2 приведены величины ρ° как для водной среды, так и для 80%-ного водного ДМСО для следующих процессов: щелочной гидролиз фенолбензоатов $C_6H_5COOC_6H_4 - X$ и этилбензоатов $X - C_6H_4COOC_2H_5$; кислотная диссоциация бензойных кислот $X - C_6H_4COOH$ и анилиновых ионов $X - C_6H_4-NH_3^+$ при 25° С.

Для рассмотренных серий (табл. 2) величины $\Delta \rho^{\circ}$ (50,3М% ДМСО) действительно можно считать постоянными. Следовательно, для этих реакционных серий между величинами ρ_j° (50,3М% ДМСО) и $\rho_j^{\circ}(H_2O)$ должна иметь место линейная зависимость с наклоном, равными единице и с отрезком ординаты, равным $\Delta \rho_j^{\circ}$ (50,3М% ДМСО). Зависимость

$$\rho_j^{\circ}(50,3М\% \text{ ДМСО}) = (0,787 \pm 0,081) + (1,042 \pm 0,051) \rho_j^{\circ}(H_2O) \quad (2)$$

представлена на рис. 4.

Параметры уравнения (2) показывают, что данные щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов в 80%-ном (50,3М%) водном диметилсульфоксиде действительно описываются уравнением (1).

Литература

1. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697(1972).
2. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 9, 871(1972).
3. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., II, 609(1975).
4. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., II, 911(1975).
5. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., 13, 105(1976).
6. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., 13, 547(1976).
7. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 14, 273(1977).
8. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 249(1978).
9. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 16, 250(1979).
10. J. Kirsch, W. Clewell and Simon, J. Org. Chem., 33, 127(1968).
11. Ю.И. Сухоруков, В.М. Полонов, Б.Л. Финкельштейн, Б.И. Истомин. ЖОХ, 17, 1149(1981).
12. D. Martin, H. Nauthal, Dimethylsulfoxid, Berlin, 1971, с.45.
13. M. Hojo, M. Utaka, Z. Joshida, Tetrahedron Letters, 1, 25 (1966).
14. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 333(1980).
15. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 293(1980).
16. M. Hojo, M. Utaka, Z. Joshida, J. Chem. Soc., Jap., Jnd. Chem. Soc., 69, 885 (1966).

УДК 547.413 : 541.127 + 543.544

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 5,5-ДИМЕТОКСИТЕТРА-
ХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ С
АЛЛИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Т.Г. Кязимова, Р.С. Бабаев, М.М. Гусейнов
Институт теоретических проблем химической технологии
Академии наук Азербайджанской ССР

Поступило 5 августа 1981 г.

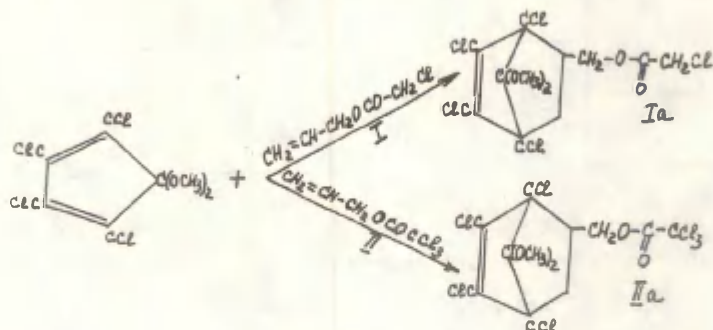
Методом ГЖХ изучена кинетика реакции диеновой конденсации 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиена (5,5-ДМТХЦПД) с аллиловыми эфирами хлор- и трихлоруксусных кислот. Показано, что в указанной реакции 5,5-ДМТХЦПД в 4,6 раз активнее гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД).

В нашем предыдущем сообщении было показано, что скорость реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с аллиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты (АЭМХУК) выше, чем с аналогичным эфиром трихлоруксусной кислоты (АЭТХУК). Это объясняется увеличением электроотрицательности углерода атомами галогенов, которое приводит к снижению электронной плотности у реакционного центра, а соответственно и реакционной способности^{1, 2}.

Как логическое продолжение систематических исследований, в этой области представлялось интересным проверить сохранение наблюдаемой закономерности для реакции указанных эфиров с 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиеном (5,5-ДМТХЦПД) и сравнить относительную реакционную способность его с ГХЦПД.

С этой целью была изучена кинетика реакции диеновой конденсации 5,5-ДМТХЦПД с АЭМХУК (I) и АЭТХУК (II) в среде нитробензола методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Контроль за ходом реакции осуществляли по убыванию концентрации диена.

Скорость реакции 5,5-ДМТХЦПД с АЭМХУК и АЭТХУК изучалась в интервале температур 100--140° С, при эквимольном соотношении диена к диенофилу I : I и продолжительности -- 6 час.



Показано, что реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка, что хорошо прослеживается постоянством констант скоростей, вычисленных при различных степенях превращения исходных веществ.

Константы скорости реакции приведены в табл. I.

Отношение констант скоростей 5,5-ДМТХЦПД/ГХЦПД для различных температур (табл. 2) показывает, что скорость реакции с ДМТХЦПД в среднем в 4,0--4,6 раз больше, чем с ГХЦПД.

Интересно отметить, что при увеличении температуры разность в скоростях реакции с указанными диенофилами закономерно уменьшается. Это наглядно видно из зависимости отношений логарифма констант скоростей 5,5-ДМТХЦПД/ГХЦПД от обратной температуры (рис. 1). Из этой зависимости найдена

Таблица 1

Константы скорости реакции диеновой конденсации
5,5-ДМТХЦД и ГХЦД с АЭМХУК (I) и АЭТХУК (II)

Диен	№ соедине- ний	$K \cdot 10^{-6}$ л/мол. сек.		
		100° С	120° С	140° С
5,5-ДМТХЦД	I	30,1	81,6	205,4
	II	16,2	48,2	126,5
ГХЦД	I	6,5	18,5	52,3
	II	3,5	11,26	30,49
	K_I/K_{II} (ДМТХЦД)	1,84	1,70	1,62

Таблица 2

Отношение констант скоростей ($K_{5,5-ДМТХЦД}/K_{ГХЦД}$)
для различных температур

№ соеди- нений	100° С	120° С	140° С
I	$\frac{30,1}{6,54} = 4,6$	$\frac{80,8}{18,5} = 4,36$	$\frac{205,4}{52,3} = 4,0$
II	$\frac{16,2}{3,5} = 4,66$	$\frac{47,8}{11,26} = 4,24$	$\frac{126,5}{30,49} = 4,11$

величина изокINETической температуры $481^{\circ} K^{3-4}$. ИзокINETическая температура, при которой скорости реакции исследуемых диенов с эфирами (I) и (II) должны быть одинаковы, определена также из зависимости логарифма константы скорости 5,5-ДМТХЦД и ГХЦД от обратной температуры (рис. 2).

Энергия активации вычислена по зависимости логарифмов констант скоростей от обратной температуры. Значения кинетических и термодинамических параметров активации представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры активации реакции диеновой конденсации 5,5-ДМТХЦПД с соединениями (I--II)

Диен	№ соеди- нений	lg A	E _{акт.}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔF^\ddagger
5,5-ДМТХЦПД	I	3,6	13,7	12,9	44,55	30,4
	II	3,9	14,7	13,8	42,80	30,6
ГХЦПД	I	3,4	14,6	13,8	45,6	31,7
	II	5,2	18,3	17,5	37,4	32,2

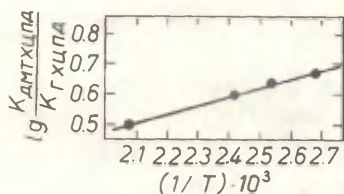


Рис. 1. Зависимость логарифмов отношений констант скоростей $K_{5,5\text{-DMTHCPD}}/K_{\text{GHCPD}}$ от температуры.

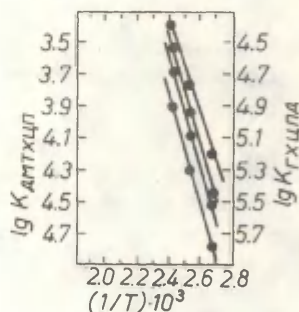


Рис. 2. Зависимость логарифмов констант скоростей от обратной температуры для диеновой конденсации 5,5-ДМТХЦПД и ГХЦПД с эфирами (I--II).

Сравнением кинетических и термодинамических параметров видно, что 5,5-ДМТХЦПД в диеновой конденсации более активен, чем ГХЦПД. Это доказывается также значениями энергии активации и энтропии активации.

Анализ вышеизложенного материала подтверждает единство механизма реакции указанных эфиров I--II с ДМТХЦПД, ГХЦПД и сохранение ранее выявленной закономерности о большей диенофильной активности у аллилового эфира монохлоруксусной кислоты, т.е. 5,5-ДМТХЦПД, как и ГХЦПД является диеном-акцептором.

Большая активность 5,5-ДМТХЦПД относительно ГХЦПД связана с его меньшей нуклеофильностью, обусловленной частичным вкладом электронных пар кислородных атомов. Благодаря меньшему ионному радиусу атомов кислорода, чем хлора, образование промежуточного комплекса в реакциях с 5,5-ДМТХЦПД более выгодно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные эфиры (I--II) синтезировали этерификацией хлоруксусных кислот аллиловым спиртом по общеизвестной методике⁵.

5,5-ДМТХЦПД синтезировали по методике⁶.

Аддукты Ia и IIa синтезированы и охарактеризованы ранее^{7, 8}.

Чистота их контролировалась методом тонкослойной хроматографии на адсорбенте -- окись алюминия II степени активности, в системе растворителей -- гептан : ацетон -- 20 : 13, проявитель -- УФ-свет.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.М. Гусейнов, Т.Г. Кязимова, Р.А. Курбанова, Р.С. Бабаев, М.Р. Шукюрова. Ж. орган. хим. (в печати).
2. Т.Г. Кязимова, М.М. Гусейнов, Р.С. Бабаев, Т.Н. Шахта-тинский. "Реакционная способность органических соединений" (в печати).
3. J. E. Leffler, J. Org. Chem. 29, 3133 (1955).
4. R. S. Petersen, J. Org. Chem. 29, 3133 (1964).
5. Вейганд-Хильгегат. "Методы эксперимента в органической

химии".

6. J. Newcomer, E. McVee, J. Am. Chem. Soc. 71, 946 (1949)
7. М.М. Гусейнов, Т.Г. Кязимова, Р.С. Бабаев, Ш.С. Ахназарова, З.Я. Яриева. "Аз. хим. ж.", № 3, стр. 39--42, 1972.
8. М.М. Гусейнов, Т.Г. Кязимова, Р.С. Бабаев, Ш.С. Ахназарова, З.К. Яриева. "Аз. хим. ж.", № 5--6, 1974, 66--68.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВ
К ПРОТОНУ ОТ СТРОЕНИЯ.

I. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ. КОРРЕЛЯЦИИ С КОНСТАНТАМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬЮ*

И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, Р.И.Пиквер

Лаборатория химической кинетики и катализа
Тартуского госуниверситета, г. Тарту, ЭССР

Поступило 14 декабря 1981 г.

Проведена корреляция потенциалов ионизаций (IP) факторами строения для некоторых классов соединений (простые и сложные эфиры, амины, кетоны, альдегиды, сульфиды и т.д.), содержащих как алкильные, так и электроотрицательные заместители (ЭЗ). Обсуждаются статистические вклады индукционного и резонансного эффектов, а также влияние поляризуемости заместителя и числа соседних к центру ионизации атомов водорода на IP молекулы.

В литературе предложено ряд корреляций IP алкильных производных соединений различных классов в рамках однопараметрового уравнения Тафта⁴⁻¹⁴ и его различных, более сложных вариантов¹⁵⁻¹⁷. Уравнение Гаммета-Тафта и его модификации использованы также в целях корреляции IP ароматических соединений¹⁸⁻²³.

Если при корреляции IP алкилпроизводных с константами заместителей не возникает по крайней мере чисто практических затруднений, то даже беглый анализ положения в случае соединений, содержащих ЭЗ, выявляет ряд трудностей как теоретического, так и практического характера. По-видимому,

* Предварительные сообщения опубликованы в источниках¹⁻³.

это обстоятельство является причиной того, что нам известна лишь одна единственная работа с подобного рода корреляциями²⁴. Экспериментальный материал, используемый авторами этой статьи явно недостаточный для выявления общих закономерностей. Кроме того, совместно коррелируются ИР, измеренные методами фотоионизации и электронного удара, значения которых трудно сравнимы²⁵. К тому же указанные методы, как правило, позволяют определить только первые ИР, исключая тем самым возможность учета взаимодействия орбиталей.

При изучении зависимости ИР от строения соединений с ЭЗ представляется необходимым учесть следующие обстоятельства.

1. Конкуренция между орбиталями ЭЗ и центра ионизации. Поскольку энергии высших занятых орбиталей ЭЗ и центра ионизации (последняя - тоже электроотрицательная группа) нередко довольно близки, то при постепенном варьировании строения ЭЗ последний сам может участвовать в качестве центра ионизации. В то же время ясно, что постоянство механизма изучаемого процесса является одним из основных условий соблюдения корреляционных уравнений. В случае существования двух равноправных центров ионизаций просиходит симметричное расщепление соответствующих орбиталей, которое может быть учтено использованием для корреляции усредненных ИР (арифметическое среднее из ИР, соответствующих энергиям расщепленных орбиталей). Из вышесказанного следует, в частности, что без детального отнесения полос фотоэлектронного спектра (ФЭС) далеко не всегда можно пользоваться только первыми ИР. Коррелировать следует лишь ИР, соответствующие орбиталям данного типа. С другой стороны, для соединений, имеющих альтернативные центры ионизации (X_1COOX_2 , $XCOXH_2$, $X_1COXH_2X_3$ и т.д.) отклонения от корреляции могут служить отправной точкой для отнесения соответствующих полос ФЭС.

2. Иногда, из-за существенного смещения относительно друг друга потенциальных кривых основного и возбужденного состояний, могут возникнуть принципиальные трудности при определении адиабатических ИР соединений. Во многих рабо -

тах по ФЭС даже не сделано попытки определения адиабатических IP. Между тем, корреляции с использованием адиабатических IP более обоснованы и имеют лучшие параметры корреляции. В частности, примером соединений, адиабатические и вертикальные IP которых отличаются весьма существенно, являются алифатические амины.

3. Объявляемая многими авторами высокая относительная точность IP (обычно около 0.01 эВ) не означает, что их абсолютные величины, измеренные либо различными методиками, или даже в принципе одинаковым способом, но в различных лабораториях, совпадают с такой же точностью. Опубликованные разными авторами данные по адиабатическим IP нередко различаются до 0.1 - 0.2 эВ. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по IP соединений, содержащих ЭЗ, крайне несистематичны и неоднородны в смысле экспериментальных методик и исследовательских коллективов.

4. Соединения, содержащие несколько электроотрицательных групп (напр, галогенамины) как правило довольно нестойки и поэтому неудобны к измерению. Поскольку неустойчивость часто влечет за собой относительно низкую степень чистоты соединения, то тем самым открывается еще один возможный источник ненадежности экспериментальных данных.

Имея в виду вышеотмеченные обстоятельства, нами принята попытка систематического корреляционного анализа IP соединений, содержащих как алкильные, так и электроотрицательные заместители. Для расширения множества данных, охватывающих IP для соединений с сильно электроотрицательными заместителями, а также с конкурирующими центрами ионизации, в ходе настоящей работы сняты ФЭС 30 различных соединений. Соответствующие адиабатические и вертикальные IP помещены в Приложение наряду с опубликованными литературными данными. Подробное описание ФЭС отдельных классов соединений будет опубликовано особо.

В последнее время, благодаря быстрому развитию таких экспериментальных методик как спектроскопия ионного циклотронного резонанса и масс-спектрометрия высокого давления, накоплено большое количество экспериментальных данных и по

другой весьма важной характеристике исследуемых соединений — сродству к протону (РА). Ввиду существования весьма об- щей тесной взаимосвязи²⁶ между IP и РА для различных классов органических соединений (как с алкильными, так и с ЭЗ) ра- зумно ожидать соблюдения качественно одинаковой зависимости этих параметров и от факторов строения.

Ранее²⁷ одним из нас проведен корреляционный анализ зависимости РА нескольких серий алифатических соединений от строения последних в рамках двухпараметрового уравнения с включением индукционного и поляризационного членов:

$$PA = PA_0 + a_1 \sum \sigma^X + a_2 \sum \Delta R, \quad (1)$$

где PA_0 обозначает РА метилзамещенного производного,
 $-\sum \sigma^X$ — сумма индукционных постоянных заместителей у центра протонирования,

$\Delta R = MR - MR(\text{метил})$, а MR — вычисленная аддитивная молекулярная рефракция заместителя.

Найдено также, что к сравнимым, хотя и статистически несколько худшим результатам приводит уравнение типа:

$$PA = PA_0 + a_1 \sum \sigma^X + hn_1, \quad (2)$$

где n_1 — количество атомов водорода, непосредственно связанных с центром реакции.⁷

В настоящей серии работ проведена статистическая обработка, имеющейся совокупности данных по IP и РА (последующая статья) методом наименьших квадратов в рамках более общего уравнения (3),

$$A = A_0 + a_1 \sum \sigma^X + a_2 \sum \Delta R + a_3 \sum \sigma^O + a_4 n_1 + a_5 \Delta n_2, \quad (3)$$

⁷ В оригинальной работе вместо n_1 использовано обозначение Δn .

где A_0 обозначает IP или PA метилзамещенного производного,

$\sum \sigma^*$ - сумма индукционных постоянных заместителей у центра ионизации,

ΔR - то же, что в уравнении (1),

$\sum \sigma_R^0$ - сумма резонансных постоянных заместителей,

n_1 - количество атомов водорода, непосредственно связанных с центром реакции или ионизации, а

$\Delta n_2 = n_2 - n_2(\text{метил})$, где

n_2 - количество атомов водорода в α -положении относительно центра реакции или ионизации ($n_2(\text{метил})=3$).

включающего по сравнению с уравнениями (1) и (2) как резонансный член, так и вклады¹⁵ водородных атомов, связанных непосредственно или в α -положении к центру реакции или ионизации. Использовались стандартные значения постоянных заместителей: индукционные постоянные Таффа σ^* по²⁸ (для фторалкильных групп значения σ^* вычислялись по аддитивной схеме, используя фактор затухания равный 0.38) и резонансные постоянные по²⁹. Молекулярные рефракции MR вычислялись по аддитивной схеме, используя рефракции структурных элементов по Фогелю для D-линии натрия из таблиц³⁰. Такой выбор шкал постоянных заместителей обусловлен прежде всего практически соображениями и не является вполне строгим и теоретически надежно обоснованным³¹: в принципе; по-видимому, следовало бы пользоваться двумя отдельными шкалами σ^* -постоянных для алкильных и электроотрицательных заместителей и двумя раздельными шкалами резонансных постоянных (типа σ_R^- и σ_R^+) для +R и -R заместителей.

Вопрос зависимости IP от параметров строения для алкилзамещенных производных исследован детально в работе¹⁵, где обращено внимание на эффекты атомов водорода, связанных не непосредственно и в α -положении к центру ионизации.

В настоящей работе сделана попытка описать влияние заместителей, как алкильных, так и электроотрицательных, на IP различных классов соединений в рамках одной методики.

Очевидно, что при такой постановке задачи исключительно

важное значение приобретает вопрос о локализации центра реакции. Имея достаточно обширные данные по ФЭС с опознанными полосами, можно надеяться на успех при селектировании данных по IP для корреляционной обработки. Наиболее обоснованным в принципиальном аспекте является использование адиабатических IP для изучения эффектов заместителя. Поскольку большинство данных по IP в настоящее время получают методом ФЭС, где определение адиабатических значений (особенно для высших IP) не всегда надежно осуществимо*, в настоящей работе проведена также параллельная корреляционная обработка вертикальных IP, банк использованных данных которых также включен в Приложение.

Результаты.

Результаты статистической обработки указанных данных в рамках уравнения (3) методом наименьших квадратов** приведены в таблицах 1 (для адиабатических IP) и 2 (для вертикальных IP). Там же представлены коэффициенты регрессии a_1 , их стандартные погрешности sa_1 , коэффициенты корреляции R , стандартные отклонения s от гиперповерхности регрессии для различных выборок и количество точек в данной выборке n .

Вычислялись коэффициенты парных корреляций между величинами $\sum \sigma^*$, $\sum \sigma_R^0$, ΔR , n_1 и Δn_2 , значения которых свидетельствуют исключительно о слабой взаимосвязи аргументов.

Представленная на рис. 1 зависимость наглядно показывает отсутствие общей линейной зависимости между IP и мерой индукционного эффекта заместителей для серии карбонилсодержащих соединений. Однако, точки, принадлежащие соединениям с электроотрицательными заместителями, хотя с большим раз-

* Строго говоря, в ФЭС можно считать IP адиабатическими только в том случае, если при анализе колебательной структуры полосы данный переход идентифицирован как 0-0 переход.

** Программа составлена проф. В.А.Пальмом.

Таблица I
 Результаты регрессионного анализа адиабатических IP согласно уравнению (3)

№ пп	Класс соединений	IP ₀	a										R	s	s%	n
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
1.	XOH	10.78 (0.24)	0.528 (0.032)	-0.045 (0.006)	3.803 (0.443)	-0.876 (0.177)	-	0.964	0.13	5.4	18					
2.	X ₁ OX ₂	10.09 (0.17)	0.547 (0.017)	-0.027 (0.004)	0.493 (0.169)	0.446 (0.087)	0.057 (0.016)	0.982	0.15	3.5	34					
3.	X ₁ SX ₂	8.91 (0.20)	0.383 (0.030)	-0.007 (0.003)	2.016 (0.294)	0.897 (0.100)	0.211 (0.030)	0.962	0.16	4.8	41					
4.	X ₁ SX ₂	8.67 (0.08)	0.230 (0.009)	-0.012 (0.002)	2.237 (0.124)	0.357 (0.034)	-	0.992	0.09	1.0	37					
5.	X ₁ X ₂ X ₃ N	7.93 (0.30)	0.406 (0.021)	-0.023 (0.006)	0.013 (0.259)	0.277 (0.082)	-0.009 (0.018)	0.967	0.27	5.4	36					
6.	X ₁ X ₂ X ₃ P	8.75 (0.24)	0.249 (0.022)	0	-0.867 (0.335)	0.740 (0.073)	0.113 (0.022)	0.933	0.16	4.3	17					
7.	X ₁ COX ₂	9.61 (0.17)	0.311 (0.020)	-0.033 (0.004)	-0.316 (0.120)	0.228 (0.084)	0.010 (0.021)	0.963	0.15	5.0	59					
8.	X ₁ COX ₂	9.77 (0.13)	0.412 (0.018)	-0.026 (0.003)	-1.477 (0.143)	0.453 (0.072)	0.050 (0.017)	0.987	0.11	2.6	42					
9.	X ₁ COX ₂ X ₃	9.42 (0.15)	0.624 (0.036)	0	0	0.926 (0.090)	0.300 (0.024)	0.978	0.10	4.3	9					

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
10. $X_1 \text{SOx}_2$		8.99 (0.06)	0.303 (0.009)	-0.021 (0.001)	0.585 (0.066)		-	0	0.994	0.05	2.1	10
11. $X_1 \text{CaX}_2$		8.23 (0.29)	0.097 (0.050)	-0.073 (0.011)	0.911 (0.148)		-0.662 (0.197)	-0.231 (0.046)	0.980	0.10	4.3	17
12. $X_1 X_2 X_3 \text{PO}$		9.58 (0.11)	0.231 (0.013)	-0.032 (0.004)	0.209 (0.065)		0.277 (0.062)	-	0.981	0.06	2.0	12
13. $X_1 X_2 C = \text{CX}_3 X_4$		8.24 (0.16)	0.174 (0.010)	-0.022 (0.004)	1.089 (0.086)		0.214 (0.038)	-0.061 (0.070)	0.968	0.13	3.3	35
14. $X_1 C = \text{CX}_2$		9.55 (0.44)	0.273 (0.092)	-0.018 (0.012)	0.817 (0.268)		0.544 (0.314)	-0.016 (0.098)	0.970	0.16	5.7	17

Примечание

Приведенным в табл. I уравнениям удовлетворяют следующие соединения из Приложения (вслед за номером серии из настоящей таблицы приведены индексы соответствующей серии соединений и номера принадлежащих к ней соединений из Приложения): I. Б: I-9, II-13, 15, 16, 19-22; 2. Б: 2-5, 7-9, II-14, 16, 19-22, 25, 28, 29, 31-33, 35-39, 41, 49, 49, 49, 49, 51, 52, 55, 58; 3. В: I-9, 15-23, 27-32, 37-41, 44, 45, 47, 49, 50, 53-57, 59, 62; 4. В: I-8, 15-32, 37, 45, 50, 52-57, 59, 62; 5. А: I-13, 17-22, 25-35, 39-46; 6. И: I, 15, 16, 20, 22-34; 7. Г: I-10, 13-32, 34, 49-51, 55, 56, 58-60, 62-76, 82, 89; 8. Г: I-7, 9, 10, 12-34, 37, 40-43, 46-51; 9. Г: 78-81, 83, 84, 87-89; 10. Ж: 3, 5-13; 11. Е: I-4, 6-8, 10-11, 13-20; 12. 3: 4, 5, 7-11, 13, 15-18; 13. Н: I-17, 22, 24, 25, 23-34, 36, 38-49, 47, 54, 55;

Продолжение таблицы I

14. №: 1-7, 9, 10, 13-21.

$IP_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ -- постоянные из уравнения (3); их соответствующие погрешности указаны в скобках. k -- коэффициент множественной корреляции, s -- стандартное отклонение, $s\% = (s/\Delta IP_{max}) \cdot 100$, где ΔIP_{max} -- максимальный диапазон изменения коррелируемой величины; n -- число точек в регрессии. Приведенные в графах 4--8 нолики указывают на статистическую незначимость данного коэффициента a_i ; тире обозначает, что данный фактор не был с самого начала учтен при статистической обработке экспериментальных данных.

Таблица 2

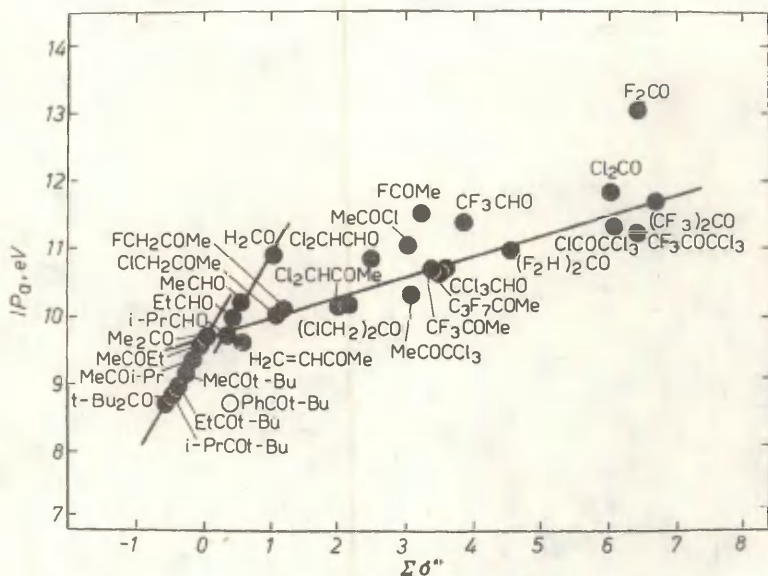
Результаты регрессионного анализа вертикальных IP согласно уравнению (3)

№ пп	Класс оо-единиц	IP ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	R	s	s%	n	
											9	10
1.	XOH	9.29 (0.29)	0.664 (0.034)	-0.030 (0.007)	0.553 (0.393)	1.159 (0.215)	-	0.958	0.16	5.7	23	
2.	XOH	9.23 (0.11)	0.776 (0.025)	-0.027 (0.003)	1.114 (0.182)	1.215 (0.081)	0.049 (0.008)	0.990	0.06	2.3	19	
3.	X ₁ OX ₂	10.09 (0.21)	0.670 (0.024)	-0.012 (0.003)	0	1.028 (0.089)	0.162 (0.031)	0.978	0.17	4.1	40	
4.	X ₁ SX ₂	8.51 (0.24)	0.314 (0.027)	-0.017 (0.005)	1.298 (0.311)	0.538 (0.102)	0	0.935	0.23	6.8	36	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5. $X_1 X_2 X_3^N$	8.66 (0.39)	0.300 (0.019)	-0.031 (0.005)	I.027 (0.027)	0	-0.049 (0.025)	0.927	0.35	7.3	49	
6. $X_1 X_2 X_3^N$	8.54 (0.25)	0.421 (0.017)	-0.020 (0.005)	-0.364 (0.169)	0.261 (0.067)	0	0.981	0.22	4.6	37	
7. $X_1 X_2 X_3^P$	8.25 (0.33)	0.321 (0.022)	0	0	0.545 (0.089)	0	0.937	0.31	8.9	15	
8. XCN	13.22 (0.23)	0.529 (0.057)	0	I.529 (0.294)	I.129 (0.223)	0.333 (0.060)	0.927	0.18	7.2	20	
9. XCI	11.28 (0.18)	0.551 (0.035)	-0.017 (0.005)	0.270 (0.184)	I.197 (0.190)	0.027 (0.027)	0.952	0.16	6.7	33	
10. XBr	10.45 (0.15)	0.44 (0.022)	0	0	0	0	0.937	0.14	7.4	27	
11. XY	9.78 (0.05)	0.403 (0.014)	-0.005 (0.002)	I.194 (0.108)	0.866 (0.058)	0.100 (0.014)	0.995	0.04	2.1	16	
12. $X_1 COX_2$	9.79 (0.33)	0.242 (0.041)	-0.056 (0.008)	0.0004 (0.188)	-0.026 (0.182)	-0.148 (0.047)	0.914	0.25	6.4	50	
13. $X_1 COX_2$	9.69 (0.25)	0.262 (0.030)	-0.064 (0.005)	-0.889 (0.182)	-0.007 (0.144)	-0.191 (0.041)	0.986	0.14	3.6	24	
14. $X_1 COX_2 X_3$	9.82 (0.21)	0.530 (0.052)	0	-0.039 (0.237)	0.695 (0.139)	0.311 (0.031)	0.967	0.12	4.8	10	
15. $X_1 X_2 C = CX_3^4$	8.50 (0.24)	0.183 (0.013)	-0.012 (0.004)	0.758 (0.106)	0.246 (0.054)	0	0.945	0.20	5.9	36	

Примечание

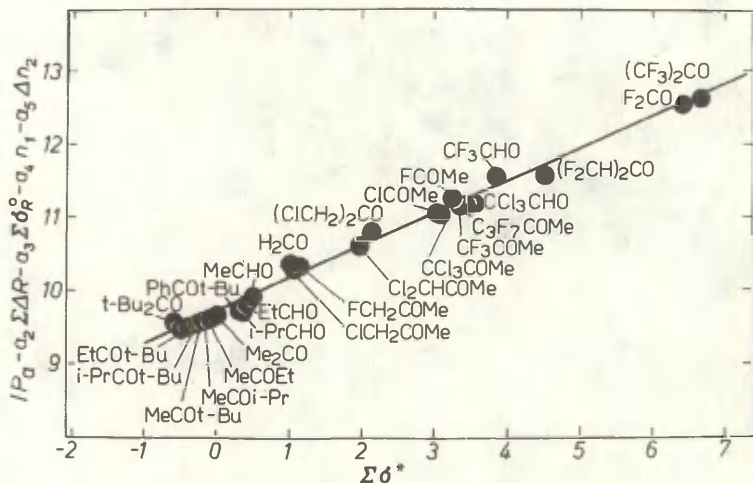
Приведенным в табл. 2 уравнениям удовлетворяют следующие соединения из Приложения I для дополнительных объяснений см. примечание к табл. I: I. Б: I-9, II-16, 19, 20, 21, 22, 25-27; 2. Б: I-5, 7-9, II-15, 19, 20, 22, 25-27; 3. Б: I-16, 19-23, 25, 38, 40, 41, 43, 48, 49, 51, 52, 57; 4. В: I-10, 12-14, 26, 33, 35-44, 46, 48, 51, 53, 58-65; 5. А: I-32, 34-43, 45, 48-52; 6. А: I-13, 17-22, 25-35, 39-45; 7. И: I, 2, 4, 6-8, 10, 12-19; 8. Д: I-19, 21; 9. К: I-12, 14-22, 24, 26, 30, 31, 33-40, 43, 44, 46, 51, 52, 53; 10. Л: 2-22, 24-26, 28-30; 11. М: I-8, 12, 16, 17, 20-23; 12. П: 8-16, 19, 20, 30-32, 34, 35, 37, 38, 41-45, 49-66, 69, 70, 76, 81-84, 88, 89; 13. Г: 8-16, 20, 30, 32-35, 37, 39, 42-45, 49-51, 53; 14. Г: 78-84, 87-89; 15. Н: I-5, 7, 9-11, 13, 14, 16-18, 22, 24-27, 29, 31, 35, 36, 40, 41, 44-46, 48-55.



Р и с . I . Зависимость адиабатических потенциалов ионизации IP_a от $\sum\sigma^X$ для карбонилсодержащих соединений X_1COX_2 .

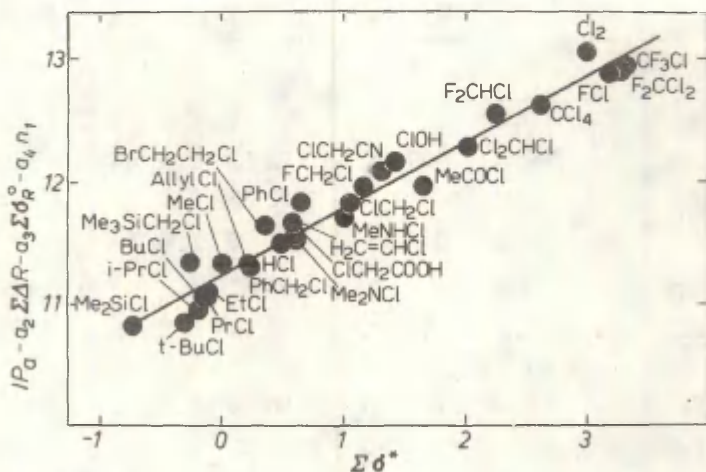
бросом, но явно группируются вдоль прямой, наклон которой резко отличается от наклона прямой для алкилзамещенных производных. Руководствуясь эмпирически установленным фактом, что соединения с заместителями одинаковой рефракции попадают в координатах $IP - \sum\sigma^X$ на прямые с приблизительно одинаковым наклоном (при условии постоянства других факторов строения), но с различным отрезком ординаты, нами введен параметр ΔR в уравнение (3). Учет рефракции и других факторов, включенных в уравнение (3), устраняет разницу наклона для алкильных и электроотрицательных заместителей. Наглядно та-

кая ситуация иллюстрируется на рис. 2 и 3, где представлены единые линейные зависимости "очищенных" от влияния остальных факторов строения потенциалов ионизации от индукционных констант Тафта σ^* .



Р и с . 2 . Зависимость исправленных за счет влияния остальных факторов строения (уравнение(3)) адиабатических потенциалов ионизаций IP_a карбонилсодержащих соединений X_TCOX_2 от индукционных констант Тафта $\Sigma \sigma^*$.

Из сказанного можно заключить, что наряду с относительно незначительным индукционным влиянием у алкильных заместителей важное значение имеют их объемные характеристики, в данном случае рефракция, которая здесь применяется как не-



Р и с . 3 . Зависимость исправленных за счет влияния остальных факторов строения (уравнение(3)) потенциалов ионизаций хлоридов XCl от индукционных констант Тафта σ^* .

кая мера электронной поляризуемости заместителя.

Как и можно было ожидать, индукционный эффект для электроотрицательных заместителей является в общем преобладающим. В то же время, в общем случае, вполне однозначно и с необходимой статистической строгостью удается идентифицировать и зависимость IP от остальных факторов строения: поляризуемости, резонанса и количества водородных атомов, связанных непосредственно и в σ -положении к центру ионизации.

Если представить абсолютные вклады различных факторов в

Таблица 3

Оценка вероятных вкладов эффектов строения в брутто-потенциалах ионизаций

№№ III	Класс соединений	ΔIP_1^a	ΔIP_2^a	% ^б	ΔIP_3^a %	ΔIP_4^a %	ΔIP_5^a %
1.	XOH	2,62	0,90	34	0,53 20	1,22 46	0,15 6
2.	X ₁ OX ₂	5,66	0,39	7	0 0	2,11 37	1,04 18
3.	X ₁ SX ₂	2,42	0,99	49	0,93 39	1,08 44	0 0
4.	X ₃ N	4,38	0,82	19	0,33 8	0,78 18	0,20 5
5.	X ₃ P	3,27	0	0	0 0	1,94 59	0 0
6.	XCN	1,93	0	0	0,99 51	1,13 59	1,0 52
7.	XC1	1,97	0,49	25	0,29 14	1,18 60	0 0
8.	XBr	1,80	0	0	0 0	0 0	0 0
9.	XI	1,55	0,18	11	0,56 36	0,87 56	0,3 19
10.	X ₁ COX ₂	1,89	2,67	142	0,99 52	0 0	1,11 59
11.	X ₁ CsX ₂ ^B	0,45	1,87	241	1,03 44	1,26 36	1,25 36
12.	X ₁ X ₂ X ₃ PO	2,68	0,67	25	0,42 16	0,46 17	0,89 33
13.	X ₁ COOX ₂	0,68	0	0	0,63 93	0 0	0 0
14.	X ₁ CONX ₂ X ₃	2,29	0	0	0,17 7	0,75 33	1,59 69
15.	X ₁ C = CX ₂ ^B	4,66	5,98	128	0,14 3	0,74 16	0,29 6
16.	X ₁ X ₂ C=CX ₃ X ₄	2,51	0,56	22	1,35 54	0,75 30	0 0

а - определения см. в тексте: индексы 1 для величин ΔIP_1^a соответствуют факторам строения, включенным в уравнение (3),

б - величина $(\Delta IP_1^a / \Delta IP_1^a) 100$,

в - данные из таблицы 1, остальные взяты из таблицы 2.

Таблица 4

Соотношение между индукционным эффектом и эффектом поляризуемости для карбонилсодержащих соединений

№ III	Соединение	$a_1 \Sigma \sigma^*$ ^a	$a_2 \Sigma \Delta R$ ^a	%
I.	H ₂ CO	0,43	-0,18	43
2.	MeCHO	0,22	-0,09	42
3.	EtCHO	0,17	0,00	0
4.	PrCHO	0,17	0,09	55
5.	i-PrCHO	0,13	0,09	72
6.	i-BuCHO	0,16	0,19	117
7.	MeCOEt	-0,04	0,09	233
8.	MeCOPr	-0,05	0,19	373
9.	MeCOiPr	-0,08	0,19	233
10.	Et ₂ CO	-0,09	0,19	207
11.	MeCOt-Bu	-0,13	0,28	215
12.	EtCOt-Bu	-0,18	0,37	207
13.	Pr ₂ CO	-0,10	0,37	373
14.	i-PrCOt-Bu	-0,22	0,47	212
15.	i-Pr ₂ CO	-0,17	0,37	220
16.	t-Bu ₂ CO	-0,26	0,56	215
17.	F ₂ CO	2,81	-0,19	7
18.	(CF ₃) ₂ CO	2,93	0,03	1
19.	FCOMe	1,40	-0,10	7
20.	ClCOMe	1,32	0,00	0
21.	ClCH ₂ COMe	0,46	0,11	25
22.	FCH ₂ COMe	0,51	0,00	0
23.	CF ₃ COCCl ₃	2,81	0,30	11
24.	(F ₂ CH) ₂ CO	1,97	0,01	5
25.	t-BuCOPh	0,16	0,67	421
26.	MeCOMe	(0) ^б	(0) ^б	(100) ^б

а - См. примечание "б" к Таблице 3,

б - по определению,

виде $\Delta IP_i = a_i \Delta x_i$,

где ΔIP_i - приращение функции за счет максимального изменения i -го фактора,

a_i - коэффициенты при аргументах уравнения (3), а

Δx_i - максимальный диапазон изменения i -го фактора

то можно оценить максимальные вклады разных эффектов в величину ΔIP_i . Соответствующие данные приведены в таблице 3, где указаны и относительные максимальные вклады (в процентах) других эффектов строения относительно максимального вклада индукционного эффекта.

Из данных этой таблицы видно, что относительный вклад различных факторов строения в брутто-эффект варьируется в весьма широких пределах. Представлены как случаи доминирования какого-нибудь единственного фактора строения, так и полного равноправия всех видов эффектов заместителей.

В частности, из таблиц 1, 2 и 4 видно, что в случае карбонильных соединений X_I-CO-X_2 для алкильных заместителей наблюдается нерезонансный эффект заместителя (относительно метильной группы) обусловлен, в основном, вкладом поляризационного эффекта при относительном постоянстве вклада индукционного влияния, характерному ЭЗ. В то же время обратная закономерность прослеживается для электроотрицательных заместителей. Следует подчеркнуть, что в общих чертах указанная тенденция соблюдается и для остальных соединений, рассмотренных в настоящей работе.

Анализ результатов статистической обработки данных по IP_a или IP_v согласно уравнению (3) позволяет сделать следующие формальные выводы.

I. Вклад индукционного эффекта заместителя, при условии включения также и ЭЗ, нередко превалирует над влиянием других факторов, включенных в уравнение (3). Хотя типичной величине $a_I = 0,5$ соответствует удельный индукционный эффект (изменение $\Sigma \delta^*$ на одну единицу) 11,5 ккал/моль, в реальных системах (изменение $\Sigma \delta^*$ до 9-10 единиц!) нередко

могут встречаться гораздо более существенные вклады указанного структурного фактора в брутто-эффектах заместителей на IP молекул.

Наблюдаемые во всех случаях положительные значения a_1 указывают на то обстоятельство, что увеличение электроотрицательности заместителя (повышение численных значений величин σ^* (или $\sum\sigma^*$)) результируется в повышении энергии ионизации электрона от данного орбиталю*. К сожалению, имеющийся в данный момент экспериментальный материал по IP пока не позволяет в должной мере изучить весьма важную проблему проводимости индукционного эффекта через проводящие фрагменты Z молекул алифатических соединений типа $X(Z)_nY$, где X заместитель, Y - центр ионизации, а n - целое число (n = 0, 1, 2, 3 и т.д.). Для этой цели следовало бы провести корреляцию данных посредством уравнения (3) или его частных вариантов отдельно для молекул с фиксированными значениями n, элиминируя, таким образом, использование заранее предвзятых значений фактора затухания индукционного эффекта.

2. Поляризационный член $a_2 \sum \Delta R$ также практически всегда является статистически существенным. Во всех без исключения случаях коэффициент a_2 имеет отрицательные значения, что свидетельствует о большей поляризационной стабилизации катион-радикала по сравнению с исходной молекулой (заместители с большей поляризуемостью вызывают понижение потенциала ионизации). По своей абсолютной величине вклад указанного фактора может быть в отдельных случаях вполне сравнимым с влиянием индукционного эффекта. Так, "средним" величинам $a_2 = -0,03$ и $\Delta R = 10,0$ соответствует изменение (уменьшение) IP почти на 7 ккал/моль, хотя удельный эффект поляризуемости (для $\Delta R = 1,0$) составляет лишь 0,7 ккал/моль.

* Относительно высокое значение a_1 , в свою очередь, указывают на весьма значительную разницу в полярностях исходной молекулы и соответствующего катион-радикала.

3. В большинстве случаев следует учесть также и вклад резонансного члена. Как правило $a_3 > 0$, что указывает на относительную резонансную стабилизацию катион-радикала. Лишь для серий карбонилсодержащих соединений (X_1COX_2 , X_1COOX_2) и окисей фосфинов статистическая обработка данных приводит к отрицательным значениям a_3 , что может быть формально интерпретировано как свидетельство о резонансной стабилизации исходной нейтральной молекулы. Вклад указанного эффекта, в зависимости от конкретной молекулы, может быть вполне значимым. Так, при $a_3 = 1,0$ и $\sum \sigma_R^0 = -0,20$ общий эффект от влияния указанного фактора составляет более 4 ккал/моль, это для гипотетического значения $\sum \sigma_R^0 = -1,0$ соответствует удельному эффекту 23 ккал/моль.

4. Как показано уже в работе¹⁵, эффект непосредственно связанного с центром ионизации водорода может внести весьма существенный вклад в брутто влияние строения на потенциалы ионизации. Результаты настоящей работы вновь поддерживают этот вывод, показывая, что для типичной величины $a_4 = 1,0$ эффект введения одного атома водорода в непосредственную близость к реакционному центру (повышение IP) составляет уже 1 эВ, т.е. 23 ккал/моль.

5. Эффект α -водородных атомов по своей интенсивности несколько уступает вкладу влияния непосредственно связанного водородного атома. При типичных условиях $a_5 = 0,1$ и $\Delta n_2 = -5$ величина указанного эффекта составляет более 11 ккал/моль, что соответствует удельному эффекту ($\Delta n_2 = 1,0$) 2,3 ккал/моль.

В большинстве случаев $a_5 > 0$ и $\Delta n_2 < 0$, что в терминах уравнения (3) результируется в уменьшении наблюдаемых IP (дестабилизация нейтральной молекулы относительно метилзамещенного производного).

Судя по статистическим характеристикам приведенных в таблицах 1 и 2 корреляций и учитывая определенную неоднородность использованных данных и весьма значительный диапазон изменения коррелируемых величин следует признать, что уравнение (3), как правило, дает удовлетворительное количественное описание зависимости большого множества потенциа-

лов ионизаций различных по своей природе молекул от факторов строения. Представляется, что развитый в настоящей работе подход может служить определенной отправной точкой как для предсказания экспериментально труднодоступных величин, так и для решения некоторых теоретических проблем. В частности, формализм уравнения (3) может быть полезным при анализе фотоэлектронных спектров молекул (отнесение полос ФЭС для молекул с несколькими центрами ионизации и т.д.).

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

В настоящей работе был использован фотоэлектронный спектрометр, который сконструирован и построен в Тартуском государственном университете. Электростатический анализатор электронов типа задерживающего поля обеспечивает предельное разрешение 0.06 эВ (для электронов с энергией 5 эВ). Ионизирующим излучением служит резонансная линия HeI_{α} с энергией кванта 21.2 эВ. В качестве внутреннего эталона для калибровки спектров применялся аргон. Большинство использованных в настоящей работе реактивов являются продажными. Их чистота проверялась методом газожидкостной хроматографии. Некоторые соединения (CF_3COH , FCH_2CN , CF_3CN , $MeOCH_2CF_3$, $EtOCH_2CF_3$, $(CF_3CH_2)_2O$, $CNCH_2OMe$, $HCOOCH_2CF_3$, $HCOOCH_2CHF_2$, H_2BOH , $MeONH_2$, $MeONMe_2$, F_2NH , $(CF_3)_2CO$) синтезировались нами стандартными способами.

Соответствующие ФЭС и их анализ будут опубликованы в отдельных сообщениях.

Л и т е р а т у р а

1. I. Koppel, R. Pikver, U. Mölder, 26th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, Japan, Sept. 4.—10., 1977. Abstracts, Session IY, p. 909.
2. I. A. Koppel, U. Mölder, R. Pikver, IUPAC The Chemical Society Perkin and Faraday Divisions Fourth International Symposium on Physical Organic Chemistry, York, England, 4.—8 Sept. 1978, Abstracts.
3. I. Koppel, R. Pikver, U. Mölder, в книге E. Kundla et al. (Eds.), Magnetic Resonance and Related Phenomena,

- Springer Verlag, Heidelberg, 1979, p. 265.
4. L.S. Levitt, B.W. Levitt, *J. Org. Chem.*, 37, 332 (1972).
 5. B.W. Levitt, L.S. Levitt, *Experientia*, 26, 1183 (1970).
 6. B.W. Levitt, L.S. Levitt, *Chem. Ind.*, 1970, 990.
 7. B.W. Levitt, L.S. Levitt, *Israel J. Chem.*, 9, 71 (1971).
 8. L.S. Levitt, B.W. Levitt, *Israel J. Chem.*, 9, 711 (1971).
 9. L.S. Levitt, B.W. Levitt, C. Parkanyi, *Tetrahedron*, 28, 3369 (1972).
 10. L.S. Levitt, H.F. Widing, B.W. Levitt, *Can.J. Chem.*, 51, 3963 (1973).
 11. B.W. Levitt, H.F. Widing, L.S. Levitt, *Chem. Ind.*, 1973, 793.
 12. F.H. van Cauwelaert, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 80, 181 (1971).
 13. Ф.И. Вилесов, *Успехи физических наук*, 81, 669 (1963).
 14. Ф.И. Вилесов, Докт. диссертация, 1966, Ленинградский университет.
 15. П.К. Пылдоя, В.А. Пальм, *Реакц. способн. орган. соедин.*, 4, 786 (1967).
 16. Б.А. Трофимов, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, Е.П. Вялых, Н.А. Недоля, *Известия АН СССР, серия химическая*, 12, 2731 (1974).
 17. Б.А. Трофимов, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, Е.П. Вялых, *Теорет. и эксп. химия*, II, вып. 2, 165 (1975).
 18. G.F. Crable, G.L. Kearns, *J. Phys. Chem.*, 66, 436 (1962).
 19. A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone, F. Crasso, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 42, 221 (1964).
 20. A. Foffani, G. Innorta, D. Distefano, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 49, 291 (1966).
 21. A. Streitwieser, *Progress in Phys. Org. Chemistry*, 1, 6, J. Wiley, N.-Y., 1963.
 22. A.G. Harrison, P. Kebarle, F.P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 777 (1961).
 23. R.F. Pollie, F.P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 269 (1963).
 24. M. Charton, B.I. Charton, *J. Org. Chem.*, 34, 1882 (1969).

25. K. Watanabe, J. Chem. Phys., 26, 542 (1957).
26. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, Реакц. способн. орган. соедин., 17, 460 (1980).
27. И.А. Коппель, М.М. Карельсон, Реакц. способн. орган. соедин., 11, 985 (1975).
28. И.А. Коппель, М.М. Карельсон, В.А. Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 497 (1973).
29. В.А. Минкин, Ю.А. Жданов, Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского университета, Ростов, 1966.
30. Б.В. Ляффе, Рефрактометрические методы в химии, "Химия", Лен., 1974.
31. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций. Химия, Л., 1977.
32. Значения потенциалов ионизации, использованные в Приложении, взяты в основном, из следующих источников:
 - а) "Успехи фотоники", Сборник I, 2 и 5, Изд-во ЛГУ, 1969, 1971, 1975.
 - б) H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.M. Seiner, J.T. Herron, "Energetics of Gaseous Ions", J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. nr. 1, 6 (1977).
 - в) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley, London, 1970.
 - г) Когда эта статья находилась в печати нам стали известны некоторые интересные новые результаты по IP фтораминов и перфторалкиламинов: H. Bürger, G. Pawelke, R. Dammel, H. Vock, J. Fluorine Chem., 12, 565 (1982). Указанные данные были включены в Приложение и дополнительно учтены при статистической обработке данных по IP органических аминов.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

И с п о л ь з о в а н н ы е з н а ч е н и я

IР_g и IР_v (в эВ)^a

А. Амины.

1. NH₃:10.18,10.84; 2.MeNH₂:9.08,9.66;3.EtNH₂:8.8,9.53;
- 4.PrNH₂:8.78, 9.37; 5.1-PrNH₂:8.72, 9.31; 6.BuNH₂:8.71, 9.4; 7.цикло-C₃H₇NH₂:8.84, 9.43; 8.FCH₂CH₂NH₂:9.11, 9.86; 9.CF₃CH₂NH₂:9.97, 10.35; 10.CF₃(CH₂)₂NH₂:9.31, 9.70; 11.H₂C=CHCH₂NH₂:8.76, 9.44; 12.(CF₃)₃CNH₂:10.4, 11.10; 13.HOCH₂CH₂NH₂:8.96, 9.71; 14.MeONH₂:9.55,10.16;
- 15.HONH₂:10.0, 10.56; 16.ClNH₂:9.85, 10.52; 17.Me₂NH: 8.3,8.94; 18.MeEtNH:8.15, 8.73; 19.Pr₂NH:7.84, 8.59;
- 20.1-Bu₂NH:7.8, 8.45; 21.2-Bu₂NH:7.63, 8.28; 22.F₂NH: 11.93, 12.36; 23.Cl₂NH:9.98, 10.56; 24.ClNHMe:9.19, 9.80;
- 25.Me₃N:7.87, 8.55; 26.Et₃N:7.42, 8.13; 27.Pr₃N:7.23, 7.92; 28.Bu₃N:6.98, 7.86; 29.Me₂EtN:7.79, 8.47;
- 30.MeEt₂N:7.63,8.35; 31.PrNEt₂:7.67, 8.32; 32.NCCH₂NMe₂: 8.86, 9.22; 33.NF₃:12.97, 13.73; 34.CF₃NMe₂:9.22, 9.99;
- 35.CF₃CH₂NMe₂:8.26, 8.98; 36.NCl₃:10.12, 10.69; 37.ClNMe₂:8.67, 9.31; 38.Cl₂NMe:9.35, 10.01;
- 39.F₂CHNF₂:11.5, 12.33; 40.(F₂CH)₃N:11.2, 11.65;
- 41.CF₃N(CHF₂)₂:11.4, 12.08; 42.(CF₃)₂NCHF₂:11.7, 12.35;
- 43.(CF₃)₂NF:11.6, 12.45; 44.CF₃NF₂:11.9, 12.62;
- 45.(CF₃)₃N:11.7, 12.52; 46.(C₄F₉)₃N:11.30, 12.00;
- 47.MeCNMe₂:8.78, -; 48.H₂NNH₂:9.04, 9.93; 49.H₂NNHMe: 8.4, 9.3; 50.MeHNNHMe:8.22, 9.00; 51.H₂NNMe₂:8.05, 8.80; 52.Me₂NNMe₂:7.93, 8.27; 53.Et₂NCN:8.97, 9.32;
- 54.(NCCH₂CH₂)₃N:10.40, 11.26.

Б. Вода, спирты, простые эфиры.

1. H₂O:12.62, 12.62; 2.MeCH:10.85, 10.94; 3.EtCH:10.48, 10.64; 4.PrCH:10.32, 10.49; 5.1-PrCH:10.16, 10.36;

6. $t\text{-BuOH}$: 9.7, 10.23; 7. BuOH : 10.04, 10.37; 8. 2-BuOH : 10.1; 10.35; 9. $i\text{-BuOH}$: 10.09, 10.47; 10. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$: 10.51, 10.92; 11. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}$: 11.49, 11.70; 12. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}$: 10.94, 11.34; 13. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$: 10.52, 10.85; 14. FCH_2CH : 12.69, 13.0; 15. H_2O_2 : 10.62, 11.7; 16. $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}$: 11.94, 12.26; 17. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}$: 9.63, 10.16; 18. PhCH : 11.22, 11.56; 19. $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}$: 11.2, 11.62; 20. $\text{CCl}_3\text{Me}_2\text{CCH}$: 10.38, 10.7; 21. $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}$: 12.25, 12.58; 22. NCCMe_2CH : 11.09, 11.32; 23. $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}$: 11.48, 11.68; 24. ClCH : 11.12, 11.22; 25. $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$: 10.8, 11.05; 26. $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}$: -, 11.68; 27. NH_2CH : -, 11.69; 28. Me_2O : 9.94, 10.04; 29. MeOEt : 9.74, 9.74; 30. Et_2O : -, 9.5; 31. Pr_2O : 9.28, 9.32; 32. $i\text{-Pr}_2\text{O}$: 9.2, 9.2; 33. $t\text{-BuOEt}$: 9.25, 9.39; 34. $t\text{-BuOMe}$: 9.40, 9.48; 35. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OEt}$: 10.27, 10.35; 36. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OMe}$: 10.53, 10.69; 37. $t\text{-Bu}_2\text{O}$: 8.81, 9.16; 38. Bu_2O : 9.18, 9.51; 39. MeOSiMe_3 : 9.61, 9.85; 40. $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_2\text{O}$: 9.26, 9.63; 41. F_2O : 13.11, 13.25; 42. Cl_2O : 10.94, 11.02; 43. O_1CHOMe : 10.84, 10.98; 44. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOMe}$: 11.8, 12.05; 45. PhOMe : 10.6, 11.02; 46. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OEt}$: 9.26, 9.6; 47. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$: 9.49, 9.84; 48. NCOH_2Me : 10.75, 10.96; 49. MeONH_2 : 10.46, 10.93; 50. $(\text{MeCO})_2\text{O}$: 10.42, 10.69; 51. MeONHMe : 9.97, 10.22; 52. $((\text{CF}_3)_3\text{C})_2\text{O}$: 12.68, 13.3; 53. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$: 11.62, 11.91; 54. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}i\text{Bu}$: 10.78, 11.80; 55. ClCH_2OEt : 10.81, -; 56. Ph_2O : -, 11.38; 57. JF_3OF : -, 13.63; 58. $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$: 9.85, -.

В. Сероводород, меркаптаны, тиоэферы.

1. H_2S : 10.42, 10.43; 2. MeSH : 9.44, 9.44; 3. EtSH : 9.29, 9.29; 4. PrSH : 9.19, 9.19; 5. BuSH : 9.14, 9.15; 6. $i\text{-PrSH}$: 9.14, 9.14; 7. $i\text{-BuSH}$: 9.12, 9.12; 8. 2-BuSH : 9.10, 9.10; 9. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SH}$: 9.25, 9.25; 10. CF_3SH : -, 11.35; 11. PhSH : 8.25, 8.51; 12. PhCH_2SH : -, 9.25; 13. H_2S_2 : -, 10.01; 14. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SH}$: -, 8.68; 15. Me_2S : 8.68, -; 16. MeSEt : 8.55, -; 17. Et_2S : 8.44, -; 18. EtSPr : 8.37, -; 19. Pr_2S : 8.31, -; 20. Bu_2S : 8.22, -; 21. $i\text{-BuSPr}$: 8.23, -; 23. $i\text{-Bu}_2\text{S}$: 8.20, -; 24. $i\text{-Pr}_2\text{S}$: 8.25, -; 25. $i\text{-PrSEt}$: 8.35, -; 26. $t\text{-Bu}_2\text{S}$: 8.07, 8.18; 27. $t\text{-BuSPr}$: 8.25, -; 28. EtSBu : 8.32, -; 29. PrSBu : 8.26, -; 30. 2-BuSEtS : 8.2, -; 31. $i\text{-BuSEt}$: 8.32, -; 32. $i\text{-BuSBu}$: 8.21, -;

33. $t\text{-BuSMe}$: -, 8.38; 34. MeSPr : -, 8.49; 35. MeSCl : -, 9.2; 36. CF_3SCl : -, 10.7; 37. $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$: 8.52, 8.77; 38. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSet}$: 8.21, 8.50; 39. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSPr}$: 8.16, 8.34; 40. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSt-Bu}$: 7.92, 8.33; 41. $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{S}$: 8.25, 8.44; 42. $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_2\text{S}$: 8.3, 8.55; 43. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Set}$: -, 8.51; 44. $\text{PhSCH}=\text{CH}_2$: 7.96, 8.18; 45. $i\text{-BuSC}=\text{CH}$: 8.62, -; 46. PhSet : 7.86, 8.01; 47. Ph_2S : 7.81, -; 48. PhSMe : 7.96, 8.12; 49. PhSPr : 7.81, -; 50. $(\text{PhCH}_2)_2\text{S}$: 8.05, -; 51. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SPh}$: 7.91, 8.13; 52. Me_2S : 8.3, 9.01; 53. $(\text{CF}_3)_2\text{S}$: 11.11, 11.35; 54. $(\text{CF}_3)_2\text{S}_2$: 10.6, -; 55. CF_3SMe : 9.88, -; 56. MeSCN : 10.07, -; 57. EtSCN : 9.89, -; 58. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSMe}$: -, 8.45; 59. Cl_2S : 9.49, 9.7; 60. $t\text{-BuSPh}$: -, 8.17; 61. PhCH_2SMe : -, 8.42; 62. ClCH_2SCN : 10.29, 10.38; 63. $(\text{CN})_2\text{S}$: -, 11.32; 64. $\text{HC}\equiv\text{CSMe}$: -, 8.81; 65. $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{S}$: -, 7.76; 66. $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{SBu}$: 8.69, -; 67. $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Set}$: 8.20, 8.63.

Г. Альдегиды, кетоны, амиды,
карбоксильные кислоты,
сложные эфиры

1. H_2CO : 10.88, -; 2. MeCHO : 10.2, -; 3. EtCHO : 9.97, -; 4. PrCHO : 9.86, -; 5. $i\text{-PrCHO}$: 9.69, -; 6. BuCHO : 9.82, -; 7. $i\text{-BuCHO}$: 9.68, -; 8. FCHO : 11.4, 12.55; 9. CF_3CHO : 11.35, 11.66; 10. CCl_3CHO : 10.7, 10.89; 11. Cl_2CHCHO : -, 10.83; 12. $\text{HC}\equiv\text{CCHO}$: 10.7, 10.8; 13. Me_2CO : 9.69, 9.7; 14. MeCOEt : 9.51, 9.56; 15. MeCOPr : 9.39, 9.45; 16. $i\text{-PrCOMe}$: 9.3, 9.36; 17. Et_2CO : 9.33, -; 18. MeCOBu : 9.36, -; 19. $i\text{-BuCOMe}$: 9.34, 9.42; 20. $t\text{-BuCOMe}$: 9.14, 9.21; 21. $i\text{-PrCOEt}$: 9.14, -; 22. $t\text{-BuCOEt}$: 8.98, -; 23. Pr_2CO : 9.12, -; 24. PrCOBu : 9.1, -; 25. $i\text{-PrCOt-Bu}$: 8.82, -; 26. $t\text{-Bu}_2\text{CO}$: 8.71, -; 27. $i\text{-Bu}_2\text{CO}$: 9.04, -; 28. $i\text{-Pr}_2\text{CO}$: 8.96, -; 29. EtCOBu : 9.15, -; 30. $(\text{цикло-}C_3H_5)_2CO$: 9.27, 9.27; 31. Cl_2CO : 11.55, 11.83; 32. ClCOMe : 11.05, 11.1; 33. F_2CO : 13.02, 13.6; 34. $(\text{CF}_3)_2CO$: 11.67, 12.09; 35. $(\text{CN})_2CO$: 12.56, 12.56; 36. Br_2CO : -, 11.6; 37. FCOMe : 11.51, 11.8; 38. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOMe}$: -, 9.61; 39. $(\text{MeCO})_2$: 9.23, 9.55; 40. ClCH_2COMe : 9.98, -; 41. $(\text{ClCH}_2)_2CO$: 10.15,

10.26; 42. CF_3COMe :10.68, 10.94; 43. $\text{CCl}_3\text{COCF}_3$:10.92, 11.19;
 44. ClCOCCl_3 :11.02, 11.31; 45. MeCOBr :10.55, 10.68;
 46. Cl_2CHCOMe :10.12, -; 47. CCl_3COMe :10.29, -; 48. $\text{C}_3\text{F}_7\text{COMe}$:
 10.58, -; 49. FCH_2COMe :10.09, 10.2; 50. $(\text{F}_2\text{CH})_2\text{CO}$:10.96,
 11.23; 51. $t\text{-BuCOPh}$:8.7, 8.98; 52. ClCH_2OCCl : -, 10.3;
 53. Cl_2CHCOCl : -, 11.27; 54. HCOOH :11.33, 11.51; 55. MeCOOH :
 :10.67, 10.84; 56. EtCOOH :10.54, 10.72; 57. PrCOOH :10.46,
 10.64; 58. $i\text{-PrCOOH}$:10.33, 10.50; 59. CF_3COOH :11.46, 11.77;
 60. ClCH_2COOH :10.35, 10.99; 61. BrCH_2COOH : -, 11.0;
 62. HCOOMe :10.85, 11.02; 63. HCOOEt :10.62, 10.96;
 64. MeCOOMe :10.27, 10.48; 65. MeCOOEt :10.24, 10.39;
 66. CF_3COOEt :11.07, 11.60; 67. EtCOOMe :10.15, -; 68. EtCOOEt :
 10.6, -; 69. PrCOOMe :10.07, 10.29; 70. $i\text{-PrCOOMe}$:9.98,
 10.30; 71. $\text{F}_2\text{CHCOOEt}$:10.75, 11.09; 72. CNCOOEt :11.37, 11.89;
 73. $\text{CNCH}_2\text{COOMe}$: -, 10.87; 74. CCl_3COOEt :10.44, -;
 75. $\text{ClCH}_2\text{COOMe}$:10.35, -; 76. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOMe}$: -, 11.12;
 77. $(\text{MeOCO})_2$: -, 10.36; 78. HCONH_2 :10.13, 10.32;
 79. HCONHMe :9.79, 9.87; 80. HCONMe_2 :9.14, 9.25; 81. MeCONH_2 :
 9.62, 9.95; 82. MeCONHMe :9.79, 9.87; 83. MeCONMe_2 :8.82,
 9.43; 84. $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$:9.8, 10.28; 85. $\text{H}_2\text{NCONHMe}$:9.25, 9.66;
 86. $(\text{MeNH})_2\text{CO}$:8.9, 9.23; 87. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$:8.46, 8.72;
 88. CF_3CONH_2 :10.77, 11.23; 89. $\text{FCH}_2\text{CONH}_2$:10.19, 10.38;
 90. $(\text{FCH}_2)_2\text{CO}$:10.46, 10.57.

Д. Нитрилы^б

1. HCN :13.82; 2. MeCN :13.11; 3. EtCN :12.85; 4. $(\text{CN})_2\text{CH}_2$:13.91;
 5. FCH_2CN :13.60; 6. $(\text{CN})_2$:14.68; 7. CCl_3CN :13.87; 8. BrClCH_2CN :
 13.59; 9. ClCN :13.80; 10. BrCN :13.54; 11. PhCN :12.62;
 12. MeSCN :12.85; 13. Me_2NCN :11.87; 14. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$:13.00;
 15. CF_3CN :14.39; 16. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$:13.24; 17. $\text{HC}\equiv\text{CCN}$:13.54;
 18. ICN :13.41; 19. Cl_2CHCN :13.92; 20. FCN :14.56;
 21. H_2NCN :12.98.

Е. Соединения $\text{X}_1\text{X}_2\text{CS}$:^б

1. H_2CS :9.33; 2. Cl_2CS :9.84; 3. $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$:8.41;
 4. $\text{H}_2\text{N}(\text{CS})\text{NHMe}$:8.29; 5. $\text{Me}_2\text{N}(\text{CS})\text{NH}_2$:8.34; 6. $\text{Me}_2\text{N}(\text{CS})\text{NHMe}$:

- 7.93; 7. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$:7.84; 8. $(\text{MeHN})_2\text{CS}$:8.08; 9. F_2CS :10.64;
 10. $\text{F}(\text{CS})\text{Cl}$:10.2; 11. $\text{H}(\text{CS})\text{NH}_2$:8.69; 12. $\text{H}(\text{CS})\text{NMe}_2$:8.16;
 13. $\text{Me}(\text{CS})\text{NH}_2$:8.36; 14. $\text{Me}(\text{CS})\text{NMe}_2$:7.86; 15. $\text{CF}_3\text{S}(\text{CS})\text{F}$:
 10.12; 16. $\text{CF}_3\text{S}(\text{CS})\text{Cl}$:9.57; 17. $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$:9.25;
 18. $(\text{MeS})_2\text{CS}$:8.5; 19. $(\text{MeO})_2\text{CS}$:8.99; $\text{Me}(\text{CS})\text{MeO}$:8.71;

Ж. Сульфоксиды^б.

1. F_2SO :12.6; 2. Cl_2SO :11.13; 3. Br_2SO :10.54; 4. $(\text{MeO})_2\text{SO}$:
 10.25. 5. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$:8.53; 6. Me_2SO :9.01; 7. Et_2SO :8.76;
 8. $t\text{-Bu}_2\text{SO}$:8.18; 9. Pr_2SO :8.60; 10. $i\text{-Pr}_2\text{SO}$:8.46;
 11. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{SO})\text{Me}$:9.02; 12. $\text{Me}(\text{SO})\text{Ph}$:8.79; 13. Ph_2SO :8.58.

З. Окиси фосфинов.

1. Me_3PO : -, 9.90; 2. $\text{H}(\text{PO})\text{Me}_2$: -, 10.32; 3. F_3PO :12.77,
 13.52; 4. Cl_3PO :11.49, 11.91; 5. $\text{Cl}_2(\text{PO})\text{NMe}_2$:10.73, 11.28;
 6. $(\text{NMe}_2)_3\text{PO}$:9.68, 10.44; 7. $(\text{MeO})_3\text{PO}$:10.24, 10.81;
 8. $\text{EtO}(\text{PO})\text{Cl}_2$:11.05, 11.46; 9. $(\text{EtO})_3\text{PO}$:9.79, 10.54;
 10. $\text{Me}(\text{PO})\text{Cl}_2$:10.92, 11.49; 11. $(\text{ClCH}_2)_2(\text{PO})\text{Cl}$:10.46, 10.75;
 12. $(\text{ClCH}_2)_2(\text{PO})\text{OEt}$: -, 10.19; 13. $(\text{EtO})_2(\text{PO})\text{Cl}$:10.29, 10.96;
 14. $(\text{Me}_2\text{N})_2(\text{PO})\text{Cl}$: -, 10.90; 15. $\text{H}(\text{PO})(\text{MeO})_2$:10.53, 11.10;
 16. $\text{Me}(\text{PO})(\text{MeO})_2$:10.0, 10.53; 17. $\text{H}(\text{PO})(\text{EtO})_2$:10.31, 10.86;
 18. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{PO})\text{Cl}_2$:10.81, 11.24; 19. $\text{Me}_2(\text{PO})\text{Cl}$: -, 10.77;
 20. $\text{ClCH}_2(\text{PO})\text{Cl}_2$: -, 11.50; 21. $(\text{EtO})_2(\text{PO})\text{SMe}$:8.93, 9.26;
 22. $\text{Cl}_2(\text{PO})\text{SMe}$:9.82, 10.20.

И. Фосфины.

1. PH_3 :9.96, 10.6; 2. H_2PMe :9.12, 9.6; 3. HPMe_2 :8.47, -;
 4. PMe_3 : -, 8.60; 5. H_2PEt : -, 8.36; 6. $(\text{CF}_3)_3\text{P}$: -, 11.57;
 7. Bu_3P : -, 8.0; 8. HPF_2 : -, 11.0; 9. PF_3 :11.66, 12.29;
 10. ClPF_2 : -, 11.5; 11. PCl_3 : -, 10.51; 12. F_2PCN : -, 11.9;
 13. $(\text{CF}_3)_2\text{PCl}$: -, 11.13; 14. CF_3PCl_2 : -, 10.70;
 15. $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$:9.58, 10.17; 16. $(\text{ClCH}_2)_2\text{PCl}$:9.38, 9.85;
 17. $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$: -, 11.50; 18. H_2PCF_3 : -, 11.18; 19. MePBU_2 : -, 8.20;
 20. $t\text{-Bu}_3\text{P}$:7.70, -; 21. $t\text{-Bu}_2\text{PMe}$:8.35, -; 22. $t\text{-Bu}_2\text{PCl}$:8.45, -;

23. $t\text{-Bu}_2\text{PF}$:8.50, -; 24. Me_2PCl :9.20, -; 25. $t\text{-BuPH}$:9.30, -; 26. $t\text{-BuPCl}_2$:9.30, -; 27. Me_2PF :9.35, -; 28. MePCl_2 :9.85, -; 29. $t\text{-BuPF}_2$:9.65, -; 30. MePF_2 :10.35, -; 31. HPEt_2 :8.52, -; 32. $i\text{-PrPH}_2$:9.43, -; 33. BuPH_2 :9.50, -; 34. PrPH_2 :9.54, -.

К. Хлориды^б

1. HCl :12.78; 2. MeCl :11.33; 3. EtCl :11.01; 4. PrCl :10.88; 5. BuCl :10.84; 6. $i\text{-PrCl}$:10.78; 7. $t\text{-BuCl}$:10.61; 8. $i\text{-BuCl}$:10.66; 9. цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$:10.67; 10. CCl_4 :12.39; 11. ClCH_2Cl :11.81; 12. O_2SCHCl :12.19; 13. PCl_3 :12.6; 14. CF_3Cl :13.0; 15. F_2SCHCl :12.6; 16. FCHCl_2 :12.45; 17. FCH_2Cl :11.9; 18. F_2CCl_2 :12.9; 19. CFCl_3 :12.65; 20. $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$:11.5; 21. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$:11.61; 22. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$:11.23; 23. $\text{ClCH}=\text{CHCl}$:11.90; 24. PhCl :11.51; 25. Cl_2CO :12.66; 26. MeCOCl :12.0; 27. ClCH_2CHO :11.75; 28. CCl_3CHO :12.42; 29. ClCH_2COCl :11.81; 30. ClCH_2COCH :11.5; 31. ClCH_2CN :12.05; 32. Cl_2CHCN :12.4; 33. FCI :12.86; 34. Cl_2S :12.46; 35. Cl_2 :12.96; 36. $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$:12.89; 37. PhCH_2Cl :10.9; 38. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$:11.46; 39. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$:11.5; 40. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$:11.0; 41. $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$:11.6; 42. H_2NCl :11.95; 43. Me_2NCl :11.19; 44. HOCl :12.27; 45. Cl_2CHCHO :12.36; 46. MeCHCl_2 :11.58; 47. $\text{CF}_3\text{COCCl}_3$:12.7; 48. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}$:12.5; 49. ClCH_2SCN :11.77; 50. $\text{CCl}_3\text{CMe}_2\text{CH}$:12.41; 51. MeNHCl :11.47; 52. Me_3SiCl :10.58; 53. ClNO_2 :12.08; 54. PF_2Cl :12.8; 55. SiH_3Cl :11.65; 56. SiF_3Cl :13.44.

Л. Бромиды^б

1. HBr :11.83; 2. MeBr :10.69; 3. EtBr :10.44; 4. PrBr :10.34; 5. BuBr :10.30; 6. $i\text{-PrBr}$:10.23; 7. $t\text{-BuBr}$:10.10; 8. $i\text{-BuBr}$:10.25; 9. Br_2 :11.83; 10. FBr :11.78; 11. BrCH_2Br :11.0; 12. CHBr_3 :11.19; 13. CF_3Br :12.0; 14. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$:10.87; 15. $\text{H}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$:10.65; 16. PhBr :10.9; 17. PhCH_2Br :10.36; 18. MeCOBr :11.1; 19. BrCN :11.94; 20. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$:

10.63; 21. Me_3SiBr :10.24; 22. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$:10.81;
 23. $\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$:11.28; 24. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$:10.8; 25. $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$:
 11.9; 26. цикло - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$:10.13; 27. H_2NBr :11.27;
 28. Me_2NBr :10.56; 29. MeNHBr :10.92; 30. BrCH_2COCH :10.8.

М. Йодиды^б.

1. HI :10.71; 2. MeI :9.81; 3. EtI :9.65; 4. PrI :9.56; 5. BuI :9.5;
 6. $i\text{-PrI}$:9.44; 7. $i\text{-BuI}$:9.46; 8. $t\text{-BuI}$:9.27; 9. SiH_3I :10.06;
 10. I_2 :10.54; 11. ICH_2I :10.0; 12. CF_3I :11.09; 13. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CH}$:
 9.96; 14. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$:9.72; 15. PhI :10.05; 16. ICH_2COOH :
 10.0; 17. ICN :11.18; 18. $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$:10.59; 19. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$:
 9.85; 20. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{I}$:9.8; 21. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHI}$:9.72; 22. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$:
 10.25; 23. PhCH_2I :9.63.

Н. Замещенные этилены.

1. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$:10.51, 10.51; 2. $\text{MeCH}=\text{CH}_2$:9.72, 9.88; 3. $\text{EtCH}=\text{CH}_2$:
 9.58, 9.72; 4. $\text{MeCH}=\text{CHMe}$:9.11, 9.37; 5. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$:9.23, 9.45;
 6. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHMe}$:8.67, -; 7. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$:8.30, 8.42; 8. $\text{MeEtC}=\text{CH}_2$:
 9.12, -; 9. $\text{FCH}=\text{CH}_2$:10.37, 10.63; 10. $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$:10.29,
 10.70; 11. $\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$:10.14, 10.62; 12. $\text{FCH}=\text{CFCl}$:9.83, -; 13.
 $\text{FCH}=\text{CHF}$:10.21, 10.62; 14. $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$:10.12, 10.52; 15. $\text{ClCH}=\text{CHF}$:
 9.87, -; 16. $\text{CF}_3\text{ClC}=\text{CClCF}_3$:10.36, 10.55; 17. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$:
 10.0, 10.18; 18. $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$:9.74, 10.0; 19. $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$:9.48,
 9.65; 20. $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$:9.34, 9.51; 21. $\text{FCF}_3\text{C}=\text{CF}_3$:11.25,
 11.55; 22. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$:10.91, 10.91; 23. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CN}$:10.39,
 -; 24. $\text{FCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$:10.11, 10.6; 25. $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$:10.05,
 10.38; 26. $t\text{-BuCH}=\text{CH}_2$: -; 9.7; 27. $t\text{-BuCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$: -, 9.6;
 28. $\text{ClCH}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$:9.82, -; 29. $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$:9.84, 10.24;
 30. $\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$:9.65, 9.84; 31. $\text{PrCH}=\text{CH}_2$:9.50, 9.54;
 32. $i\text{-PrCH}=\text{CH}_2$:9.51, -; 33. $\text{BuCH}=\text{CH}_2$:9.46, -; 34. $\text{Et}_2\text{C}=\text{CH}_2$:
 9.21, -; 35. $\text{ClCH}=\text{CHCl}$:9.68, 9.93; 36. $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$:
 11.77, 11.79; 37. $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$:10.62, 11.29; 38. $\text{EtCH}=\text{CHBu}$:
 8.86, -; 39. $\text{PrCH}=\text{CHPr}$:8.84, -; 40. $\text{ClCH}=\text{CF}_2$:9.84, 10.04;

41. $\text{NCCH}\equiv\text{CHCN}$: -, 11.15; 42. $t\text{-Bu}_2\text{C}=\text{CH}_2$: 8.80, -;
 43. $\text{NCCMe}=\text{CH}_2$: -, 10.51; 44. $\text{NCCH}=\text{CHMe}$: -, 10.23; 45. $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CH}_2$:
 -, 11.38; 46. $\text{NCCCl}=\text{CH}_2$: -, 10.58; 47. $\text{Et}_2\text{C}=\text{CHMe}$: 8.53, -;
 48. $t\text{-Bu}_2\text{C}=\text{CHt-Bu}$: -, 8.5; 49. $t\text{-BuCH}=\text{CHt-Bu}$: -, 8.99;
 50. $i\text{-Pr}_2\text{C}=\text{Ci-Pr}_2$: -, 8.13; 51. $i\text{-PrCMe}=\text{CMei-Pr}$: -, 8.27;
 52. $\text{BuCMe}=\text{CH}_2$: -, 9.04; 53. $\text{PrCMe}=\text{CH}_2$: -, 9.00;
 54. $\text{PrCH}=\text{CH}_2$: 9.52, 9.69; 55. $i\text{-BuCH}=\text{CH}_2$: 9.45, 9.62.

0. Замещенные ацетилены:

1. $\text{HC}\equiv\text{CH}$: 11.4, 11.4; 2. $\text{MeC}\equiv\text{CH}$: 10.37, 10.54; 3. $\text{EtC}\equiv\text{CH}$:
 10.18, -; 4. $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$: 9.59, 9.79; 5. $\text{MeC}\equiv\text{CPr}$: 9.37, -;
 6. $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$: 9.34, -; 7. $\text{PrC}\equiv\text{CPr}$: 9.2, -; 8. $\text{NCC}\equiv\text{CH}$: -, 11.6;
 9. $\text{NCC}\equiv\text{CCN}$: 11.81, 11.81; 10. $\text{FC}\equiv\text{CH}$: 11.26, 11.50; ;
 11. $\text{Cl}\equiv\text{CH}$: 10.63, 10.63; 12. $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$: 10.09, 10.25;
 13. $\text{PrC}\equiv\text{CH}$: 10.1, -; 14. $\text{BuC}\equiv\text{CH}$: 10.05, -; 15. $\text{BuC}\equiv\text{CMe}$: 9.34,
 -; 16. $\text{EtC}\equiv\text{CPr}$: 9.28, -; $\text{EtC}\equiv\text{CBu}$: 9.23, -; 18. $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$:
 10.51, 10.59; 19. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$: 10.61, 10.61; 20. $\text{FC}\equiv\text{CF}$: 11.18,
 11.6; 21. $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$: 11.96, 12.1; 22. $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$: -, 12.8;
 23. $t\text{-BuC}\equiv\text{CH}$: -, 10.08; 24. $\text{MeC}\equiv\text{CSiMe}_3$: -, 9.57;
 25. $\text{FC}\equiv\text{CSiMe}_3$: -, 10.2; 26. $\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3$: -, 9.7.

- а - Если особо не указано, за химической формулой соединения приведены вначале адиабатические, а затем вертикальные потенциалы ионизации. В основном, приведенные значения взяты из различных литературных источников.³² Измеренные в этой работе значения IP подчеркнуты.
- б - Только вертикальные потенциалы ионизации.

РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ ПО МЕТОДУ ППДП/2

3. Потенциал ионизации и распределение заряда

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета, г. Тарту, ЭССР

Поступило 25 декабря 1981 г.

Для нескольких классов алифатических соединений найдена линейная зависимость между потенциалом ионизации (IP), относящимся к локализованной на атоме молекулярной орбитали и рассчитанным полуэмпирическим методом ППДП/2 зарядом на данном атоме. Распределение заряда вычисляется по стандартной процедуре анализа заселенностей Малликена. Введена поправка на интрамолекулярный потенциал Мадделунга в валентные IP. Предложен метод определения IP, соответствующих ионизации неподеленных пар из фотоэлектронных спектров. Найдена линейная зависимость между зарядами на атомах, вычисленных по ППДП/2 и *ab initio* на базисах STO-3G и 4-31G.

В первых статьях данной серии^{1а, б} рассмотрена пригодность полуэмпирического метода ППДП/2 для расчета средств к протону (РА) и потенциалов ионизации (IP) молекул. В работе² нами в рамках метода корреляционных уравнений предложено эмпирическое пятипараметровое уравнение для количественного учета влияния факторов строения на потенциалы ионизации соединений различных классов. В настоящей статье сделана попытка вывести зависимости IP молекулы от вычисленного ППДП/2 заряда на атоме. В следующей

статье данной серии³ обнаружены зависимости PA молекул и некоторых анионов от вычисленного ПДП/2 заряда на атоме для соединений кислорода и азота.

Расчеты проведены полуэмпирическим методом ПДП/2 по стандартной процедуре и оригинальной параметризации Попла и Бевериджа⁴. Распределение заряда вычислялось по методике анализа заселенности Малликена⁵. Геометрия молекул, использованных в расчетах, приведена в приложении к статье^{1а}.

Как следует из анализа заселенностей, правильно рассчитанный дипольный момент молекулы не обязательно свидетельствует о "правильном" распределении заряда. Все же представляет определенный интерес сравнить в этом отношении различные квантовохимические методы расчета. В работах^{6а, б} нами опубликованы результаты расчета некоторых классов нейтральных молекул и анионов *ab initio* SCF LCAO MO методом по программе "GAUSSIAN-70", используя разложение слэтеровских орбиталей по гауссовым функциям (базисы STO-3G и 4-31G). В виде корреляционных уравнений (I) -- (3) приведены результаты регрессионного анализа зависимости экспериментальных дипольных моментов молекул от соответствующих величин, рассчитанных по ПДП/2 и *ab initio* Gaussian-70 (в скобках за коэффициентами регрессии указаны стандартные погрешности; r -- коэффициент регрессии, s -- стандартное отклонение, а n -- количество точек в данной выборке):

$$\mu = 0.95(0.05)\mu_{\text{CNDO}} - 0.03(0.11); \quad r = 0.937; \\ s = 0.61; \quad n = 50 \quad (1)$$

$$\mu = 1.15(0.06)\mu_{3G} + 0.21(0.09); \quad r = 0.961; \\ s = 0.32; \quad n = 29 \quad (2)$$

$$\mu = 0.97(0.04)\mu_{4-31G} - 0.49(0.10); \quad r = 0.979; \\ s = 0.22; \quad n = 25 \quad (3)$$

Из этих уравнений следует известный результат⁷, что 4-31G базис преувеличивает полярность молекулы, а 3G, наоборот, несколько недооценивает ее. Другими словами, 3G- базис недооценивает электроотрицательность сильно электроотрицательных заместителей, а базис 4-31G, в свою очередь, ее преувели-

чивает. Уравнению (2) не удовлетворяют соединения хлора. Расчеты на базисе 4-31G лучше всех передают ход изменения дипольного момента в зависимости от строения, но с инкрементом в среднем в 0,5 дебая. Хотя стандартные отклонения довольно значительные, полуэмпирический метод ППДП/2 в указанном сравнении выглядит неплохо. Как правило, значения дипольных моментов, вычисленных этим методом, не требуют дополнительной поправки.

В табл. I приведены значения вертикальных IP^2 , определенных методом фотоэлектронной спектроскопии и ППДП/2 заряды на атоме, который принимается за центр ионизации. Вычисленные вышеуказанным образом атомные заряды не следуют из самой квантовомеханической модели и не являются физической реальностью, также как таковой не являются коэффициенты при АО в разложениях, через которые определяются заряды. Естественно рассматривать эти заряды, определенные по анализу заселенностей Малликена, как некие параметры, характеризующие состояние центра ионизации в составе молекулы. Хотя МО и де локализованы на всю молекулу, в некоторых случаях можно с определенной достоверностью говорить о локализованных на атоме орбиталях. Такой подход оправдан, видимо, в случае несвязывающих орбиталей. В таких случаях можно с некоторыми оговорками пользоваться понятием центра ионизации. В случае двух равноправных центров ионизации в молекуле происходит симметричное расщепление соответствующих орбиталей, которое можно учесть используя в корреляции арифметическое среднее из соответствующих IP .

Статистическая обработка данных из табл. I приводит к линейным зависимостям между IP и зарядом на центре ионизации в гомологическом ряду соединений

$$IP = aq + b, \quad (4)$$

где a -- наклон прямой и b -- отрезок ординаты (см. табл. 2). При этом водород, непосредственно присоединенный к центру ионизации, вызывает параллельный сдвиг прямой в сторону более высоких значений IP . Так, точки для спиртов сдвинуты от-

Таблица I

Потенциалы ионизации, заряды на центре ионизации и поправки Маделунга^a

№№ пп	Соединение	IP	q_0	$\frac{a}{r}$
I	2	3	4	5

A. Соединения, содержащие sp^3 -кислород

1.	H ₂ O	12,6	-0,265	3,72
2.	MeOH	10,96	-0,231	3,03
3.	EtOH	10,65	-0,243	2,99
4.	PrOH	10,52	-0,259	-
5.	BuOH	10,43	-0,259	-
6.	t-BuOH	10,26	-0,261	3,42
7.	FOH	13,00	-0,063	1,00
8.	ClOH	11,22	-0,188	2,47
9.	CF ₃ CH ₂ OH	11,70	-0,227	3,76
10.	(CF ₃) ₂ CHOH	12,21	-0,215	4,23
11.	(CF ₃) ₃ COH	12,58	-0,200	4,41
12.	CCl ₃ CH ₂ OH	11,34	-0,239	3,88
13.	CCl ₃ Me ₂ COH	10,7	-0,264	4,10
14.	FCH ₂ CH ₂ OH	11,05	-0,249	3,64
15.	ClCH ₂ CH ₂ OH	10,85	-0,261	3,99
16.	H ₂ O ₂	11,7	-0,115	1,11
17.	HC ≡ CCH ₂ OH	10,92	-0,245	3,36
18.	Me ₂ SO	9,01	-0,312	3,31
19.	F ₂ SO	12,58	-0,19	3,67
20.	Me ₂ O	10,04	-0,212	2,86
21.	MeOEt	9,80	-0,213	2,71
22.	Et ₂ O	9,60	-0,223	2,91
23.	t-Bu ₂ O	9,16	-0,259	3,41

1	2	3	4	5
24.	F_2O	13,26	0,141	-1,73
25.	Cl_2O	11,02	-0,029	0,27
26.	CF_3OF	13,63	-0,085	3,20
27.	CF_3CH_2CMe	10,69	-0,189	2,97
28.	CF_3CH_2OEt	10,27	-0,202	2,74
29.	$ClCH_2CMe$	10,25	-0,193	-
30.	Cl_2CHOMe	10,98	-0,181	2,86
31.	$HCOOH$	11,51	-0,237	4,05
32.	CF_3COOH	13,2	-0,221	5,17
33.	$MeCOOH$	12,05	-0,255	4,55
34.	$MeONH_2$	10,28	-0,143	1,25

Б. Соединения, содержащие sp^3 -азот

I.	NH_3	10,72	-0,218	2,94
2.	$MeNH_2$	9,64	-0,206	2,72
3.	$t-BuNH_2$	9,25	-0,221	2,36
4.	$ClNH_2$	10,52	-0,148	2,30
5.	$FCH_2CH_2NH_2$	9,86	-0,194	2,74
6.	$F_2CHCH_2NH_2$	10,15	-0,185	3,01
7.	$CF_3CH_2NH_2$	10,35	-0,177	3,30
8.	$(CF_3)_3CNH_2$	11,10	-0,193	4,39
9.	$MeONH_2$	10,28	-0,047	0,20
10.	$HOCH_2CH_2NH_2$	9,7	-0,210	-
11.	N_2N_4	10,3	-0,111	1,07
12.	$HCONH_2$	10,52	-0,243	4,69
13.	$MeCONH_2$	10,32	-0,257	4,63
14.	Me_2NH	8,94	-0,181	2,68
15.	$BtNH$	8,62	-0,183	2,27
16.	F_2NH	12,36	0,203	-2,23
17.	Cl_2NH	10,56	-0,072	1,25
18.	$MeNHC1$	9,8	-0,104	1,48
19.	$MeCONHMe$	9,85	-0,212	3,98

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
20.	Me_3N	8,55	-0,140	2,07
21.	Me_2NEt	8,38	-0,152	2,23
22.	Et_3N	8,19	-0,163	1,93
23.	NF_3	13,73	0,402	-4,65
24.	$(\text{CF}_3)_3\text{N}$	12,52	-0,326	9,99
25.	$(\text{CF}_3)_2\text{NF}$	12,45	-0,108	5,58
26.	CF_3NF_2	12,62	0,129	0,45
27.	$(\text{CF}_3)_2\text{NCHF}_2$	12,35	-0,308	9,44
28.	$(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$	11,45	-0,218	6,13
29.	CF_3NMe_2	9,99	-0,202	4,82
30.	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$	8,98	-0,130	2,14
31.	$\text{CNCH}_2\text{NMe}_2$	9,22	-0,131	2,40
32.	NCl_3	10,69	0,03	-0,25
33.	MeNCl_2	10,01	-0,001	0,03
34.	Me_2NCl	9,31	-0,063	0,75
35.	MeCONMe_2	9,43	-0,157	3,13
36.	EtNCN	9,32	-0,123	2,52
37.	H_2NCN	10,65	-0,168	3,40
38.	Me_2NCN	9,44	-0,114	2,25
39.	$(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	11,26	-0,167	5,56

B. Соединения, содержащие sp-азот

I.	HCN	13,82	-0,106	0,74
2.	MeCN	13,11	-0,163	1,36
3.	FCN	14,56	-0,147	2,54
4.	ClCN	13,80	-0,065	0,95
5.	CF_3CN	14,39	-0,058	1,20
6.	FCH_2CN	13,60	-0,137	1,42
7.	ClCH_2CN	13,59	-0,163	1,68
8.	Cl_2CHCN	13,92	-0,142	1,77
9.	CCl_3CN	13,87	-0,141	1,87
10.	$(\text{CN})_2$	14,49	-0,076	1,05
11.	NCCH_2CN	13,41	-0,195	2,12

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
12.	$H_2C = CHCN$	13,00	-0,168	1,55
13.	H_2NCN	12,98	-0,213	2,06
14.	Me_2NCN	12,79	-0,190	1,84
15.	Et_2NCN	12,6	-0,221	1,93
16.	$CNCH_2NMe_2$	13,74	-0,180	2,19
17.	$NCCOEt$	13,80	-0,079	0,80
18.	$(CN)_2CO$	14,41	-0,101	1,36
19.	$(CN)_2S$	14,02	-0,075	0,80
20.	$ClCH_2SCN$	14,44	-0,031	0,53

Г. Соединения, содержащие sp^2 -кислород

1.	H_2CO	10,88	-0,196	2,28
2.	$MeCHO$	10,20	-0,248	2,71
3.	$PrCHO$	9,83	-0,254	2,76
4.	$t-BuCHO$	9,82	-0,271	2,91
5.	$FCHO$	12,54	-0,245	3,71
6.	CF_3CHO	11,66	-0,140	2,50
7.	Me_2CO	9,70	-0,260	2,87
8.	$MeCOEt$	9,52	-0,296	2,99
9.	$(цикло-C_3H_5)_2CO$	9,27	-0,314	3,17
10.	F_2CO	13,6	-0,284	5,06
11.	Cl_2CO	11,84	-0,140	2,99
12.	$(CN)_2CO$	12,56	-0,194	3,12
13.	FCH_2COMe	10,20	-0,238	2,94
14.	CF_3COMe	10,94	-0,188	2,79
15.	$(CF_3)_2CO$	12,09	-0,117	2,93
16.	$(F_2CH)_2CO$	11,23	-0,143	2,63
17.	CF_3COCCl_3	11,19	-0,168	3,12
18.	$HCOOH$	11,51	-0,290	3,32
19.	$MeCOOH$	10,84	-0,342	3,90
20.	$EtCOOH$	10,72	-0,328	3,76
21.	CF_3COOH	12,00	-0,259	3,82

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
22.	MeCOOMe	10,59	-0,347	4,06
23.	F ₂ CHCOOEt	11,58	-0,268	3,62

Д. Соединения, содержащие хлор

I.	HCl	12,78	-0,096	1,09
2.	MeCl	11,33	-0,122	0,77
3.	CF ₃ Cl	13,00	-0,100	2,17
4.	FCl	12,86	0,152	-1,34
5.	ClCN	12,37	-0,014	0,43
6.	Cl ₂ CH ₂	11,81	-0,090	0,97
7.	Cl ₃ CH ₂	12,19	-0,066	0,92
8.	CCl ₄	12,39	-0,049	0,87
9.	Me ₂ NC1	11,19	-0,103	0,37
10.	MeNHC1	11,47	-0,080	0,39
11.	MeNC1 ₂	11,71	-0,051	0,28
12.	NHC1 ₂	11,88	-0,027	0,04
13.	NO1 ₃	12,25	-0,004	0,06
14.	ClCH ₃	12,27	0,023	-0,51
15.	Cl ₂ O	12,37	0,061	-0,64
16.	(CF ₃) ₂ NC1	13,0	0,048	0,26
17.	CCl ₃ CN	12,3	-0,052	0,91
18.	ClCH ₂ CN	12,05	-0,104	1,05
19.	ClCH ₂ SCN	11,69	-0,089	0,64

Е. Серусодержащие соединения

I.	H ₂ S	10,43	0,005	-0,08
2.	MeSH	9,44	-0,034	-0,01
3.	CF ₃ SH	11,35	-0,040	1,73
4.	Me ₂ S	8,71	-0,076	0,23
5.	(CF ₃) ₂ S	11,35	-0,094	3,30
6.	(CN) ₂ S	11,32	0,057	0,02
7.	MeSCN	10,06	-0,039	0,28
8.	ClCH ₂ SCN	10,38	-0,014	0,25
9.	H ₂ S ₂	10,14	-0,001	0,01

Таблица 2

Корреляции IP_v с зарядом на центре ионизации по уравнению (4) для некоторых классов соединений^{а, б}

№ пп	Класс соединений	a	b	r	s	n	Типичные соединения, не удовлетворяющие уравнению (4)
1.	XOH	24,24 (1,41)	17,08 (0,34)	0,975	0,23	17	H ₂ O, FOH, ClOH, H ₂ O ₂
2.	X ₂ O	26,23 (1,13)	15,62 (0,21)	0,993	0,18	10	F ₂ O, Cl ₂ O
3.	X ₂ CO	14,99 (0,76)	13,74 (0,16)	0,986	0,15	13	FCO, F ₂ CO; (ON) ₂ CO
4.	XCOOX	15,31 (0,83)	15,38 (0,21)	0,988	0,14	10	
5.	XNH ₂	17,57 (3,80)	13,32 (0,73)	0,918	0,22	6	NH ₃ , MeONH ₂ , N ₂ H ₄ , HCONH ₂ , MeCONH ₂
6.	X ₂ NH	12,19 (2,59)	11,25 (0,37)	0,958	0,29	4	F ₂ NH, MeCONHMe
7.	X ₃ N	13,28 (1,93)	10,56 (0,17)	0,951	0,32	7	NF ₃ , (CF ₃) ₃ N, (CF ₃) ₂ NF, CF ₃ NF ₂ , (CF ₃) ₂ NCHF ₂ , (CF ₃) ₂ NCl, CF ₃ NMe ₂

а — Корреляции соблюдаются для ограниченной выборки соединений. Типичные соединения, не удовлетворяющие данным уравнениям, приведены в последнем столбце таблицы (см. также текст).

б — потенциалы ионизации IP_v в электронвольтах

а -- IP и поправки Маделунга в электронвольтах, а заряды в атомных единицах (в долях заряда электрона).

носителем прямой эфиром на ~ 2 эВ, а точка воды в свою очередь лежит еще на 1,6 эВ выше (рис. 1). Для азотсодержащих соединений аналогичные зависимости статистически несколько менее достоверны, видимо, по той причине, что несвязанные орбитали аминов мало заселены, т.е. имеет место заметная делокализация заряда. Несмотря на это, статистически различимы параллельные прямые для первичных, вторичных и третичных аминов, сдвинутые относительно друг друга на 1 эВ. Почти на такую же величину сдвинута также точка для аммиака, т.е. практически наблюдается аддитивность влияния атомов водорода, непосредственно присоединенных к центру ионизации (рис. 2). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае корреляции между PA^3 и зарядом на центре основности.

Для кислородсодержащих соединений наблюдаются различные наклоны для sp^3 - и sp^2 -кислорода. Интересно отметить, что в последнем случае эффект атома водорода, непосредственно присоединенного к кетогруппе, не наблюдается. Точки для альдегидов и кетонов, а также для формальдегида лежат на одной прямой (рис. 3). На отдельную прямую группируются те соединения, в которых к карбонильной группе присоединена функциональная группа, способная к резонансному взаимодействию с центром ионизации. Так, точки для карбоксильных кислот и сложных эфиров (а также $(CN)_2CO$), в которых за центр ионизации принят кислород карбонильной группы, располагаются на параллельной прямой, сдвинутой на 1,6 эВ выше прямой для альдегидов и кетонов.

Наблюдается резкое отклонение от общей зависимости в случаях, когда непосредственно к центру ионизации присоединен фтор или CF_3 -группа. При этом, в рамках соответствующих корреляционных уравнений первые имеют слишком низкие, а последние, наоборот, существенно завышенные (на несколько электронвольт) значения IP. Исключения составляют опять карбонильные соединения, в которых CF_3 -замещенные (CF_3CHO , $MeCOCF_3$, $(CF_3)_2CO$ и др.) не отклоняются от прямой, опреде-

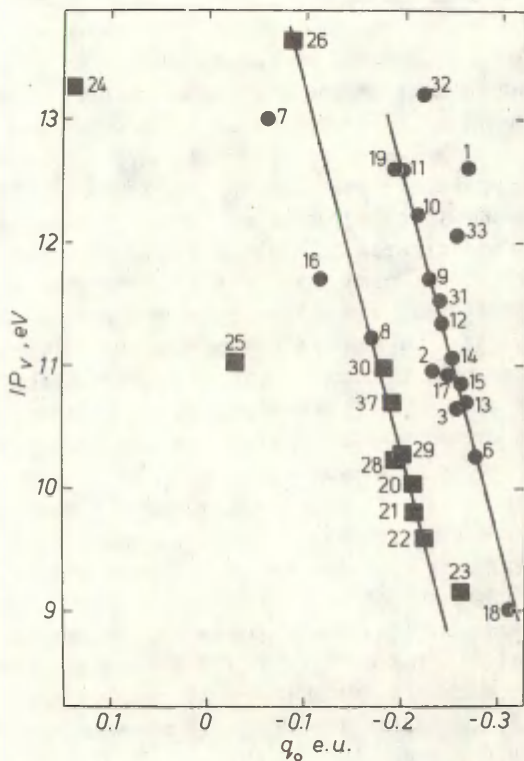


Рис. I. Зависимость вертикальных потенциалов ионизации IP_V от заряда на атоме sp^3 -кислорода. Нумерация точек соответствует таблице I.

- -- соединения типа XOH и вода
- -- соединения типа $X_I OX_2$

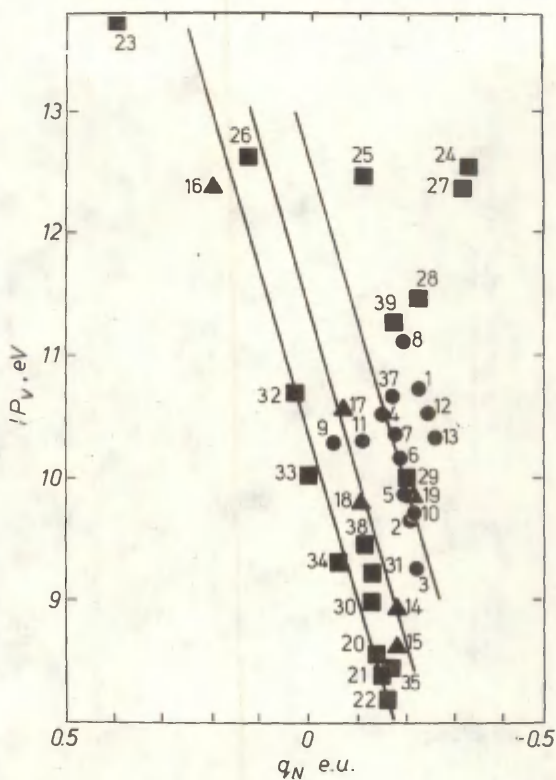


Рис. 2. Зависимость вертикальных потенциалов ионизации IP_v от заряда на атоме sp^3 -азота. Нумерация точек соответствует таблице I.

- -- соединения типа XNH_2 и аммиак
- ▲ -- соединения типа X_1X_2NH
- -- соединения типа $X_1X_2X_3N$

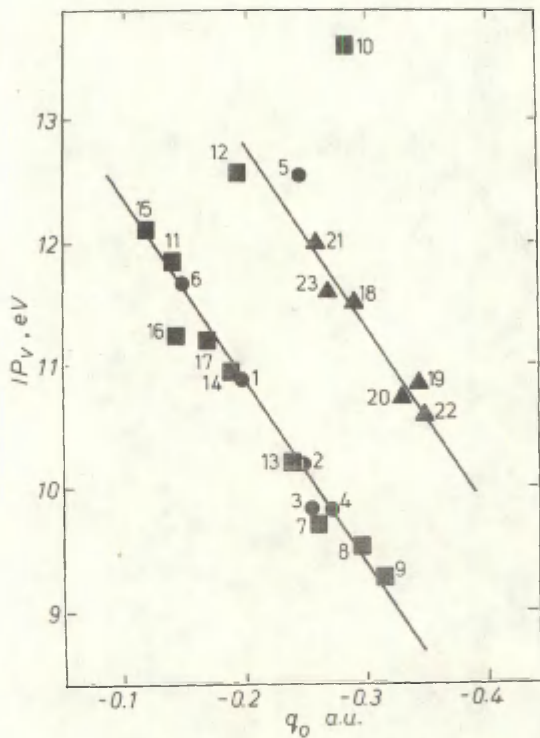


Рис. 3. Зависимость вертикальных потенциалов ионизации IP_v от заряда на атоме sp^2 -кислорода. Нумерация точек соответствует таблице I.

- -- соединения типа $XCHO$ и H_2CO
- -- соединения типа X_1X_2CO
- ▲ -- соединения X_1COM (M -донорная группа)

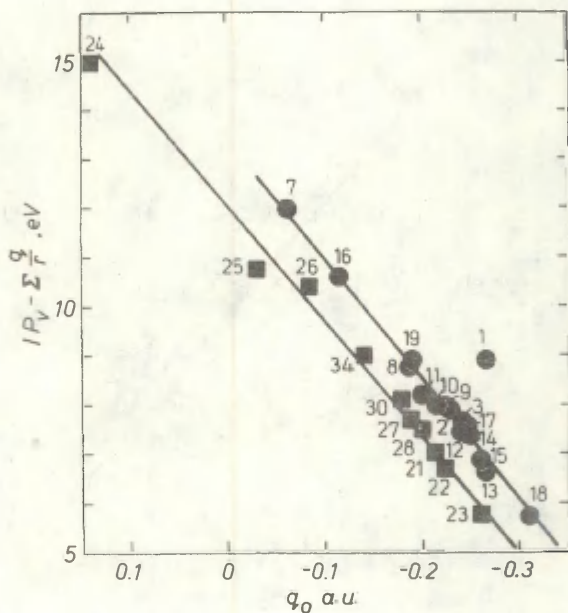


Рис. 4. Зависимость вертикальных потенциалов ионизаций не-подделенных пар IP_V , с учетом поправки Маделунга от заряда на атоме sp^3 -кислорода. См. примечания к рис. I.

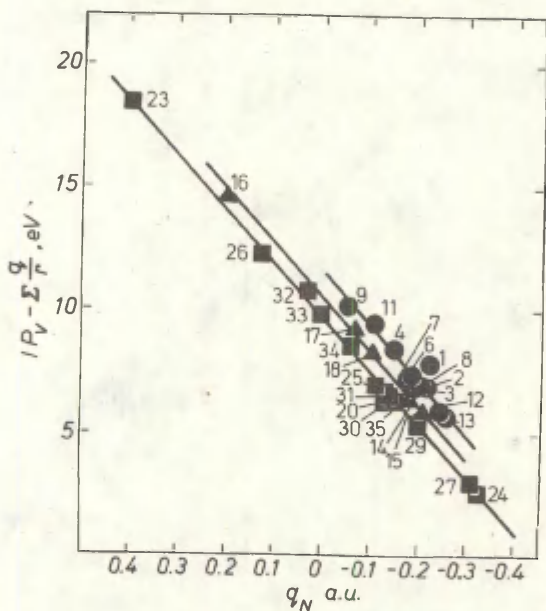


Рис. 5. Зависимость вертикальных потенциалов ионизаций неподеленных пар IP_v , с учетом поправки Маделунга от заряда на атоме sp^3 азота. См. примечания к рис. 2.

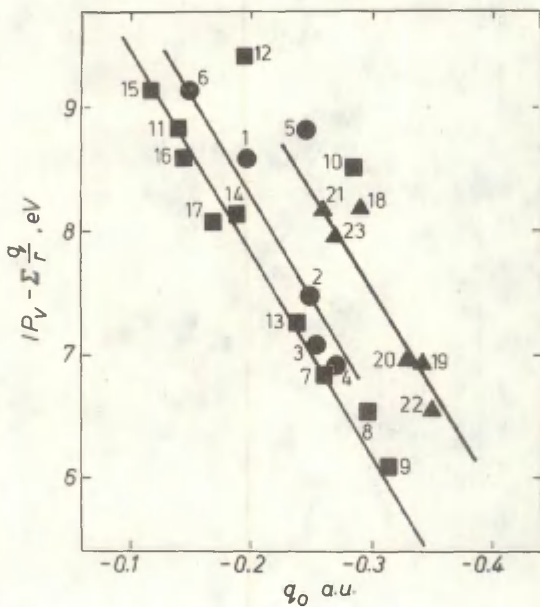


Рис. 6. Зависимость вертикальных потенциалов ионизаций неподеленных пар IP_V ; с учетом поправки Маделунга от заряда на атоме sp^3 -кислорода. См. примечания к рис. 3.

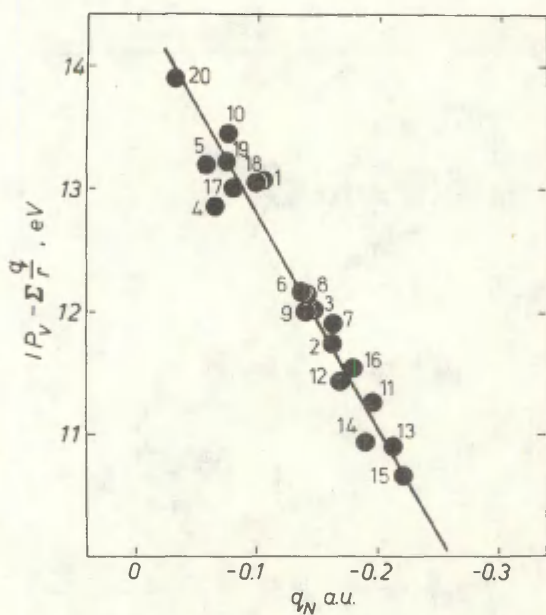


Рис. 7. Зависимость вертикальных потенциалов ионизаций неподеленных пар IP_v , с учетом поправки Маделунга от заряда на атоме sr -азота. Нумерация соответствует таблице I.

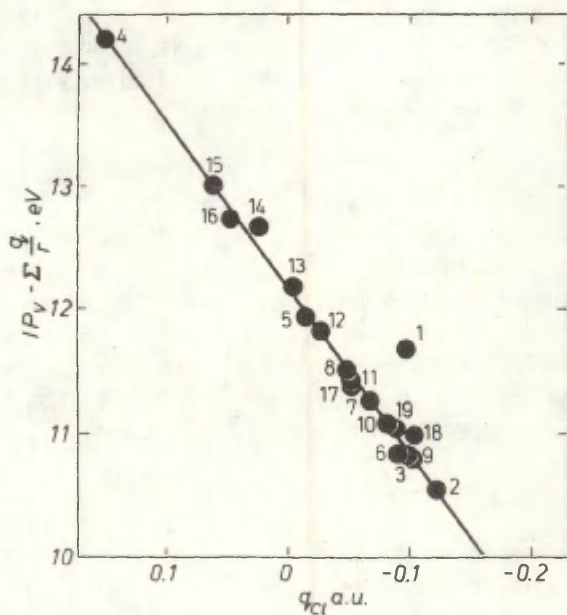


Рис. 8. Зависимость вертикальных потенциалов ионизаций неподеленных пар IP_V , с учетом поправки Маделунга от заряда на атоме хлора. Нумерация соответствует таблице I.

ленной соответствующим уравнением в табл. 2, в то время как фторзамещенные по-прежнему выпадают из общей зависимости на несколько электрон-вольт, но при этом в сторону больших значений IP .

Существенные отклонения ряда точек из зависимостей, описываемых уравнениями из табл. 2, указывают на определенные принципиальные недостатки упрощенного подхода к корреляции потенциалов ионизации с зарядами на центре ионизации в рамках уравнения (4).

Представляется, что выход из положения может быть найден, применяя подход, предложенный Зигбаном с сотр.⁸ для анализа спектров ЭСХА. Ими предложена модель точечного заряда, позволяющая вычислить электростатический потенциал на i -том ядре через распределение заряда по формуле:

$$E_i = E_0 + kq_i + \sum_{i \neq j} q_j / r_{ij}, \quad (5)$$

где E_0 -- исходный уровень энергии, kq_i -- потенциал рассматриваемого заряда, а последний член представляет интрамолекулярный потенциал типа потенциала Маделунга, который учитывает влияние других атомов в молекуле. Применение указанной формулы для энергии связи внутренних электронов E_B позволяет записать зависимость E_B от заряда на центре ионизации в виде линейной зависимости (6)^{9, 10}:

$$E_B - V = kq_i + l, \quad \text{где} \quad (6)$$

$V = \sum_{i \neq j} q_j / r_{ij}$ представляет собой поправку Маделунга к экспериментальной энергии ионизации E_B , l -- свободный член (отрезок ординаты), а k является наклоном прямой, абсолютная величина которого зависит от определения заряда на атоме, от используемого базиса и пропорционален одноцентровому интегралу отталкивания.

Используя слэтеровские базисные функции, рассчитанное значение интеграла

$$k \approx \langle \Psi_{\text{core}}(1) \Psi_{\text{core}}(1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_V(2) \Psi_V(2) \rangle \quad (7)$$

где Ψ_{core} и Ψ_v -- орбитали остова и валентные орбитали атома, соответственно, равно 22.0 эВ^{II}. Уравнение (6) проверялось на примере различных классов соединений¹²⁻¹⁸. Значение коэффициента k при этом несколько зависит от класса соединений.

Авторами данной статьи показано², что для алифатических соединений кислорода и азота выполняется линейная зависимость между энергиями электронов, которые занимают несвязывающие орбитали. При этом чувствительность к изменению структуры для электронов остова и несвязывающих валентных электронов практически одинакова. Если индукционное и резонансное влияния описываются способностью отдачи или приема заряда заместителем, то электростатическое взаимодействие диполя заместителя с зарядом на центре реакции должно описываться прямо в терминах энергии. В настоящей работе применимость зависимости типа (6) проверена для IP валентных электронов. Значения поправок Маделунга приведены в 5 столбце таблицы I. Хотя модель точечных зарядов, применительно к валентным электронам, является весьма грубым подходом, полученные зависимости обладают интересными особенностями по сравнению с уравнением (4).

На рис. 4 изображена зависимость IP с поправкой Маделунга от заряда на кислороде для ряда спиртов (уравнение (8)) и эфиров (уравнение (9)), а также некоторых родственных соединений.

$$\text{IP} - V = 25.24(0.77)q_o + 13.55(0.17); r = 0.994; \\ s = 0.18 \text{ эВ}; n = 16 \quad (8)$$

$$\text{IP} - V = 22.20(0.89)q_o + 11.87(0.14); r = 0.993; \\ s = 0.33 \text{ эВ}; n = 11 \quad (9)$$

На рис. 5 изображены аналогичные зависимости для первичных (уравнение (10)), вторичных (уравнение (11)) и третичных аминов (уравнение (12)).

$$\text{IP} - V = 21.76(1.47)q_{II} + 11.27(0.27); r = 0.980; \\ s = 0.28 \text{ эВ}, n = 11 \quad (10)$$

$$IP - V = 21.37(0.84)q_N + 10.41(0.08); r = 0.997; \\ s = 0,29 \text{ эВ}; n = 6 \quad (I1)$$

$$IP - V = 21.93(0.46)q_N + 9.64(0.05); r = 0.996; \\ s = 0,32 \text{ эВ}; n = 20 \quad (I2)$$

Используя результаты ППДП/2 расчета Кларка с сотрудниками¹⁴, вполне аналогичная зависимость (I3) соблюдается и для пиридина, перфторпиридина, пиридазина, пиримидина и пиразина.

$$IP - V = 22.08(2.42)q_N + 11.52(0.36); r = 0.982; \\ s = 0.27 \text{ эВ}; n = 5 \quad (I3)$$

Во всех указанных случаях учет поправки Маделунга позволяет единой зависимостью описать все молекулы указанных классов, включая и соединения с сильно электроотрицательными заместителями и атомами галогена, непосредственно присоединенными к центру ионизации. В единую зависимость со спиртами входят и такие соединения, как H_2O_2 , Me_2SO , F_2SO . В некоторых случаях удается однозначно определить IP в фотоэлектронном спектре соединения, соответствующего ионизации данного центра. Так, в табл. I приведены некоторые энергии ионизации азота в гидроксилaminaх и амидах и в соединениях типа X_2NCF , а также энергий ионизации гидроксильного кислорода в некоторых органических кислотах, идентифицированных из ФЭС при помощи настоящего подхода.

Учет поправки Маделунга в случае карбонильных соединений не устраняет резонансного влияния соседних групп и такие соединения по-прежнему группируются на отдельную прямую (I4), причем туда же относится и $(CN)_2CO$ (рис. 6). Единственное и пока необъяснимое исключение составляют $FCNO$ и F_2CO , которые явно отклоняются от зависимости для альдегидов (I5) и кетонов (I6)

$$IP - V = 16.77(1.64)q_O + 12.49(0.51); r = 0.986; \\ s = 0.14 \text{ эВ}, n = 5 \quad (I4)$$

$$IP - V = 18.54(1.62)q_{O_0} + 11.93(0.37); r = 0.992; \\ s = 0.15 \text{ эВ}, n = 4 \quad (I5)$$

$$IP - V = 15.23(0.53)q_{O_0} + 10.91(0.11); r = 0.996; \\ s = 0.11 \text{ эВ}, n = 8 \quad (I6)$$

Интересный и важный случай в интерпретации фотоэлектронных спектров составляют нитрилы и соединения, имеющие в своем составе галоген. Опираясь на зависимость (I7) для нитрилов (см. рис. 7), мы предложим значения IP, соответст-

$$IP - V = 16.86(0.75)q_{N} + 14.47(0.10); r = 0.985; \\ s = 0.17 \text{ эВ}; n = 18 \quad (I7)$$

вующие ионизации неподеленной пары азота цианогруппы (см. табл. I) таких соединений, как H_2NCN , Me_2NCN , Et_2NCN , $CNCH_2NMe_2$, $NCCOOCt$, $(CN)_2CO$ и $(CN)_2S$. Интересно отметить, что все такие значения, включенные в табл. I, совпадают со значениями, предложенными нами в работе¹⁹ на основе корреляции между экспериментальными значениями средств к протону PA и вертикальными IP из фотоэлектронных спектров. Единственное исключение составляет Me_2NCN , для которого в работе¹⁹ предложено значение 11.87 эВ, а данная корреляция приводит к значению 12.79 эВ для энергии ионизации неподеленной пары CN-группы, что согласуется с предложенной Стаффастом²⁰ интерпретацией спектра.

Особенно сложной задачей при интерпретации фотоэлектронных спектров является отнесение полос неподеленных пар галогенов. При этом полоса хлора часто попадает в непосредственную близость полос неподеленных пар других атомов. Используя поправку Маделунга, в данной работе предложена общая зависимость (I8) для потенциалов неподеленных пар хлора.

$$IP - V = 13.56(0.27)q_{Cl} + 12.18(0.01); r = 0.997; \\ s = 0.08 \text{ эВ}, n = 15 \quad (I8)$$

Данная зависимость (см. рис. 8) позволяет интерпретировать спектры хлорсодержащих соединений. Некоторые примеры

приведены в табл. I. Приведенные в таблице значения IP для хлорзамещенных метана совпадают с установленными ранее в литературе средними значениями, вычисленными с учетом вырождения уровней.

Аналогичная зависимость для некоторых сульфидов имеет вид уравнения (19).

$$\begin{aligned} IP - V = 21.59(1.71) q_S + 10.28(0.04); r = 0.979; \\ s = 0.22 \text{ эВ}; n = 9 \end{aligned} \quad (19)$$

Используя литературные данные, а также наши расчеты по программе "Gaussian-70"^{6а, б}, представляет интерес сравнение численных значений атомных зарядов, вычисленных различными методами. Оказывается, что заряды на центрах ионизаций, вычисленные на базисах STO-3G и 4-31G, находятся в хорошей линейной зависимости для нейтральных молекул.

$$\begin{aligned} q_{4-31G} = 2.803(0.184) q_{3G} + 0.162(0.040); r = 0.961, \\ s = 0.116, n = 21 \end{aligned} \quad (20)$$

Линейная зависимость между ПППП зарядами и 4-31G зарядами описывается уравнением (21),

$$\begin{aligned} q_{4-31G} = 2.188(0.115) q_{\text{ПППП}} - 0.101(0.013); r = 0.979, \\ s = 0.098, n = 18 \end{aligned} \quad (21)$$

Последняя зависимость позволяет предположить существование в общих чертах аналогичных зависимостей между IP и зарядами, вычисленными с использованием *ab initio* базисов.

Подытоживая вышесказанное представляется очевидным, что учет поправки Маделунга позволяет в случае локализованных электронных пар вполне достоверно идентифицировать соответствующие полосы в фотоэлектронных спектрах, что имеет особенно важное практическое значение в случае наличия нескольких центров с неподделенными электронными парами в молекуле. Примечательно, что удовлетворительные результаты достигаются даже в случае расчета зарядов простым методом

ЛИТЕРАТУРА

1. а) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 43 (1981).
- б) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 83 (1981).
2. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 366 (1981).
3. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер. Реакц. способн. орган. соедин., 18 (1981).
4. J.A. Pople, D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc Graw-Hill Book Company, 1970.
5. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833 (1955).
6. а) И.А. Коппель, М.Б. Комизароу. Реакц. способн. орган. соедин., 17, 498 (1980).
- б) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, М.Б. Комизароу. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 21 (1981).
7. P. Kollman, S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1333 (1977).
8. U. Gelius, B. Roos, P. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 471 (1970).
9. H. Basch, *Chem. Phys. Lett.*, 5, 337 (1970).
10. M.E. Schwartz, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 631 (1970).
11. D.T. Clark, D. Kilcast, *J. Chem. Soc. (A)*, 3286 (1971).
12. D.T. Clark, D. Kilcast, W.K.R. Musgrave, *Chem. Comm.*, 516 (1971).
13. D.T. Clark, D. Kilcast, *J. Chem. Soc. (B)*, 2243 (1971).
14. D.T. Clark, R.D. Chambers, D. Kilcast, W.K.R. Musgrave, *Farad. Trans. II*, 2, 309 (1972).
15. P. Baybutt, W.N.E. Meredith, M.F. Guest, V.R. Saunders, J.H. Hillier, J.A. Conner, M. Barber, *Mol. Phys.*, 25, 1011 (1973).
16. T.K. Ha, L.C. Allen, *Int. J. Quant. Chem.*, 15, 199 (1967).
17. H. Basch, L.C. Snyder, *Chem. Phys. Lett.*, 3, 333 (1969).
18. M.E. Schwartz, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 92,

I466 (1970).

19. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., I7, 460 (1980).
20. H. Stafast, H. Bock, Chem. Ber., 107, 1882 (1974).

О КИНЕТИКЕ АМИНИРОВАНИЯ 5-ХЛОРАНТРА (I,9-*cd*)-6-ИЗОКСАЗОЛОНА

Л.М.Горностаев, Г.И.Золотарева, Д.Ш.Верховодова

Красноярский Государственный педагогический институт

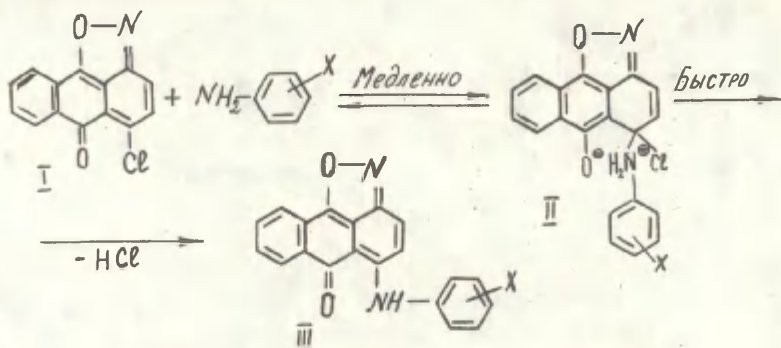
г. Красноярск

Поступило 12 марта 1982

Изучена кинетика аминирования 5-хлорантра(I,9-*cd*)-6-изоксазолон в диметилформамиде. Аминирование указанного изоксазолон подчиняется уравнению Гаммета. Показано, что изученная реакция не катализируется ариламином. Проведено сопоставление активности 5-хлорантра(I,9-*cd*)-6-изоксазолон и I-галогенантрахинонов по отношению к пиперидину.

Реакционная способность производных антрахинона с I,10-хиноидной системой и гетероциклических аналогов антра с таким же расположением кратных связей изучена недостаточно. В работе [1] экспериментально найден ряд активностей положений в молекуле I,10-антрахинона(ана-хинона) по отношению к нуклеофильной атаке: $9 > 4 > 2$, что согласуется с квантово-механическим расчетом распределения π -электронной плотности в основном состоянии [2]. Было показано [3-4], что 5-хлорантра(I,9-*cd*)-6-изоксазолон (I), содержащий в своей структуре фрагмент I,10-антрахинон-I-имина, легко взаимодействует с различными аминами. Высокая активность соединения (I) в реакциях аминирования была объяснена повышенной устойчивостью промежуточного соединения (II) вследствие появления ароматичности в центральном кольце антра [4].

Поскольку в реакциях ароматического нуклеофильного замещения такой путь повышения стабильности промежуточного соединения не является обычным, нам представлялось интересным подробнее изучить реакцию аминирования 5-хлорантра(I,9-*cd*)-6-изоксазолон и сравнить полученные кинетические данные с аналогичными данными для реакции аминирования I-галогенантрахинонов [5].



Кинетика арамирования 5-хлорантра(I, 9-*cd*)-6-изоксазолона изучалась спектрофотометрическим методом в диметилацетамиде при температуре $95 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Значения констант скорости второго порядка (K_2) приведены в табл. I.

Таблица I.

Константы скорости арамирования K_2 (л/моль·сек) $\cdot 10^3$ 5-хлорантра(I, 9-*cd*)-6-изоксазолона ариламинами $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$

$\frac{N}{n/n}$	I	2	3	4	5	6	7	8
X	<i>n</i> - OC_2H_5	<i>n</i> - OCH_3	<i>n</i> - CH_3	<i>m</i> - CH_3	H	<i>m</i> - OCH_3	<i>n</i> -Bz	<i>m</i> - NO_2
k_2	27,58	20,51	8,847	4,014	3,181	2,645	0,7205	0,1127

Как следует из рис. 1, между значениями $\lg K_2$ и σ Таммета существует линейная корреляция.

Невысокое по абсолютной величине значение ρ , вероятно, объясняется снижением полярности промежуточного соединения (II) вследствие образования внутримолекулярной водородной связи, а также высокой температурой проведения реакций и использованием полярного растворителя.

Судя по знаку ρ , а также по отсутствию в УВ-спектрах поглощения промежуточного соединения (II), можно предполагать,

что лимитирующей стадией реакции является стадия образования этого соединения.

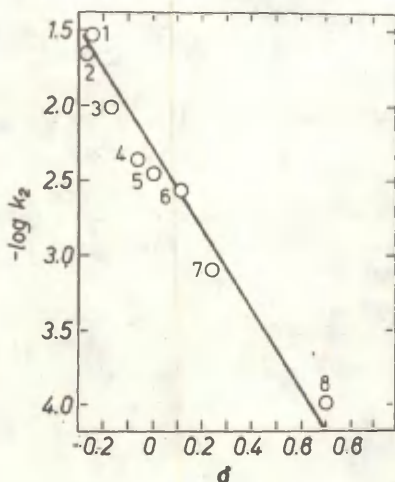


Рис. 1. Зависимость $\lg k_2$ от σ Гаммета для аминирования 5-хлорантра(1,9-сд)-6-изоксазолонa в ДМАА при 95°C. $\rho = -2,38$, $\tau = 0,979$, $S = 0,184$. (Номера точек соответствуют данным табл. I)

В пользу предложенного механизма свидетельствует отсутствие первичного кинетического изотопного эффекта. Действительно, K_2 (л/моль·сек) для аминирования изоксазола (I) анилином (K_{2H}) и $N, N, 2, 4, 6$ -пентадейтероанилином (K_{2D}) при температуре 95°C имеют очень близкие значения ($K_{2H} = 0,00318$, $K_{2D} = 0,00328$).

В пользу предложенного механизма свидетельствует также установленный нами факт отсутствия основного катализа при взаимодействии субстрата (I) с n -толуидином в ДМАА при 95°C при соотношениях 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:50 (K_2 (л/моль·сек) в этих случаях имеют, соответственно, следующие значения: 0,00885; 0,00879; 0,00816; 0,00767; 0,00772).

Для реакции изоксазолонa (I) с n -толуидином при соотношении 1:5 определены параметры активации в интервале темпе-

ратур 87–95°C. При этом найдено, что $E_{\text{акт.}}$ (кДж/моль) = 77,42; $\Delta S^\ddagger = -78$ Дж/моль·°К.

В работе [5] изучена кинетика взаимодействия I-галогенантрахинонов с пиперидином при 50°C в ДМФА. Для этой реакции в случае использования в качестве субстрата I-фторантрахинона были получены следующие кинетические параметры:

$$K_2(\text{л/моль}\cdot\text{сек})\cdot 10^2 = 1,211; E_{\text{акт.}}(\text{кДж/моль}) = 50,58;$$

$$\Delta S^\ddagger(\text{Дж/моль}\cdot\text{°К}) = -146,30.$$

Мы определили аналогичные кинетические параметры для реакции 5-хлорантра(I,9-сd)-6-изоксазолон с пиперидином в ДМФА при соотношении субстрат-реагент - 1:5.

Обнаружилось, что $K_2(\text{л/моль}\cdot\text{сек})\cdot 10^2$ (134,95) этой реакции при 50°C существенно выше, чем приведенная в литературе для взаимодействия I-фторантрахинона с пиперидином. $E_{\text{акт.}}$ изученного нами процесса (рис.2) имеет несколько меньшее значение, чем в сравниваемом случае.

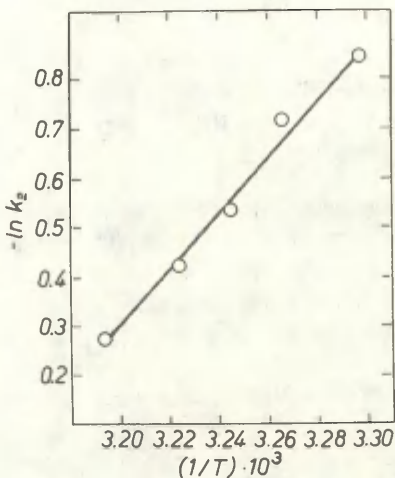


Рис. 2. Определение параметров активации для взаимодействия 5-хлорантра(I,9-сd)-6-изоксазолон с пиперидином в ДМФА в интервале температур 30--40°C.

$$E_{\text{акт.}}(\text{кДж/моль}) = 46,545 \pm 3,741; \Delta S^\ddagger(\text{Дж/моль}\cdot\text{°К}) = -98,762$$

Полученные данные позволяют утверждать, что галоген (Хлор) в положении 5 антра(1,9-*cd*)-6-изоксазолонов обладает высокой подвижностью, превышающей подвижность фтора в 1-фторантрахиноне в реакциях нуклеофильного замещения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и продукты реакций

5-Хлорантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолон получен по известной [6] методике. Синтез 5-ариламиноантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолонов описан ранее [4]. По аналогии с известным методом [4] синтезированы следующие продукты:

5-*m*-Нитроанилиноантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолон.

0,64 г (0,0025м) 5-Хлорантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолона и 1,725г (0,0125м) *m*-нитроанилина в 10мл диметилацетамида нагревают на водяной бане 15 часов, затем реакционную массу охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. После перекристаллизации его из толуола получают 0,69г (77,18%) 5-*m*-нитроанилиноантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолона. Т. пл. 246-247°C. $\lambda_{max, nm} (lg \epsilon)$ (этанол) 253(4.48); 269(4.47); 350(4.017); 490(4.25); 520(4.29). Найдено %: N 11,79. $C_{20}H_{11}N_3O_4$. Вычислено %: N 11,76.

5-Пиперидиноантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолон

1,28 (0,005м) 5-Хлорантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолона суспендируют в 25 мл метанола. Суспензию нагревают до 50°C. При перемешивании без дальнейшего нагревания к суспензии постепенно добавляют 1,94г (0,02м) пиперидина в 5мл метанола. Реакционную массу перемешивают 3 часа. После её охлаждения до 0-5°C выпадает осадок, его отфильтровывают и промывают эфиром. После перекристаллизации из смеси этанола и толуола (2:1 по объему) получают 1,22г (80,36%) 5-пиперидиноантра(1,9-*cd*)-6-изоксазолона. Т. пл. 160-162°C. $\lambda_{max, nm} (lg \epsilon)$ (этанол) 260(4.44); 267(4.40); 350(3.95); 500(4.21); 538(4.24). Найдено %: N 9,12. $C_{19}H_{17}N_2O_3$. Вычислено %: N 9,21.

Растворители, используемые для изучения кинетики очищали по известной методике [6].

Кинетические измерения.

Кинетику реакции изучали методом отбора проб. Концентрация 5-Хлорантра(1,9-сd)-6-изоксазолона в термостатируемой реакционной колбе в случае арамирования составляла $0,5 \cdot 10^{-1}$ моль, а в случае взаимодействия с пиперидином $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль. После 100-кратного разбавления (в качестве разбавителя использовали толуол) в определенные промежутки времени результирующая смесь анализировалась на спектрофотометре Spesord UV-Vis в кюветах толщиной 1 мм - 1см. Во всех случаях спектральные кривые проходили через изобестическую точку. Данные для расчета констант скорости получили на длинах волн 510-530 нм, где исходный изоксазолон (I) практически не поглощает. Расчет констант скорости проводили методом наименьших квадратов по методике [7].

Параметры активации рассчитывались известным [8] способом.

Л и т е р а т у р а

1. М.В.Горелик, С.П.Титова, В.А.Трдатян, ЖОрХ, 16, 167(1980).
2. А. Торп, Р. Boldt, Н. Schmandt, Lieb. Ann., 1974, 1167.
3. А.М.Галушко, Н.С.Докунихин, ЖОрХ, 15, 575(1979).
4. Л.М.Горностаев, Г.Ф.Зейберг, Г.И.Золотарева, ХГС, 1980, 912.
5. J. Mindl, J. Šlosar, M. Vešeta, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 2895 (1968).
6. Г.Беккер и др. Органикум. Изд. "Мир", т. 2, 360(1979).
7. Е.А.Мелвин-Хьюз. Равновесие и кинетика реакций в растворах. Изд. "Химия", 133(1975).
8. А.Гордон, Р.Форд. Спутник химика. Изд. "Мир", 157(1976).

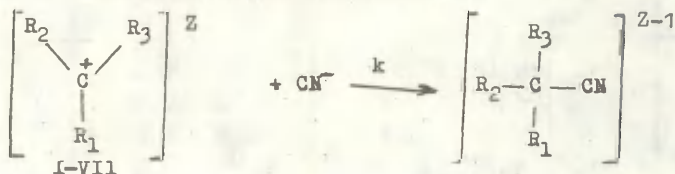
ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
К КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕЙКОНИТРИЛОВ
ТРИАРИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Т.А.Николова, В.В.Синёв

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета
Поступило 30 марта 1982 г.

На основании результатов спектрофотометрического исследования кинетики взаимодействия некоторых триарилметановых красителей с цианид-анионом показано, что влияние ионной силы и диэлектрической проницаемости среды на константу скорости изученных реакций подчиняется электростатической теории Бренстеда - Христиансена - Скэтчарда.

Продолжая исследования в области влияния полярных свойств среды на кинетику медленных ионных реакций I-7, мы изучили кинетику взаимодействия некоторых сопряженных ионов триарилметанового ряда (I - УП), различающихся величиной и знаком общего заряда Z, с цианид-анионом в воде* и в смесях воды с диоксаном.



- I $R_1 = Ph; R_2 = R_3 = 4-Me_2NPh;$
II $R_1 = Ph; R_2 = 4-Me_2NPh; R_3 = A$ (антипирил)
III $R_1 = 4-Me_2NPh; R_2 = R_3 = A;$

* Все константы скорости скорректированы с учетом реакции субстратов (I - УП) со щелочью (0,001 м), вводимой в реакционную смесь для подавления гидролиза цианид-аниона.

- IV $R_1 = \text{Ph}; R_2 = R_3 = 2\text{-OMe}, 4\text{-O}^-\text{Ph};$
 V $R_1 = R_2 = R_3 = 3\text{-OMe}, 4\text{-O}^-\text{Ph};$
 VI $R_1 = 4\text{-Me}_3\text{N}^+\text{Ph}; R_2 = R_3 = 4\text{-Me}_2\text{NPh};$
 VII $R_1 = R_2 = R_3 = 4\text{-Me}_2\text{NPh}.$

Нами установлено, что в полном соответствии с предсказаниями электростатической теории ^{8-II}, увеличение ионной силы замедляет реакцию между ионом CN^- и катионами и ускоряет взаимодействие исследуемого нуклеофила с ионами, несущими общий отрицательный заряд. Как и следовало ожидать, зависимость логарифма константы скорости от параметра $\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ выражается уравнением прямой линии (рис. I) с угловым коэффициентом, совпадающим с произведением зарядов реагирующих ионов.

Таблица I

Результаты статистической обработки по уравнению Бренстеда данных о влиянии ионной силы на кинетику взаимодействия триарилметановых красителей (I - VI) с цианид-анионом в водном растворе при 20°

R	$(Z_a \cdot Z_b)$	$\text{tg } \alpha$ (a)	$-\lg k_0$ (б)	r	s	n
I	-1	-1,05	0,355	0,998	0,003	II
II	-1	-0,98	0,376	0,994	0,004	I3
III	-1	-0,96	1,188	0,996	0,003	II
IV	+1	0,91	2,521	0,993	0,005	7
V	+2	1,92	3,920	0,999	0,007	4
VI	-2	-1,99	-0,189	0,995	0,009	II

а, б) Угловой коэффициент и свободный член зависимости в координатах $\lg k = \frac{\lg k_0}{1 + \sqrt{I}}$

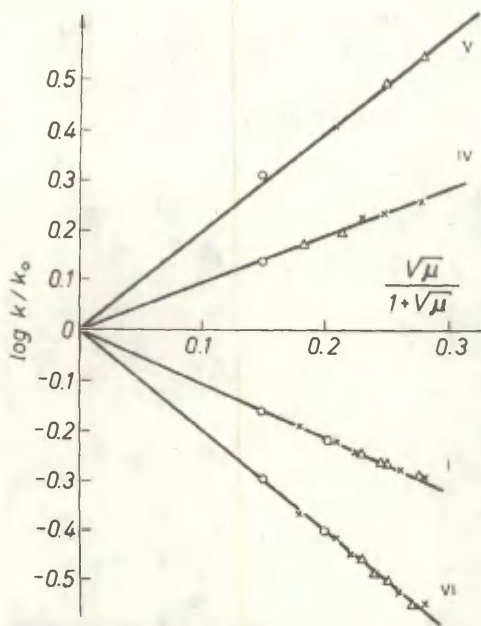


Рис. I. Влияние ионной силы на константу скорости образования лейкоконъюгатов триарилметанового ряда в воде при 20°C

- - без добавления электролита
- × - в присутствии KCl
- △ - в присутствии NaNO₃

Следует подчеркнуть, что для каждого изученного сопряженного иона линейная зависимость объединяет данные, полученные в присутствии различных электролитов. Это полностью согласуется с представлением о неспецифической природе первичного солевого эффекта Бренстеда.

Исследование, проведенное нами в смешанных растворителях вода - диоксан, позволило установить, что влияние указанной бинарной системы на кинетику всех изученных реакций также соответствует электростатической теории. Прибавление к воде неполярного компонента приводит к ускорению реакции между анионом CN⁻ и катионами, но замедляет

взаимодействие одноименных ионов. Для всех изученных ионов величина логарифма константы скорости линейно зависит от параметра $\frac{1}{\epsilon}$, причем эта зависимость включает и значения констант скорости, относящихся к чистой воде (рис.2 - 4), (табл.2).

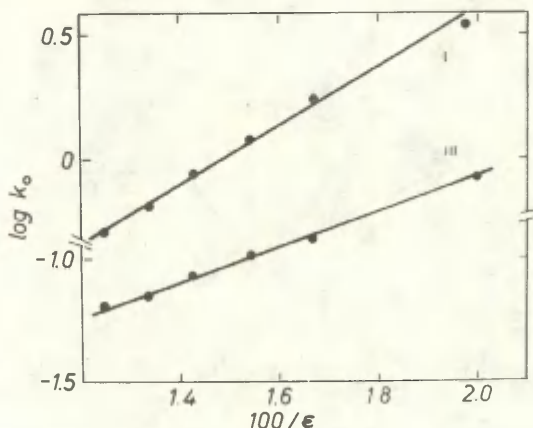


Рис.2. Влияние диэлектрической проницаемости (вода - диоксан) на константу образования лейконитрилов катионов I и III. Приведены значения нормализованных констант k_0 .

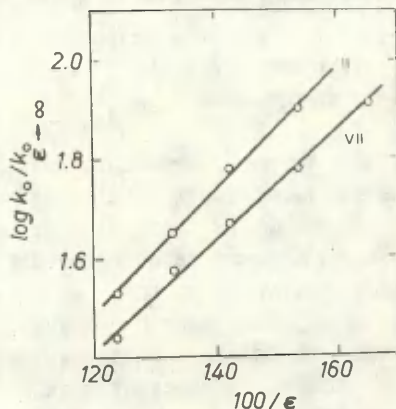


Рис.3. Зависимость констант скорости взаимодействия триарилкарбокатионов с цианид-анионом от диэлектрической проницаемости смешанного растворителя (вода - диоксан)

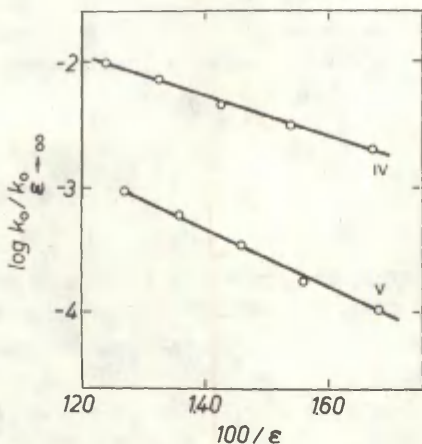


Рис.4. Зависимость констант скорости взаимодействия анионов триарилметанового ряда с цианид-анионом от диэлектрической проницаемости системы вода - диоксан

Таблица 2

Результаты статистической обработки по уравнению Скэтчарда данных о влиянии диэлектрической проницаемости (вода - диоксан) на кинетику образования лейконитридов триарилметановых красителей при 20°C а)

R	Z _a	t _ε Δ σ)	-lg k ₀ / ε → ∞ б)	r ≠ 0 , A	r	s	n
I	I	I22	I,800	2,0	0,999	0,060	6
II	I	I24	I,920	2,0	0,999	0,015	4
III	I	68,0	2,047	3,6	0,998	0,013	6
IV	-I	I62	0,476	I,5	0,998	0,030	5
V	-2	238	0,702	2,1	0,997	0,032	6
VI	I	II5	2,823	2,2	0,992	0,028	6

а) у изучен при 25°C.

б) Угловой коэффициент и свободный член прямой в координатах $\lg k - f\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$

Таким образом, влияние полярных свойств среды на кинетику изученных реакций описывается уравнением Бренстеда - Христиансена - Скэтчарда 8-II:

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{z_A z_B A \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - \frac{z_A z_B N e^2}{2,303 RT z^{\#} \epsilon} \quad (I)$$

Следует подчеркнуть, что уравнение I правильно описывает влияние диэлектрической проницаемости на кинетику образования лейконитрилов тех аминотрифенилметановых красителей (I, УП), для которых было констатировано наличие существенных отклонений от электростатической теории в случае взаимодействия их с анионом гидроксила в той же системе растворителей ^{12,13}, а также в системе вода - ацетон ^{5,14}. Такой результат позволяет придти к выводу, что возникновение указанных отклонений для реакции образования триарилкарбинолов обусловлено спецификой взаимодействия аниона OH⁻ с молекулами воды, находящимися в гидратной сфере катионов аминотрифенилметанового ряда ¹⁵. Величины радиусов активированного комплекса изученных реакций, рассчитанные по уравнению I (табл.2), близки к соответствующим значениям, полученным для реакции образования триарилкарбинолов ^{3,4,16,17}, и согласуются с предположением о фронтальной атаке анионами карбониевого центра сопряженных ионов триарилметанового ряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В.Синёв. Реакц.способн.орг.соед., 3 (I), 191 (1966).
2. В.В.Синёв, М.М.Лившиц. Реакц.способн.орг.соед., 6 (I), 292 (1969).
3. В.В.Синёв, М.М.Лившиц. Реакц.способн.орг.соед., 8 (2), 557 (1971).
4. Е.А.Шайкова, В.В.Синёв. Реакц.способн.орг.соед., 10, 457 (1973).
5. В.В.Синёв, Е.А.Шайкова, О.Ф.Гинзбург, ЖОрХ, 10, 1912 (1974).

6. В.В.Синёв, Т.В.Проскуракова, А.В.Александр, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, 14, 1676 (1978).
7. А.В.Александр, В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, 17, 800 (1981).
8. G.Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 39, 342 (1940).
9. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, *ИЛ*, 407 (1948).
10. Э.Амис. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. *Мир* (1968).
11. С.Г.Энтелис, Р.П.Тигер. Кинетика реакций в жидкой фазе. *Химия* (1973).
12. J.C.Turgeon, V.K.Lamer, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 5989 (1952).
13. В.В.Синёв, Г.К.Семёнова. Реакц.способн.орг.соед., 10, 43 (1973).
14. М.М.Лившиц, В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, 8, 1907 (1972).
15. Д.Бетел, В.Голд. Карбониевые ионы, *Мир*, (1970).
16. В.В.Синёв, Г.К.Семёнова, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, 8, 1205 (1972).
17. Г.К.Семёнова, В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, 8, 301 (1972).

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ И ДОНОРНОЙ
СПОСОБНОСТИ ДИАМИНОВ В РАСТВОРАХ

В.Г.Цветков, М.Н.Буслаева, Ю.П.Клапшин, К.Т.Дудникова
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
АН СССР, Москва; Институт химии при Горьковском государст-
венном университете, Горький

Поступило 8 апреля 1982 г.

Определены энтальпии смешения 1,2-пропиленди-
мина, 1,3-триметилендиаминa и 1,6-гексаметилен-
диаминa с гексаном и хлороформом для ряда кон-
центраций. Из полученных данных оценены энергии
ассоциации и донорная способность перечисленных
диаминов. Показано увеличение донорной способ-
ности по сравнению с этилендиамином, что объяс-
нено индуктивными эффектами.

В наших предыдущих работах^{1, 2} подробно исследова-
лась ассоциация и электроно-донорно-акцепторная способность
этилендиаминa. Было показано, что этилендиамин является хо-
рошим донором /донорное число оценено нами $DN_{SbCl_5} = 50 \pm 3/$
и плохим акцептором электронов¹. Это объясняет⁵ сравни-
тельно слабую водородную связь в жидком этилендиамине
/энергия ассоциации составляет 3,8 ккал/моль²/. Целью
настоящей работы является термохимическое изучение измене-
ния донорной способности и ассоциации в диаминах при введе-
нии в молекулу этилендиаминa концевой CH_3 -группы /1,2-про-
пилендиамин/ и мостиковых CH_2 -групп /1,3-триметилендиамин и
1,6-гексаметилендиамин/. Для решения этой задачи нами был
выбран термохимический метод, примененный нами ранее для
изучения жидкого этилендиаминa^{1, 2}.

Энтальпии смешения диаминов с гексаном и хлороформом
определялись в адиабатическом калориметре в среде сухого
азота при 298°K для 1,2-пропилендиаминa и 1,3-триметилен-
диаминa и при 318°K в случае 1,6-гексаметилендиаминa, т.к.
его температура плавления 312°K. Точность определения

изменения энтальпии составляла $\pm 1,5\%$. Методика эксперимента описана в^{3, 4}. Диамины обезвоживались двукратной перегонкой над металлическим натрием, гексан и хлороформ – по обычным методикам⁵.

Полученные результаты по энтальпиям смешения с гексаном представлены в таблице I для I,2-пропилендиаминa и I,3-триметилендиаминa и на рис. I для I,6-гексаметилендиаминa.

Из полученных результатов видно, что энтальпии смешения диаминов с гексаном положительны и увеличиваются с разбавлением, что характерно для ассоциированных жидкостей.

Термохимическое исследование растворов ассоциированных жидкостей в алканах часто используется для оценки энергии ассоциации этих соединений. В работе⁶ показано, что величина первой интегральной теплоты растворения в гексане близка к энергии ассоциации изучаемых жидкостей, если эта энергия не очень значительна / $E_{\text{асс}}$ меньше 10 ккал/моль /. По нашим данным эта величина составляет 3,6 ккал/моль для I,2-пропилендиаминa, 4,0 ккал/моль для I,3-триметилендиаминa и 3,5 ккал/моль в случае I,6-гексаметилендиаминa. Таким образом, I,3-триметилендиамин ассоциирован больше чем этилендиамин /энергия ассоциации этилендиаминa составляет 3,8 ккал/моль² /, а I,2-пропилендиамин и I,6-гексаметилендиамин – меньше.

Второй задачей данной работы было изучение изменения донорной способности диаминов при введении в молекулу этилендиаминa NH_2 и NH – групп. Как уже отмечалось¹ прямое определение донорного числа по Гутману в случае диаминов / по теплотам смешения с SbCl_5 в среде дихлорэтана при соотношении компонентов I:I / невозможно из-за сильного экзотермического эффекта, приводящего к сгоранию диаминa, поэтому следуя работам^{1, 7, 8} мы оценили донорную способность изучаемых диаминов по энтальпиям смешения с хлороформом. Полученные результаты приведены в таблице 2 и представлены на рис. 2.

Таблица I

Энтальпии смешения I,2-пропилендиамина /ПДА/ и
I,3-триметилендиамина /ТДА/ с гексаном при 298°K

мол.% диами- нов	C_6H_{14} - ПДА				C_6H_{14} - ТДА			
	кал.		кал.		кал.		кал.	
	ΔH_2	моль ПДА	ΔH^M	моль смеси	ΔH_2	моль ТДА	ΔH^M	моль смеси
0	3600				4000			
1	3400		34		-			
2	3200		64		3500		70	
4	2800		112		3200		128	
6	2400		144		3000		150	

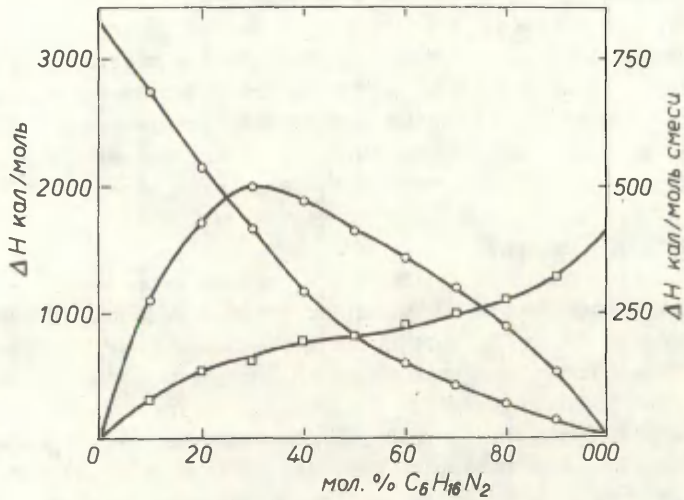


Рис. I. Энтальпии смешения гексана с I,6-гексаметилендиаминном при 318°K
 а) ΔH смешения кал/моль смеси
 б) ΔH смешения кал/моль $C_6H_{16}N_2$
 в) ΔH смешения кал/моль C_6H_{14}

Таблица 2

Энтальпии смешения 1,2-пропилendiамина /ПДА/ и
1,3-триметилендиамина /ТДА/ с хлороформом при 298°K

мол. % диами- нов	CHCl ₃ - ПДА		CHCl ₃ - ТДА	
	ΔH_2	ΔH^M	ΔH_2	ΔH^M
	кал. МОЛЬ ПДА	кал. МОЛЬ СМЕСИ	кал. МОЛЬ ТДА	кал. МОЛЬ СМЕСИ
0	4400		5000	
5	3800	190	4300	215
10	3500	330	3500	350
15	2900	435	3353	503
20	2600	520	3000	600
30	2100	630	2300	690
40	1650	660	1900	760
50	1300	650	1500	750

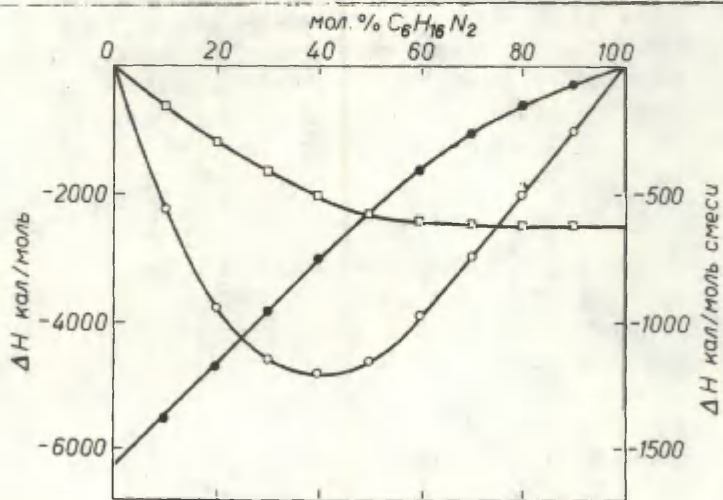


Рис.2. Энтальпии смешения хлороформа с 1,6-гексаметилендиамином при 318°K
 а) ΔH смешения кал/моль смеси
 б) ΔH смешения кал/моль $C_6H_{16}N_2$
 в) ΔH смешения кал/моль $CHCl_3$

Энтальпии смешения диаминов с избытком хлороформа составили: $-4,4$ ккал/моль для 1,2-пропилендиаминa, $-5,0$ ккал/моль для 1,3-триметилендиаминa и $-6,2$ ккал/моль для 1,6-гексаметилендиаминa. С учетом найденных ранее энергий ассоциации чистых диаминов можно оценить энергию водородной связи между хлороформом и диаминами в 8 ккал/моль в случае 1,2-пропилендиаминa, 9 ккал/моль в случае 1,3-триметилендиаминa и $9,7$ ккал/моль в случае 1,6-гексаметилендиаминa. Отметим, что эти величины больше энергии водородной связи хлороформа с этилендиамином / $7,8$ ккал/моль¹/.

Таким образом все изучаемые нами диамины обладают большей донорной способностью, чем этилендиамин. Мы склонны объяснить это индуктивными эффектами как концевой CH_3 -группы, так и мостиковыми CH_2 -группами, введенными в молекулу этилендиаминa⁹, ¹⁰. Меньшую ассоциацию 1,2-пропилендиаминa и 1,6-гексаметилендиаминa мы объяснили стерическими факторами. В самом деле, наличие концевой CH_3 -группы затрудняет свободное вращение аминной группы, необходимое для достижения конфигурации, наиболее выгодной при ассоциации. В случае же 1,6-гексаметилендиаминa молекула оказывается слишком большой и нужные для ассоциации контакты находятся с меньшей вероятностью, чем для этилендиаминa.

Литература

1. В.Г.Цветков, М.Н.Буслаева, А.И.Кругляк, Реакц. способ. орг. соед. 17, вып. 2 (62), 129 1980
2. В.Г.Цветков, А.И.Кругляк, М.Н.Буслаева, Вестник ХГУ 1982 /в печати/
3. П.Н.Николаев, И.Б.Рабинович, Тр. по химии и хим. технологии, вып. 2, Горький, 242 1971
4. В.Г.Цветков, В.Ф.Куприянов, И.Б.Рабинович, Тр. по химии и хим. технологии, вып. 1, Горький, 83 1974
5. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Д.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, Ин. л., М. 1958
6. Ю.А.Александров, В.Г.Цветков, Е.И.Соловьева, Ж. физ. химии, 51, вып. 8, 2137 1977

7. В.П.Белоусов, А.М.Стародубцев, Т.Д.Белякина, М.Е.Обухова, Тр. по химии и хим. технологии, вып. 4 /43/, Горький, 85 1975
8. В.Г.Цветков, Б.П.Козыркин, Л.Я.Цветкова, И.Б.Рабинович, Ж. общ. химии, 48, вып. 10, 2162 1978
9. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм, Донорно-акцепторная связь, Химия, М. 1973
10. Gutman V. The Donor - Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press. N.Y. and London 1978

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСОИНДОЛИНА МЕТОДОМ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Б.И.Макурина, В.В.Болотов

Харьковский государственный фармацевтический
институт, г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 24 апреля 1982 г.

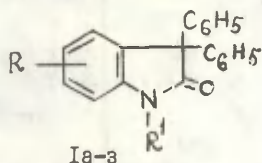
Изучено электрохимическое окисление производных 3,3-дифенил-2-оксоиндолинов на платиновом вращающемся микроаноде в ацетонитриле. Исследована зависимость предельных токов ($i_{пр}$) электроокисления от температуры, скорости вращения электрода, концентрации и установлена диффузионная природа $i_{пр}$. Выявлено влияние электронных эффектов заместителей в молекулах исследуемых веществ на электрохимические свойства. Получено уравнение корреляционной зависимости потенциалов полуволн $E_{I/2}$ от σ -констант Гаммета. Установленная зависимость $i_{пр}$ от концентрации деполяризатора использована для разработки методики количественного определения производных 2-оксоиндолина. Относительная ошибка анализа не превышает 2%.

Производные 2-оксоиндолина проявляют противовоспалительную активность [1,2]. В связи с этим представляет интерес исследование электрохимических свойств названных соединений с целью подтверждения их структуры, изучения реакционной способности и установления возможной связи между электрохимическими характеристиками и биологической активностью. Полученные при этом результаты могут быть также использованы для выяснения механизмов метаболизма и биотрансформации физиологически активных веществ в живой клетке [3].

Для решения перечисленных задач нами был использован метод электрохимического окисления на платиновом вращающемся микроаноде.

Анодному окислению были подвергнуты производные 3,3-дифенил-2-оксоиндолина Ia-з, структура которых представлена в таблице.

Таблица
Электрохимические характеристики процесса электроокисления производных 2-оксоиндолина в ацетонитриле



Соединение	R	R ^I	Еп, В	Е _{I/2} , В	Кд · 10 ³	Особенности электроокисления
Ia	4-COOH	H	2,0	-	-	нч
Iб	5-COOH	H	-	-	-	овф
Iв	7-COOH	H	1,86	1,79	1,25	ч
Iг	H	CH ₂ COOH	1,78	1,74	2,26	ч
Id	5-CH ₃		1,70	1,60	1,32	ч ^X
Ie	5,7-(CH ₃) ₂		1,56	1,52	1,21	ч ^X
Iж	5-OCH ₃		1,34	1,30	0,93	ч ^X
Iз	5-Cl		1,86	1,82	2,40	ч

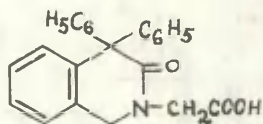
Примечание: нч-нечеткие поляризационные кривые; овф-окисляется вместе с фоном; ч-четкие поляризационные кривые; ч^X-вольтамперные кривые, пригодные для аналитических целей.

На вольтамперных кривых соединений Ia-з наблюдается одна волна, характеризующая участие молекул исследуемых ве-

ществ в электрохимическом процессе.

На электрохимические характеристики изученных веществ оказывает влияние положение и природа заместителей в аннелированном бензольном кольце. Присутствие в бензольном кольце 2-оксоиндолинов метоксигруппы (Iж) облегчает электроокисление, а при замене ее на более электроотрицательные заместители происходит сдвиг потенциалов окисления в более положительную область потенциалов (Iз).

Для 2-оксоиндолинов, содержащих карбоксильную группу в различных положениях бензольного кольца оксиндольного цикла, наблюдается следующая закономерность: COOH-группа в положении 5 (Iб) значительно затрудняет электроокисление (на полярограмме не наблюдается волн окисления), а при ее перемещении в 4 или 7 положение на полярограммах имеются волны электроокисления исследуемых веществ. Это свидетельствует о том, что в процессах электроокисления 5- и 7-замещенных 2-оксоиндолинов (по аналогии с о- и п-замещенными бензола [47]) существенную роль играют эффекты прямого полярного сопряжения заместителей с реакционным центром, которым для названных деполаризаторов является, по-видимому, C-N связь между углеродом аннелированного бензольного кольца и атомом азота. Выказанное предположение подтверждается также и тем, что модельное соединение (II), у которого исключено сопряжение π -электронов атома азота с бензольным кольцом, электроокислению не подвергается.



II

Анализируя влияние природы заместителей на электрохимические свойства исследуемых веществ с помощью принципа линейности свободных энергий, мы получили для соединений Iг-з корреляционное уравнение

связи $E_{I/2}$ с σ -константами Гаммета, которое имеет вид:
 $E_{I/2} = 1,7I + 0,53 \sigma$ ($r = 0,998$; $s = 0,233$). Необходимо отметить, что из общей корреляции выпадает точка, соответ-

ствующая $E_{I/2}$ соединения **Iж**, содержащего OSN_2 группу в положении 5.

Исследование зависимости предельных токов от концентрации, температуры, скорости вращения электрода (рис. 1,2)

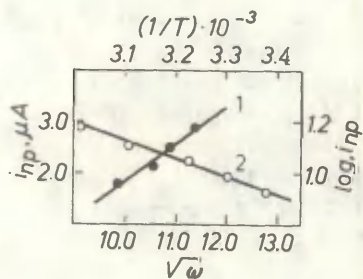


Рис. 1.

Зависимость предельных токов от $\sqrt{\omega}$ (ω в рад/сек) для раствора соединения **Iв** в ацетонитриле (1). Температурная зависимость процесса электроокисления соединения **Iв**; концентрация раствора 0,40 ммоль/л (2).

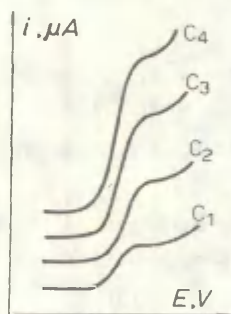


Рис. 2.

Поляризационные кривые для растворов соединения **Iж** в ацетонитриле (c - концентрация раствора, ммоль/л: $c_1 = 0,33$, $c_2 = 0,57$, $c_3 = 0,75$, $c_4 = 0,89$)

подтвердило диффузионную природу $i_{пр}$. Существование удовлетворительной корреляции между величиной предельного тока и концентрацией позволило разработать методику количественного определения 2-оксииндолинов, с помощью которой был проведен анализ 3,3-дифенил-5-метокси-2-оксииндолин-1-уксусной кислоты (**Iж**). Относительная ошибка предложенного метода анализа не превышает 2%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперные кривые снимали на полярографе LP-7e со скоростью развертки потенциала 400 мв/мин. Индикаторным электродом служил вращающийся платиновый микродисковый анод с площадью $5 \cdot 10^{-3}$ см²; электродом сравнения - вынесенный водный насыщенный каломельный полуэлемент. Растворитель - ацетонитрил, очищенный по методике [5], индифферентный электролит - 0,1М раствор перхлората лития, концентрация исследуемых веществ 0,3-0,9 ммоль/л. Деполяризация индикаторного электрода осуществлялась зачисткой его после съемки вольтамперных кривых тонкой наждачной шкуркой.

Литература

1. В.В.Болотов, В.В.Друговина, П.А.Петюнин, Э.С.Спесивцева, С.М.Дроговоз, Хим.-фарм. ж., 13, № 11, 45 (1979)
2. В.В.Болотов, П.А.Петюнин, В.В.Друговина, А.И.Березнякова, Хим.-фарм. ж., 14, № 12, 39 (1980)
3. Электросинтез и биоэлектрохимия, Ред. В.Н.Фрумкин, Я.П.Страдынь, Л.Г.Феоктистов, М., Наука, 343, (1975)
4. Я.П.Страдынь, Изв. АН Латв. ССР, № 8, 95 (1979)
5. И.М.Сосонкин, А.П.Домарев, Э.Г.Каминская, А.И.Толстиков, Ф.Ф.Лакомов, Г.Я.Каминский, Журнал прикладн. химии, 950 (1971)

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ
ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

I. Уточненная вычислительная схема для энтальпий
образования в газовой фазе при 0° К.

В.А.Пальм, Р.Я.Хиоб

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

Поступило 5 августа 1982 г.

Проверена применимость вычислительной схемы для расчета энтальпий образования ΔH_0° органических соединений в газовой фазе при абсолютном нуле, основанной на учете Ψ - и индукционных взаимодействий между заместителями и аддитивных вкладов последних. Для 0° К уточнены значения параметров А, В и С, характеризующих попарные, тройные и четверные Ψ -взаимодействия между группами, связанными с одним и тем же sp^3 атомом углерода. Предложены дополнительные правила, учитывающие отсутствие любого взаимодействия между атомами галогенов, связанными с одним и тем же атомом углерода, за исключением парного вицинального взаимодействия между атомами фтора. Уточнены значения констант заместителей Ψ и аддитивных вкладов для галогенов и нитрогруппы. Установлено, что величины ΔH_0° для полифункциональных производных алканов удовлетворительно описываются исходя из единичных значений индукционного трансмиссионного коэффициента z_C^{**} для атома уг-

лерода и масштабного множителя α^* индукционного взаимодействия.

Использование величины $\sigma_{\text{N}}^{\text{O}_2} = 4,48$ вместо ранее использованного значения (3,55) приводит к более точному описанию значений ΔH_0° для политинитрозамещенных алканов. Это связано с изменением также величины индукционного масштабного множителя α^* для которого принято значение 1,35 ккал/моль, вместо прежней оценки 2,2 ккал/моль.

Предметом настоящей работы и последующих публикаций этой серии является детальное изложение результатов изучения возможности количественной интерпретации кинетических данных по газофазному мономолекулярному гомолизу, в рамках формального подхода. Предварительный общий обзор этих результатов приведен в работе¹.

Гомолитическая диссоциация с разрывом ординарной ковалентной связи согласно схеме



характеризуется изменением ΔG^\ddagger свободной энергии в ходе превращения исходного соединения R_1-R_j в активированное состояние, которое может рассматриваться в виде некоторого сочетания $[R_1\cdot R_j\cdot]^\ddagger$ образующихся свободных радикалов. Для вычисления свободной энергии активации нужно уметь вычислять свободные энергии образования как исходного соединения R_1-R_j , так и активированного состояния. В свою очередь, для вычисления указанных свободных энергий необходимо располагать возможностью вычисления соответствующих энтальпий образования. Следовательно, задаваясь целью количественной интерпретации кинетических данных для реакций типа (I), в качестве предварительного условия нужно располагать достаточно надежной схемой количественной интерпретации энтальпий образования ковалентно построенных соединений.

В работах²⁻¹⁵ приведено описание формальной вычисли-

тельной схемы для энтальпий образования органических соединений. В рамках этой схемы энтальпия образования любого соединения типа RX представляется в виде суммы вкладов аддитивных инкрементов заместителей R и X и энергий φ - и индукционных взаимодействий, к которым могут добавляться энергии резонансного и стерического взаимодействий:

$$\Delta H_{RX} = \Delta H_R + \Delta H_X + \alpha \varphi_R \varphi_X + \alpha^* G_R^* G_X^* + \dots \quad (2)$$

где ΔH_R , ΔH_X - аддитивные инкременты,
 $\alpha \varphi_R \varphi_X$ - энергия φ - взаимодействия,
 $\alpha^* G_R^* G_X^*$ - энергия индукционного взаимодействия,
 φ и G^* - константы соответствующих заместителей,
 α и α^* - масштабные множители для φ - и индукционного взаимодействий. Значения констант заместителей φ масштабированы исходя из $\alpha = 1$ ккал/моль.

В качестве экспериментальных данных при параметризации рассматриваемой вычислительной схемы использовались стандартные энтальпии образования $\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ для газовой фазы. Однако, с точки зрения реакций типа (I), представляют интерес значения ΔH_f° при абсолютном нуле (ΔH_f°). Поэтому целесообразно перепараметризовать вычислительную схему, исходя из значений ΔH_f° .

Нами осуществлена статистическая проверка приложимости уравнения

$$\Delta H_f^\circ(RX) - \Delta H_f^\circ(RH) = \Delta H_f^\circ(X) + \alpha \varphi_R \varphi_X, \quad (3)$$

используя данные для монофункциональных производных алканов при абсолютном нуле, вычисленные исходя из значений $\Delta H_f^\circ, 298^\circ$, компилированных в работах^{4, 5}. Соответствующие данные приведены в таблице I. В большинстве случаев значения φ_X для функциональных групп близки к величинам, полученным исходя из данных при $298^\circ K$. Однако имеются также исключения (CN и C_6H_5).

Пересчет величин $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ к абсолютному нулю осуществлялся согласно формуле:

$$\Delta H_0^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} - (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (\text{соединение}) + \sum_i n_i (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_i \quad (4)$$

где i - индекс элемента из числа входящих в молекулу рассматриваемого соединения,

n_i - число атомов i -го элемента в этой молекуле.

Если значения $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ (соединение) отсутствовали в литературе^{16, 17}, то они оценивались по методу групповых инкрементов¹⁸. Например, величина $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ для $C_6H_5CF_3$ оценивалась по следующему уравнению:

$$\begin{aligned} (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (C_6H_5CF_3) &= (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (C_6H_5C_2H_5) + (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) CF_3CH_3 \\ - (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (C_2H_5CH_3) &= 5,34 + 3,64 - 3,51 = 5,47. \end{aligned}$$

Используя эту величину $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$, вычислялось значение ΔH_0° :

$$\begin{aligned} \Delta H_0^{\circ} &= \Delta H_{f,298}^{\circ} (C_6H_5CF_3) - (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (C_6H_5CF_3) + \\ &+ 7(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (C) + 2,5(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (H_2) + 1,5(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) (F_2) = \\ &= -141,9 - 5,47 + 7 \cdot 0,25 + 2,5 \cdot 2,024 + 1,5 \cdot 2,108 = \\ &= -137,4 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Для нитросоединений в литературе нам удалось найти величину $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ только для нитрометана¹⁶. Для остальных нитросоединений значения $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ оценивались по аддитивному инкременту для нитрогруппы, равному 1.76 ккал/моль, вычисленному исходя из данных для нитрометана и по инкрементам для других групп.

Для метана (-17,80), этана (-20,04), пропана (-25,02), бутана (-30,03) и 2-метилпропана (-32,07) использовались уточненные значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, приведенные в скобках (в ккал/моль), взятые из работы Питтема и Пильчера¹⁸.

Полилинейное разложение в ряд приводит к следующим выражениям для констант γ трехзамещенных метилов и стандартных энтальпий образования четырехзамещенных метанов¹⁵:

$$\gamma_{\text{C}_1^1\text{C}_2^2\text{C}_3^3} = \gamma_{\text{CH}_3} + A \sum_i \gamma_{\text{X}^i} + B \sum_i \sum_j \gamma_{\text{X}^i} \gamma_{\text{X}^j} + C \gamma_{\text{X}^1} \gamma_{\text{X}^2} \gamma_{\text{X}^3} \quad (5)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{C}) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + \sum_i \Delta H_f^\circ(\text{R}^i\text{H}) + \gamma_{\text{CH}_3} \sum_i \gamma_{\text{R}^i} + A \sum_i \sum_j \gamma_{\text{R}^i} \gamma_{\text{R}^j} + B \sum_i \sum_j \sum_k \gamma_{\text{R}^i} \gamma_{\text{R}^j} \gamma_{\text{R}^k} + C \gamma_{\text{R}^1} \gamma_{\text{R}^2} \gamma_{\text{R}^3} \gamma_{\text{R}^4} \quad (5, a)$$

Параметры А, В и С могут быть вычислены исходя из данных только таких соединений, в случае которых исключаются все другие внутримолекулярные взаимодействия, за исключением описываемого γ -константами. На практике это означает, что должны отсутствовать как стерическое напряжение, так и индукционное взаимодействие между функциональными группами. Поэтому указанные параметры могут быть определены только по данным для стерически ненапряженных алканов.

Считая значения ΔH_f° ₂₉₈ и ΔH_f° для простейших алканов достаточно точными, можно проследить, не изменяются ли значения А, В и С или, что то же самое, значение γ_{R} при переходе от 298°К к абсолютному нулю. Кроме того, существует также другая проблема. В соответствии с логикой уравнений (5) и (5,а), величины γ_{R} для нормальных алкилов должны подчиняться следующей закономерности:

$$\gamma_{\text{RCH}_2} = \gamma_{\text{CH}_3} + A \gamma_{\text{R}} \quad (6)$$

Это равносильно значимости вкладов взаимодействий между двумя атомами углерода, разделенными n атомами углерода, выражаемыми как $A^n \gamma_{\text{CH}_3}^2$. Следовательно, взаимодействие должно иметь место и в случае таких пар атомов, которые изо-

лированы друг от друга более чем одним атомом углерода.

Из соответствующих экспериментальных данных следует, что уравнение (6) в ряду нормальных алкилов не соблюдается и взаимодействие между атомами углерода, изолированными более чем одним атомом ($n > 1$) отсутствует. Это эквивалентно известному постоянству инкремента метиленовой группы в величины $\Delta H_{\text{F},298}^{\circ}$ или $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}$, начиная с перехода от пропана к бутану. По данным для нормальных алканов до октана включительно при $298,15^{\circ}\text{K}$ $\gamma_{\text{CH}_2} = 3,945$, $\gamma_{\text{RCH}_2} = 3,254 \pm 0,008$

и $A = -0,1760 \pm 0,0008$, если учитываются только взаимодействия при $n = 1$. При учете взаимодействий по формуле $A^n \gamma_{\text{CH}_3}^n$ получается $A = -0,1976 \pm 0,0110$. Сопоставление погрешностей обоих значений A явно указывает на несостоятельность второй оценки.

При 0°K $\gamma_{\text{CH}_3} = 3,934$, $\gamma_{\text{RCH}_2} = 3,114 \pm 0,041$
и $A = -0,2065 \pm 0,0070$ или $A = -0,2381 \pm 0,0234$,
соответственно сказанному выше.

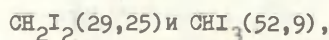
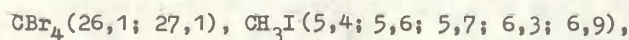
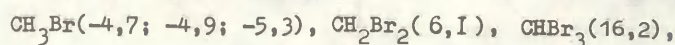
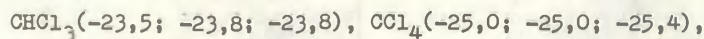
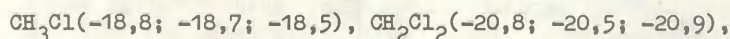
Из этих данных видно, что изменения значений γ_{R} и A при переходе от 298° к 0°K следует считать значимыми. Следовательно, уравнения (5) и (5,а) описывают данные для алкилов и алканов не совсем точно и величины γ для алкилов зависят, в принципе, от температуры. Другими словами, величины $\Delta H_{\text{F},298}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}$ не могут быть идеально описаны в рамках единого формального подхода. Однако, для большинства других классов соединений экспериментальные погрешности в величинах $\Delta H_{\text{F}}^{\circ}$ значительно больше, чем в случае простейших алканов. Поэтому введение необходимых дополнительных уточнений пока вряд ли имеет какое-либо практическое значение.

На деле нами было сохранено значение $\gamma_{\text{CH}_3} = 3,94$. В качестве оценки параметра A было выбрано значение $-0,200$. Из величин $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}$ для 2-метилпропана и 2,2-диметилпропана были оценены значения параметров $B = 0,020$ и

$C = -0,002$. Эти условные оценки использовались при дальнейших практических расчетах, однако они не могут претендовать на высокую степень достоверности (см. таблицу 4.).

В своем первоначальном виде вычислительная схема была плохо применима в случае наличия в молекуле атома углерода, связанного более чем с одним атомом галогена. В связи с этим, были снова рассмотрены закономерности, которым подчиняются соответствующие величины ΔH_O° . Для хлор-, бром- и иодзамещенных метана было найдено, что введение каждого следующего атома галогена в молекулу метана приводит к аддитивным изменениям в величинах ΔH_O° .

Используя взаимосогласующиеся экспериментальные оценки (из таблиц^{I9}) величин ΔH_O° (в ккал/моль) для



получаются следующие зависимости:

$$\Delta H_O^\circ(CH_{4-n}Cl_n) = -(16,5 \pm 0,3) - (2,22 \pm 0,10)n \quad (7,а)$$

$$n = 1, 2, 3 \text{ и } 4, \quad s = 0,4, \quad r = 0,9904$$

$$\Delta H_O^\circ(CH_{4-n}Br_n) = -(15,4 \pm 0,3) + (10,5 \pm 0,1)n \quad (7,б)$$

$$n = 1, 2, 3 \text{ и } 4, \quad s = 0,4, \quad r = 0,9996$$

$$\Delta H_O^\circ(CH_{4-n}I_n) = -(17,1 \pm 0,5) + (23,3 \pm 0,3)n \quad (7,в)$$

$$n = 1, 2 \text{ и } 3, \quad s = 0,7, \quad r = 0,9993.$$

Свободные члены этих зависимостей близки к значению

$$\Delta H_O^\circ(CH_4) = -15,9^{18}, 16.$$

Значения наклонов, представляющие аддитивные инкременты изменения ΔH_O° в результате замещения очередного атома водорода на атом галогена, далеко не равны величинам ΔH_O° для соответствующих галогенводородов (-22,0, -6,8 и 6,9 ккал/моль¹⁹, соответственно).

В рамках схемы Ψ -взаимодействия это означает, что между замещенным метилом и атомом галогена такое взаимодействие имеет место, однако Ψ -постоянная первого не зависит от числа заместителей - атомов галогена и равна таковой для метильной группы. Кроме того, между атомами галогена, связанными с одним и тем же атомом углерода, полностью отсутствует индукционное взаимодействие.

Поскольку постоянные А, В и С характеризуют интенсивности парных, тройных и четверных взаимодействий между заместителями, связанными с одним и тем же атомом углерода, то сказанное означает равенство нулю всех этих параметров в том случае, если все взаимодействующие заместители представляют собой атомы галогена.

Все это может быть коротко обобщено в виде следующего дополнительного, то есть, не вытекающего из основных уравнений формальной теории, постулата: между атомами галогена, связанными с одним и тем же sp^3 -атомом углерода, отсутствует любое (как Ψ -, так и индукционное) взаимодействие.

Для фторзамещенных метана аддитивность эффекта замены атома водорода на атом фтора не соблюдается. Кроме того, отсутствует надежная экспериментальная оценка величин

$\Delta H_{f,298}^\circ$ и ΔH_O° для CH_3F .

С учетом отмеченной аддитивности эффекта замены атома водорода на атом галогена в хлор-, бром- и иодзамещенных метанах, можно записать следующее соотношение:

$$\begin{aligned} A_X &= \Delta H_O^\circ(CH_{4-n}X_n) - \Delta H_O^\circ(CH_{4-n+1}X_{n-1}) = \\ &= \Delta H_O^\circ(HX) + \Psi_{CH_3} \Psi_X \end{aligned} \quad (8)$$

откуда

$$\varphi_X = (\Delta_X - \Delta_{H_0(NX)}) / \varphi_{CH_3}^2 \quad (9)$$

Полученные выше наклоны линейностей от n не представляются наиболее надежными оценками значений Δ_X , поскольку свободные члены все же значимо отличаются от величины $\Delta_{H_0(CH_4)}$.

Задаваясь целью использовать величины Δ_X ($X=Cl, Br$ и I) для экстраполятивной оценки значений Δ_F и φ_F , мы рассматривали возможную линейность величин Δ_X или φ_X от порядкового номера N галогена в последовательности F, Cl, Br и I . Наклоны зависимостей (7,а) - (7,б) линейны от N , однако, при этом экстраполированное значение $\Delta_F = -15,0$ ккал/моль. Эта величина не может быть каким-либо простым способом использована в целях интерпретации величин Δ_{H_0} для фторпроизводных метана.

Использовались вышеприведенные значения $\Delta_{H_0(NX)}$ и среднее от средних значений Δ_{Cl} , вычисленных для $CH_3Cl, CH_2Cl_2, CHCl_3$ и CCl_4 , среднее значение Δ_{Br} для CH_3Br, CH_2Br_2, CBr_3 и CBr_4 , игнорируя альтернативные значения Δ_{H_0} для CH_3Br и CBr_4 , равные $-5,3$ и $26,1$ ккал/моль, соответственно, и среднее значение Δ_I , полученное при условии учета для CH_3I только значений Δ_{H_0} , равных $6,3$ и $6,9$, и игнорируя значения $5,4, 5,6$ и $5,7$ ккал/моль. В результате такой процедуры получаются значения $\Delta_{Cl} = -2,4, \Delta_{Br} = 11,0$ и $\Delta_I = 22,6$ ккал/моль. Из этих величин следуют значения $\varphi_{Cl} = 4,98, \varphi_{Br} = 4,52$ и $\varphi_I = 4,02$, которые линейно зависят от N и дают при экстраполяции $\varphi_F = 5,45$. Согласно (8) это соответствует величине $\Delta_F = -43,3$ и $\Delta_{H_0(CH_3F)} = -59,2$ ккал/моль, принимая $\Delta_{H_F} = \Delta_{H_0(HF)} = -64,8$ ккал/моль¹⁹.

Полученные таким образом значения φ_X для F, Cl и Br согласуются, в пределах погрешностей, с оценками из таблицы I, полученными, с учетом точек для HF, HCl и HBr , в рамках использования уравнения (3) ($6,24 \pm 0,67, 4,92 \pm 0,28$ и $4,36 \pm 0,54$) для F, Cl и Br соответст-

венно). Однако последние значительно хуже применимы в целях описания величин ΔH°_0 полигалогензамещенных метана и других алканов. Поэтому мы считаем приведенный путь оценки величин χ_X достаточно оправданным.

Что касается вышеотмеченного дополнительного постулата об отсутствии любых видов взаимодействия между атомами галогена, связанными с одним и тем же атомом углерода, то в случае полифторзамещенных производных требуется введение еще одного дополнительного правила. Последнее гласит, что каждое попарное взаимодействие между двумя атомами фтора, связанными с одним и тем же атомом sp^3 углерода, обуславливает энергетический эффект $a_{F,F}^{1,3} = -5,5$ ккал/моль.

Любой путь построения эмпирически параметризуемых вычислительных схем находится в сильнейшей зависимости от степени достоверности тех экспериментальных данных, которые привлекаются в целях параметризации такой схемы. В случае термодимических данных, в том числе и для галогенпроизводных, проблема достоверности соответствующих базовых данных стоит особенно остро. Альтернативные значения ΔH°_f для одного и того же соединения нередко различаются весьма значительно. Это оставляет возможность отбирать в процессе параметризации те из этих альтернативных значений, которые лучше согласуются с параметризуемой моделью, как это было сделано выше при отборе величин ΔH°_0 для CH_3I . Если такой отбор осуществляется на фоне достаточно обширной статистики, то он вполне законен и может служить одним из критериев оценки степени достоверности экспериментальных данных. Однако, чем меньше объем базовой выборки данных, тем больший элемент произвола может быть здесь допущен.

В данном случае нельзя пройти мимо работы В.П. Колесова²⁰, в которой, на основе критического анализа новых источников, предложены уточненные величины экспериментальных значений $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ для определенной базовой группы галогензамещенных метана. В той же работе сделана попытка расчетной оценки величин $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ для остальных галогенза-

мещенных метана.

С точки зрения развитого выше подхода, особое значение имеют предлагаемые Колесовым величины $\Delta H_{F,298}^{\circ}$ и вычисленные исходя из них $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}$ для хлорзамещенных метана, CH_3Br и CH_3I . По сравнению со значениями, использованными нами выше, наиболее существенные различия имеются в случае CH_3Cl , CCl_4 и CH_2I . Из предлагаемых указанным автором значений $\Delta H_{F,298}^{\circ}$ ($-19,58 \pm 0,16$, $-22,76 \pm 0,08$, $-24,54 \pm 0,37$ и $-22,86 \pm 0,16$ ккал/моль для хлор-, ди-хлор-, трихлор- и тетрахлорметана, соответственно) никак не вытекает линейность типа (7,а) ни при 298° , ни при 0°K , поскольку зависимость ΔH_{F}° от n проходит через максимум. Далее, из предлагаемых Колесовым оценок для хлор-, бром- и иодметана, после пересчета к 0°K , согласно выражениям (8) и (9), получаются следующие оценки величин

Δ_{X} : $\Delta_{\text{Cl}} = -1,79$, $\Delta_{\text{Br}} = 8,86$, $\Delta_{\text{I}} = 21,2$ ккал/моль, откуда $\psi_{\text{Cl}} = 5,13$, $\psi_{\text{Br}} = 4,42$ и $\psi_{\text{I}} = 3,72$. Последние величины следуют точно линейности от значения N , приводя к оценке $\psi_{\text{F}} = 5,83$. Последняя цифра, кстати, ближе к величине $6,24 \pm 0,67$ из таблицы I, чем полученная выше оценка 5,45. Исходя из $\psi_{\text{F}} = 5,83$, для инкремента вицинального взаимодействия между двумя атомами фтора получается значение $a_{F,F}^{1,3} = -6,8$ ккал/моль.

Приведенная выше схема сводится к следующей простой формуле для вычисления величин $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}$ галогензамещенных метана:

$$\Delta H_{\text{O}}^{\circ} = \Delta H_{\text{O}}^{\circ}(\text{CH}_4) + \sum_i n_i \Delta_{\text{X}_i} + n_{F,F}^{1,3} a_{F,F}^{1,3} \quad (10)$$

где i - порядковый индекс галогена,

n_i - число атомов этого галогена в молекуле,

$n_{F,F}^{1,3}$ - число попарных вицинальных взаимодействий между атомами фтора.

Для $\Delta H_{F,298}^{\circ}$ можно записать аналогичную формулу. Принимая, что ψ_{X} не зависят от температуры, значения Δ_{X}

изменяется лишь постольку, поскольку значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ для HX отличаются от соответствующих $\Delta H_{f,298}^{\circ}$. Такие различия имеют место лишь для HBr и HI , поэтому при $298,15^{\circ}K$ $\Delta_{Br}^{298} = 9,11$ и $\Delta_I^{298} = 22,14$ ккал/моль. Если принять значения φ_X , вычисленные исходя из величин $\Delta H_{f,298}^{\circ}(CH_3X)$, пересчитанных по данным из упомянутой работы Колесова, получаются значения $\Delta_{Br}^{298} = 8,71$ и $\Delta_I^{298} = 20,96$ ккал/моль.

В работе Колесова приводятся критически отобранные экспериментальные значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ еще для следующих полигалогензамещенных метана: CH_2F_2 , CHF_3 , CF_4 , CCl_3Br , CF_3Cl , CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, CF_3Br и CF_3I . Данные для этих соединений не использовались в целях оценки величин инкрементов Δ_X или значений φ_X . Параметр $a_{F,F}^{1,3}$ оценен по данным для первых трех из перечисленных соединений. Значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ для 8 из этих соединений, за исключением CCl_3Br , описываются уравнением (10) со стандартными отклонениями, равными 1,70 и 2,72 ккал/моль, при использовании параметров, полученных без учета уточненных значений $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ для CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I , предложенных Колесовым, и основываясь на этих уточненных значениях, соответственно.

В таблицах¹⁹ собраны экспериментальные оценки значений $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ еще для ряда других смешанных полигалогензамещенных метана. Оставляя в стороне фторсодержащие соединения, для которых в большинстве случаев явно присутствуют систематические отклонения в сторону более отрицательных значений (на 5-8 ккал/моль), для оставшихся 15 соединений стандартные отклонения при оценке, согласно (10), для упомянутых двух параметризаций равны 1,89 и 2,39 ккал/моль, соответственно.

Таким образом, модификация параметризации с учетом приведенных в работе²⁰ данных для CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I ухудшает согласие между вычисленными и экспериментальными значениями. Поэтому нами использовалась параметризация, описанная выше первой, без учета уточнений из работы²⁰.

Следует отметить, что точности вычисленных оценок для $298,15$ и $0^{\circ}K$ в общем различны. Например, для CCl_4 при

298,15°K отклонения вычисленной величины от экспериментальной составляют от -1,3 до -4,5 ккал/моль, в зависимости от выбора экспериментальной оценки. Для 0°K соответствующие отклонения охватывают промежуток от -0,1 до -3,2 ккал/моль (последнее значение исходя из оценки экспериментального значения, приводимой Колесовым²⁰). В рамках используемой параметризации это является отражением различий в разностях $\Delta H_{F,298}^{\circ} - \Delta H_{O}^{\circ}$ для CH_4 (-1,9 ккал/моль) и CCl_4 (-0,5 ккал/моль), поскольку величина ΔH_{F}° для $HC1$ практически не зависит от температуры, а независимость от температуры χ_{C1} постулировалось заранее.

Что касается экспериментальных величин ΔH_{F}° для фторсодержащих галогензамещенных метана, не представленных в рассматриваемой работе Колесова, то, в случае наличия нескольких альтернативных значений возможность больших неточностей очевидна. Так для $CHCl_2F$ приведено¹⁹ два значения: -73,0 и -66,5 ккал/моль. Оценка по формуле (10) равна -65,3 ккал/моль. Значение -73 ккал/моль, скорее всего занижено, примерно, на те же, упомянутые выше, 7 ккал/моль. Для CH_2FC1 приведены¹⁹ экспериментальные оценки -63 и -64,5 ккал/моль, при расчетном, согласно формуле (10), значении -63,5 ккал/моль. В общем случае расчетная оценка по формуле (10), скорее всего, более надежна, чем упомянутые экспериментальные данные.

В работе²⁰ также осуществлена расчетная оценка значений $\Delta H_{F,298}^{\circ}$ для ряда полигалогенпроизводных метана, в том числе и для тех 15 не содержащих фтора соединений, для которых имеются экспериментальные оценки.¹⁹ Для последних стандартное отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет 7,8 ккал/моль. Это, по-видимому, свидетельствует о ненадежности сравнительного расчета в рамках коротких серий, использованного в работе²⁰.

В итоге можно сказать, что совокупность имеющихся экспериментальных данных подтверждает соблюдение для галогенсодержащих соединений вышеупомянутых дополнительных правил. Следует еще подчеркнуть, что соблюдение уравнения (10)

для полигалогензамещенных метана не означает, что учет эффектов замещения атомов водорода на атомы галогенов сводится во всех случаях к учету лишь аддитивных инкрементов Δ_X и $\alpha_{R,F}^{1,3}$. Отсутствует взаимодействие лишь между двумя вицинальными атомами галогена (за исключением вицинальных атомов фтора). В то же время атомы галогена взаимодействуют с другими вицинально расположенными группами. Так, например, значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ или ΔH_O° для (поли)галогензамещенных этана и других алканов не могут быть удовлетворительно описаны без явного учета φ , а также индукционного взаимодействия. Ниже будут приведены соответствующие примеры.

Целесообразно также некоторое уточнение величин φ_{NO_2} и $\Delta H_{NO_2}^\circ$. В координатах уравнения (3) обрабатывались значения $\Delta H_{f,298}^\circ$, пересчитанные к $0^\circ K$. При использовании значений φ_R , основанных на величинах ΔH_O° для алканов RCN_3 , получается результат:

$$\begin{aligned}\varphi_{NO_2} &= 7,42 \pm 0,61, \\ \Delta H_{NO_2}^\circ &= -27,29 \pm 1,85 \text{ ккал/моль.}\end{aligned}$$

Используя вычисленные по формуле (5) значения φ_R ($A = -0,200$, $B = 0,020$ и $C = -0,0020$, см. табл. I), получается

$$\begin{aligned}\varphi_{NO_2} &= 7,12 \pm 0,68, \\ \Delta H_{NO_2}^\circ &= -26,83 \pm 2,11 \text{ ккал/моль.}\end{aligned}$$

Более корректна обработка всех альтернативных оценок $\Delta H_{f,298}^\circ$ для семи нитроалканов. Из 23 таких независимых оценок в ходе обработки исключаются два значимо отклоняющихся альтернативных значения, после чего получается результат:

$$\begin{aligned}\varphi_{NO_2} &= 6,01 \pm 0,46, \quad \Delta H_{NO_2}^\circ(298^\circ K) = \\ &= -24,2 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}\end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{NO}_2}(0^\circ\text{K}) = -23,4 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Используя только усредненные значения $\Delta H_{\pm,298}^0$ для нитрометана, 2-нитропропана и 2-нитрометилпропана, при 0°K получается:

$$\gamma_{\text{NO}_2} = 6,1$$

$$\Delta H_{\text{NO}_2} = -22,7 \text{ ккал/моль.}$$

Уточнение значений γ_{NO_2} и ΔH_{NO_2} приводит к изменению оценок вклада γ - и, следовательно, также и индукционной составляющих в энтальпиях образования полинитросоединений. Последняя из этих составляющих является определяющей при оценке величины масштабного множителя $\alpha^{\text{ж}}$ для индукционного взаимодействия.

Кроме того, особую проблему представляет величина σ^* для нитрогруппы. Исходя из данных для шести реакционных серий, для величины $\sigma_{\text{NO}_2}^*$ получено существенно более высокое среднее значение, равное 4.48^{15} , по сравнению с прежней оценкой 3.55^{21} .

Индукционное влияние атомов галогена, опосредованное одним атомом углерода, неаддитивно^{21, 15, 90}. Исходя из имеющихся данных о значениях $\sigma^{\text{ж}}$ для моно- и полигалогензамещенных метилов⁹⁰, эти величины могут быть описаны следующим эмпирическим уравнением¹:

$$\sigma_{\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{C}}^* = 0,39 \sum_1 \sigma_{\text{X}_1}^* - 0,0275(\text{NHAL}-1) \sum_1 2^{(4-n_{\text{X}_1})},$$

где NHAL - число атомов галогена в качестве заместителей X_1 .

n_{X_1} - порядковый номер галогена в последовательности F, Cl, Br и I.

Исходя из приведенных выше исходных посылок и результатов нами была осуществлена статистическая обработка соответствующих данных.

Были обработаны имеющиеся данные о величинах ΔH_0° в газовой фазе для 24 полинитросоединений (3I независимая оценка величин ΔH_0°). Из значений ΔH_0° была выделена индукционная составляющая $\Delta H_{(\text{инд})}$ согласно формуле II:

$$\Delta H_{(\text{инд})} = \Delta H_0^\circ - \Delta H_{0(\text{выч})}^\circ \quad (\text{II})$$

$\Delta H_{0(\text{выч})}^\circ$ вычислялась по формуле (5,а) ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), используя приведенные значения А, В и С.

$\Delta H_{(\text{инд})}$ должна описываться уравнением II, I5:

$$\Delta H_{(\text{инд})} = \alpha^* \sum_{i < j} \sum_{z_C} z_C^{n_{ij}} \sigma_i^* \sigma_j^* \quad (\text{I2})$$

где α^* - постоянная, определяемая масштабом σ^* - констант,

n_{ij} - число атомов углерода между i -тым и j -тым заместителями,

z_C^* - трансмиссионный коэффициент, характеризующий индукционную проводимость атома углерода.

Обработка $\Delta H_{(\text{инд})}$ была осуществлена методом нелинейных наименьших квадратов (ННК). Для этого уравнение (I2) было приведено к следующему конкретному виду:

$$\Delta H_{(\text{инд})} = X_0 (A_0 X_I + A_1 X_I^2 + A_2 X_I^3 + A_3 X_I^4 + A_4 X_I^5), \quad (\text{I3})$$

где $X_0 = \alpha^* \sigma_{\text{NO}_2}^{*2} X_I - z_C^*$, а A_0, A_1, A_2, A_3 и A_4 - числа попарных взаимодействий нитрогрупп, изолированных I, 2, 3, 4 и 5 атомами углерода, соответственно. К сожалению, форма уравнения (I3) не позволяет вычислить значения α^* и $\sigma_{\text{NO}_2}^*$ по-отдельности.

Результаты описанной обработки величин $\Delta H_{(\text{инд})}$ сведены в табл. 2.

Представляет также интерес совместное вычисление оп-

ределенных комбинаций значений из числа $\alpha_{\text{ONO}_2}^*$, z_{C}^* , φ_{NO_2} , $\Delta\text{H}_{\text{NO}_2}$, А, В и С исходя из полной выборки данных для всех нитросоединений (как поли-, так и мононитрозамещенных). Для этого была запрограммирована подпрограмма-функция для программы НКК, вычисляющая значения ΔH_0° по уравнению:

$$\Delta\text{H}_0^{\circ} = \Delta\text{H}_0^{\circ}(\text{выч}) + \Delta\text{H}^{\circ}(\text{инд}), \quad (I4)$$

где $\Delta\text{H}_0^{\circ}(\text{выч})$ - та же величина, что и в уравнении (II), а $\Delta\text{H}^{\circ}(\text{инд})$ дается уравнением (I2).

В качестве искомых принимались

$$\alpha_{\text{ONO}_2}^*, z_{\text{C}}^*, \varphi_{\text{NO}_2}, \Delta\text{H}_{\text{NO}_2}, \text{А, В и С.}$$

При этом были поочередно закреплены значения А, В и С или φ_{NO_2} и $\Delta\text{H}_{\text{NO}_2}$. Результаты обработки, согласно уравнению (I4), 53 экспериментальных точек для 3I соединения приведены в табл. 3. Номера сопоставляемых в табл. 3 (а также в табл. 2) результатов имеют вид N.M. N обозначает порядковый номер варианта обработки, определяемый перечнем искомых и значениями заранее закрепленных коэффициентов, а также характером выборки коррелируемых величин. M обозначает порядковый номер промежуточного результата для задачи, характеризуемой данным значением N. Промежуточные результаты выдавались на печатающее устройство для каждого цикла обработки, следующего после очередного исключения значимо отклоняющихся точек, осуществленного после выполнения предыдущего итерационного цикла. Последнее значение M для каждого N соответствует окончательному результату, после которого в выборке не оставалось точек, подлежащих исключению в соответствии с критерием Стюдента.

Вариант 5, приведенный в конце табл. 3, аналогичен варианту I. Однако, вместо величин ΔH_0° использовались экспериментальные значения $\Delta\text{H}_{\text{I},298}^{\circ}$. Окончательные ре-

зультаты вариантов I и 5 дают очень близкие значения для искоемых $\alpha^* G_{NO_2}^*$, z_C^* и γ_{NO_2} , причем значение ϵ несколько меньше в случае использования величин $\Delta H_{f,298}^0$, что и следовало ожидать. Это является еще одним косвенным доказательством достаточной корректности пересчета величин $\Delta H_{f,298}^0$ к абсолютному нулю.

Как показывают результаты, приведенные в таблицах 2 и 3, данные для нитросоединений можно действительно описать пользуясь единым значением z_C^* , независимо от числа углеродных атомов, изолирующих взаимодействующие нитрогруппы. Численное значение z_C^* , в случае обработки величин ΔH_0^0 , колеблется в пределах 0,41 - 0,45.

Величина α^* , при данном значении произведения $\alpha^* G_{NO_2}^*$, целиком определяется принимаемым значением $G_{NO_2}^*$. Значение $\alpha^* G_{NO_2}^*$ незначительно зависит от числа учтенных точек. Наблюдается тенденция к увеличению этой величины при больших абсолютных значениях ΔH_{NO_2} (см. вариант 4 в табл. 3). Приравнивая $G_{NO_2}^* = 3.55$, для α^* получаются значения, близкие к величине 2.2, вычисленной в ¹⁵ и значению 2.05 из работы ¹². Интересно отметить, что исходя из значений $\gamma_{NO_2} = 6.1$, $\Delta H_{NO_2} = -22.7$ ккал/моль и величин ΔH_0^0 для ди-, три-, тетранитрометана и гексанитроэтана, для α^* получается также значение 2.2 ккал/моль (используя $G_{NO_2}^* = 3.55$).

Приравнивая же $G_{NO_2}^* = 4.48$, для α^* получаются значения между 1,2 и 1,3 ккал/моль (при заранее закрепленных значениях A, B и C).

Результаты для варианта обработки I. из таблицы 3 подтверждают необходимость уточнения значений γ_{NO_2} и ΔH_{NO_2} , по сравнению с ранее использованными ($\gamma_{NO_2} = 6,95$ и $\Delta H_{NO_2}(298^\circ) = -27,65$ ккал/моль).

Включение величин A, B и C в число искоемых приводит для A к значениям, близким к величине -0,200, полученной выше, исходя из данных для алканов. Параметр B исключается, как статистически незначимый, а для C получаются положительные значения.

Выбор между тремя альтернативными парами значений γ_{NO_2} и ΔH_{NO_2} (6,1 и -22,7, 6,01 и -23,4, 6,35 и -24,5) представляется весьма затруднительным. К счастью, речь идет о близких величинах.

Неопределенным остается вопрос о значении $G_{\text{NO}_2}^{\#}$. В целях решения этой проблемы и уточнения значения α^{*2} методом НКК были обработаны все доступные данные для полифункциональных производных алканов, в соответствии с уравнением:

$$\Delta H_{(\text{инд})} = X_0(A_0 + A_1X_1 + A_2X_1^2 + A_3X_1^3 + A_4X_1^4 + A_5X_1^5) \quad (15)$$

где $X_0 - \alpha^{*k}$, $X_1 - z_C^{*k}$, A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 и A_5 - суммы типа $\sum_{i < j} G_i^{\#} G_j^{\#}$, при 0, 1, 2, 3, 4, и 5 изолирующих атомах углерода, расположенных между ними, соответственно.

Результаты обработки приведены в табл. 4. Всего было обработано 150 значений $\Delta H_{(\text{инд})}$ для 116 соединений. Индукционная составляющая $\Delta H_{(\text{инд})}$ выделялась из ΔH_0° вышеописанным способом, учитывая уточненные для 0°K значения A, B, C и γ_x и ΔH_x для галогенов. Используемые значения $\Delta H_{\text{I},298}^{\#}$, ΔH_0° , $\Delta H_{(\text{инд})}$ с ссылками на литературу для $\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}$ приведены в табл. 5. Величины $G^{\#}$ соответствуют рекомендованным значениям из таблиц⁹⁰.

Для нитрогруппы использовались две пары значений γ_{NO_2} и ΔH_{NO_2} , дающие близкие результаты (сравни, например, варианты 3 и 9 из табл. 4). Сравнение результатов для двух значений $G_{\text{NO}_2}^{\#}$ говорит явно в пользу нового значения $G_{\text{NO}_2}^{\#} = 4,48$. При равном числе учитываемых точек величина s для $G_{\text{NO}_2}^{\#} = 3,55$ на 0,4 - 0,9 ккал/моль превышает величину s для $G_{\text{NO}_2}^{\#} = 4,48$. Кроме того, при $G_{\text{NO}_2}^{\#} = 3,55$ получается завышенное значение для $z_C^{\#}$ (0,55 - 0,47, варианты 1 и 8) по сравнению с результатами в табл. 2, 3 и другими вариантами табл. 4. Значению $z_C^{\#} = 0,49$ при обработке данных для выборки соединений, не содержащих нитрогруппы (вариант 7.1), не следует придавать особого

значения, поскольку после исключения четырех наиболее отклоняющихся точек величина $z_C^* = 0.40$ (вариант 7.2). Конечно, результаты табл. 4 оставляют желать лучшего для среднеквадратичного отклонения ε . Трудно сказать, является ли это следствием неточности экспериментальных данных или признаком недостаточной адекватности используемой модели*).

Отдавая предпочтение значению $G_{NO_2}^* = 4,48$, для величины α^* во всех случаях (нитросоединения, вся выборка полифункциональных производных и выборка последних за исключением нитросоединений) получается более низкое значение, по сравнению с приведенными в работах^{11, 15, 22}, вычисленными из энтальпий образования полифункциональных алканов при $G_{NO_2}^* = 3.55^{11}$ и из значений ξ^* для разных реакционных серий²².

Все основные вычисления осуществлялись на малой универсальной ЭВМ "Наири-2" по программам на языке машинных команд, составленными и отлаженными авторами настоящей работы.

Как видно из обсужденных выше результатов обработки данных, решение проблемы о наиболее достоверных значениях параметров α^* , z_C^* , ρ_{NO_2} и ΔH_{NO_2} не может быть осуществлено абсолютно однозначно, поскольку использованная нами программа НК не позволяет для существующей выборки данных вполне однозначно решить проблему полной параметризации уравнения типа (I4), принимая в качестве искомым одновременно все указанные выше 7 параметра. Величина α^* зависит от того, закреплены ли значения A, B и C, а также z_C^* при определенных, условно стандартных значениях или

*) Особые дополнительные правила были нами введены пока только для атомов галогенов. Логичным было бы попытаться распространить эти правила на другие функциональные группы (ОН, ОСН₃, NH₂, NR₂ и т.д.), напоминающие галогены наличием более электроотрицательного, чем sp³ углерод, первого атома, обладающего неподеленными электронными парами. Испытание такой обобщенной дополнительной гипотезы представляется нам самостоятельной задачей и выходит за рамки настоящего сообщения.

чет. Исходя из заранее закрепленных значений A , B и C , $\sigma_{\text{NO}_2}^{\#} = 4,48$, $\gamma_{\text{NO}_2} = 6,1$ и $\Delta H_{\text{NO}_2} = -22,7$ ккал/моль, получается $\alpha^{\#} = 1,19 \pm 0,07$ ккал/моль и $z_{\text{C}}^{\#} = 0,43 \pm 0,02$ (вариант 3.4 из таблицы 4). Если же условно закрепить значение $z_{\text{C}}^{\#} = 0,39$, получается значение $\alpha^{\#} = 1,35 \pm 0,02$ ккал/моль (вариант 4.3 из таблицы 4). Условно рекомендуемые сочетания значений параметров вычислительной схемы, уточненные, исходя из полученных в этой работе результатов, приведены в таблице 6.

Рассмотрим теперь несколько примеров использования вычислительной схемы с учетом дополнительных правил, касающихся особенностей взаимодействия между атомами галогена, связанными с одним и тем же атомом углерода. Чтобы при сопоставлении вычисленных и экспериментальных данных не сказывались неточности, связанные с пересчетом данных к абсолютному нулю, осуществим вычисления для $\Delta H_{f,298}^{\circ}$. Учитывая, что для HF и HCl значения ΔH_0° и $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ не различаются и принимая для $298,15^{\circ}\text{K}$ те же значения γ для галогенов, которые использовались при 0°K , единственное различие сводится к использованию для метана величины $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -17,8$ вместо $\Delta H_0^{\circ} = -15,9$ ккал/моль.

1,2-дихлорэтан.

Хотя последовательность фрагментирования не влияет на конечный результат, удобно начать фрагментацию этой молекулы, рассматривая ее как сочетание двух групп CH_2Cl :

$$\Delta H_{f(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})}^{\circ} = 2\Delta H(\text{CH}_2\text{Cl}) + \gamma_{\text{CH}_2\text{Cl}}^2 + \alpha^{\#} \sigma_{\text{CH}_2\text{Cl}}^2$$

Далее можно записать:

$$\gamma_{\text{CH}_2\text{Cl}} = \gamma_{\text{CH}_3} + A \gamma_{\text{Cl}} = 3,94 - 0,200 \cdot 4,98 = 2,94$$

$$\begin{aligned} 2\Delta H(\text{CH}_2\text{Cl}) &= 2\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{Cl})}^{\circ} = 2\Delta H_{f(\text{CH}_4)}^{\circ} + 2\Delta_{\text{Cl}} = \\ &= 2 \cdot (-17,8) + 2 \cdot (-2,4) = -40,4 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Учитывая, что $\overline{G}_{\text{CH}_2\text{Cl}}^{\#} = 1,04$, получим:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}) &= -40,4 + 2,94^2 + 1,35 \cdot 1,04^2 = \\ &= -30,3 \text{ ккал/моль.}\end{aligned}$$

Экспериментальные значения равны $-31,2^{49}$ и $-30,3^{19}$ ккал/моль.

Гексахлорэтан.

$$\begin{aligned}\Delta H_f^{\circ}(\text{CCl}_3\text{CCl}_3) &= 2\Delta H_f^{\circ}(\text{CCl}_3) + \overline{G}_{\text{CCl}_3}^2 + \alpha^{\#} \overline{G}_{\text{CCl}_3}^{\#2}, \\ \overline{G}_{\text{CCl}_3} &= \overline{G}_{\text{CH}_4} + 3A\overline{G}_{\text{Cl}} + 3B\overline{G}_{\text{Cl}}^2 + C\overline{G}_{\text{Cl}}^3 = \\ &= 3,94 - 3 \cdot 0,200 \cdot 4,98 + 3 \cdot 0,020 \cdot 4,98^2 - \\ &\quad - 0,002 \cdot 4,98^3 = 2,20\end{aligned}$$

$$\overline{G}_{\text{CCl}_3}^{\#} = 2,60$$

$$\begin{aligned}\Delta H_f^{\circ}(\text{CCl}_3\text{CCl}_3) &= 2 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4) + 6 \Delta_{\text{Cl}} + \overline{G}_{\text{CCl}_3}^2 + \\ &\quad + \alpha^{\#} \overline{G}_{\text{CCl}_3}^{\#2} = \\ &= 2 \cdot (-17,8) + 6 \cdot (-2,4) + 2,20^2 + 1,35 \cdot 2,60^2 = \\ &= -36,0 \text{ ккал/моль.}\end{aligned}$$

Экспериментальные значения равны $-36,0^{50}$, $-35,3^{52}$ и $-33,0^{51}$ ккал/моль.

1,1,1-трифторэтан.

$$\begin{aligned}\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_3\text{CF}_3) &= 2\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4) + 3\Delta_{\text{F}} + 3a_{\text{F},\text{F}}^{1,3} + \overline{G}_{\text{CH}_3} \overline{G}_{\text{CF}_3} \\ \overline{G}_{\text{CF}_3} &= \overline{G}_{\text{CH}_3} + 3A\overline{G}_{\text{F}} + 3B\overline{G}_{\text{F}}^2 + C\overline{G}_{\text{F}}^3 = \\ &= 3,94 - 3 \cdot 0,200 \cdot 5,45 + 3 \cdot 0,020 \cdot 5,45^2 - 0,002 \cdot 5,45^3 = \\ &= 2,14\end{aligned}$$

$$\sigma_{CF_3}^* = 2,50$$

$$\Delta H_f^{\circ}(CH_3CF_3) = 2 \cdot (-17,8) + 3 \cdot (-43,3) + 3 \cdot (-5,5) + \\ + 3,94 \cdot 2,14 = -173,6 \text{ ккал/моль.}$$

Экспериментальные значения равны $-174,1^{19}$ и $-175,6^{30,36}$ ккал/моль.

Из этих примеров видно, что просто аддитивные оценки величин ΔH_f° оказываются заведомо менее точными. С использованием в качестве аддитивных инкрементов величин Δ_{Cl} , Δ_F и $a_{F,F}^{1,3}$ для рассмотренных трех галогенпроизводных получаются значения ΔH_f° , $_{298}$, равные $-24,8$, $-34,4$ и $-166,5$ ккал/моль, соответственно.

Таблица I

Значения корреляционных параметров уравнения (3) для различных функциональных групп X.

Варианты:

I, Ia - с учетом экспериментальной точки для соответствующего гидрида.

II, IIa - без учета экспериментальной точки для гидрида.

I, II - использовались значения ψ_R вычисленные исходя из величин ΔH_0^D для алканов.

Ia, IIa - использовались значения ψ_R вычисленные согласно уравнению (5) ($A = -0,200$, $B = 0,020$ и $C = -0,002$).

n - число точек (строк).

r - коэффициент корреляции.

s - стандартное отклонение.

Размерность ΔH_X и s - ккал/моль.

X	Вариант	ΔH_X	ψ_X	n	r	s
I	2	3	4	5	6	7
NH ₂	I	-9,48±0,30	5,97±0,10	20	0,9976	0,36
	II	-9,73±0,54	6,05±0,17	19	0,9932	0,37
	Ia	-9,37±0,68	5,81±0,21	21	0,9873	0,82
	IIa	-9,36±1,26	5,81±0,39	20	0,9621	0,84
OH	I	-58,06±0,64	7,06±0,21	29	0,9884	0,75
	II	-62,55±0,66	8,43±0,21	24	0,9932	0,37
	Ia	-57,59±0,95	6,64±0,30	30	0,9727	1,13
	IIa	-58,74±1,75	6,99±0,54	29	0,9269	1,14
SH	I	-19,52±0,07	4,22±0,03	13	0,9998	0,08
	II	-19,33±0,46	4,19±0,16	15	0,9911	0,24
	Ia	-19,09±0,47	3,98±0,16	16	0,9889	0,55
	IIa	-16,00±0,48	2,91±0,16	13	0,9833	0,23
CH=CH ₂	I	13,87±0,59	2,39±0,20	14	0,9614	0,64
	II	10,15±1,07	3,58±0,35	13	0,9225	0,44
	Ia	13,96±0,63	2,27±0,20	14	0,9551	0,68
	IIa	11,01±1,36	3,18±0,42	13	0,9143	0,58

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7
CN	I	29,49±1,70	0,50±0,6I	I0	0,282I	1,88
	II	2I,39±2,60	3,20±0,88	9	0,8I03	I,22
	Ia	29,40±I,68	0,53±0,58	I0	0,3049	I,87
	IIa	I9,90±3,50	3,76±I,I4	I0	0,7596	I,75
F	I	-63,05±2,06	6,24±0,67	II	0,9520	2,34
	II	-56,95±3,93	4,38±I,22	I0	0,7866	2,II
	Ia	-63,40±I,82	6,25±0,58	II	0,9634	2,05
	IIa	-58,2I±3,63	4,70±I,I0	I0	0,8327	I,87
Cl	I	-22,60±0,82	4,92±0,28	I7	0,9760	0,9I
	II	-25,25±I,80	5,80±0,6I	I6	0,93I4	0,86
	Ia	-22,32±0,74	4,72±0,25	I7	0,9793	0,84
	IIa	-23,46±I,60	5,09±0,53	I6	0,9328	0,85
Br	I	-8,34±I,59	4,36±0,54	I4	0,9I78	I,74
	II	-I3,00±I,58	6,05±0,5I	II	0,9689	0,64
	Ia	-8,20±I,59	4,I7±0,53	I4	0,9I57	I,76
	IIa	-I4,88±2,39	6,39±0,77	I2	0,9346	I,I4
NO ₂	II	-27,20±I,85	7,42±0,6I	7	0,9836	0,75
	IIa	-26,83±2,II	7,I2±0,68	7	0,9780	0,87
C ₆ H ₅	I	23,79±0,77	2,07±0,27	9	0,9460	0,83
	II	22,52±2,I5	2,48±0,70	8	0,82I0	0,87
	Ia	23,94±0,9I	I,97±0,3I	9	0,9232	0,99
	IIa	23,6I±2,58	2,07±0,83	8	0,7I55	I,06

Таблица 2

Результаты обработки данных в координатах уравнения (13).

n - число экспериментальных точек.

s - стандартное отклонение.

Размерность ΔH_{NO_2} , X_0 , s , $\rho^{\#}$ - ккал/моль.

№	Параметры NO_2	$X_0 = \rho^{\#} NO_2$	$X_I = zC$	n	s	$\rho^{\#}$	
						$C_{NO_2} = 3,55$	$C_{NO_2} = 4,48$
1.1	$\rho_{NO_2} = 6,1$; $24,18 \pm 2,03$ $\Delta H_{NO_2} = -22,7$		$0,436 \pm 0,027$	$3I^a$	$2,53$	$1,92$	$1,20$
1.2		$24,52 \pm 1,71$	$0,426 \pm 0,023$	29^b	$2,00$	$1,95$	$1,22$
2.1	$\rho_{NO_2} = 6,01$; $25,91 \pm 2,32$ $\Delta H_{NO_2} = -23,4$		$0,434 \pm 0,029$	$3I^a$	$2,87$	$2,06$	$1,29$
2.2		$26,09 \pm 1,65$	$0,434 \pm 0,021$	29^b	$2,07$	$2,07$	$1,30$
2.3		$25,47 \pm 1,32$	$0,446 \pm 0,017$	28^r	$1,69$	$2,02$	$1,27$

^a Учитывая дополнительную точку, совпадающую с началом координат, по определению.

^b Из-за значимых (уровень достоверности 0,95) отклонений исключены альтернативные точки для $C_2(NO_2)_6$ и $(CH_3)_2C(NO_2)_2$. По той же причине исключены альтернативная точка для $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ и точка для $(NO_2)_3C(CH_2)_3NO_2$.

^r Исключена еще одна альтернативная точка для $C_2(NO_2)_6$.

Таблица 3

Результаты обработки энтропий образования нитросоединений ΔH_0^0 и $\Delta H_{f,298}^0$ по уравнению (14)

Обозначение (0,0) использовано для искоемых коэффициентов, оказавшихся статистически незначимыми, исходя из промежуточных результатов обработки данных. Значения других иско-
мых получены в результате обработки данных без учета шкалы аргументов, соответствующей статистически незначимому коэффициенту.

Подчеркнуты заранее закреплённые значения параметров, не входящих в число искоемых для данного варианта.

Варианты 1, —4, соответствуют результатам обработки величин ΔH_0^0 , вариант 5. —
величин $\Delta H_{f,298}^0$.

n — число экспериментальных точек

s — стандартное отклонение

Размерность α^{NO_2} , α^{NO} , ΔH_{NO_2} и s — ккал/моль.

№ пп	α^{NO_2}		α^{NO}	φ_{NO_2}	ΔH_{NO_2}	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	α^{NO_2}	α^{NO_2}															
1.1	25	3,2	0	2,01	1,26	0,44	0,02	5,7	0,5	-22,4	4,1	4	-0,20	0,080	-0,002	53	1,97
1.2	26	1,1	5	2,07	1,30	0,45	0,02	6,4	0,4	-24,6	1,2	2	-0,20	0,080	-0,002	48	1,36
2.1	26	2,2	4	2,08	1,31	0,42	0,03	6,1	22,7	-0,18	0,02	0,001	0,010	0,007	0,005	53	2,14
2.2	24	7,1	4	1,96	1,23	0,43	0,02	6,1	-22,7	-0,17	0,01	(0,0)	0,009	0,001	0,001	44	1,28

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3.1	27,8±2,2	2,20	1,38	0,41±0,02	5,01	-23,4	-0,17±0,01	0,005±0,009	0,004±0,005	53	1,88
3.2	28,8±1,3	2,27	1,43	0,42±0,02	5,01	-23,4	-0,17±0,01	(0,0)	0,006±0,001	48	1,30
4.1	28,8±2,3	2,29	1,44	0,41±0,02	5,35	-24,6	-0,17±0,01	0,008±0,008	0,003±0,004	53	1,88
4.2	30,3±1,4	2,40	1,51	0,42±0,02	5,35	-24,6	-0,17±0,005	(0,0)	0,005±0,001	48	1,31
5.1	22,8±1,7	1,81	1,14	0,46±0,02	5,3±0,5	-21,8±1,4	-0,200	0,020	-0,002	53	1,86
5.2	23,9±1,2	1,89	1,19	0,47±0,01	6,0±0,3	-24,3±1,0	-0,200	0,020	-0,002	48	1,18
5.3	26,8±1,1	2,06	1,29	0,45±0,01	6,4±0,3	-25,5±0,9	-0,200	0,020	-0,002	44	0,92

Таблица 4

Результаты обработки индукционной составляющей $\Delta H_{\text{инд}}$ полифункциональных производных алканов по уравнению (15).

n - число точек.

s - стандартное отклонение.

Размерность $\alpha^{\#}$ и s - ккал/моль.

Варианты	φ_{NO_2}	ΔH_{NO_2} , ккал/моль
1.-7.	6,10	-22,7
8.-9.	6,01	-23,4

№№ III	$G_{\text{NO}_2}^{\#}$	$X_0 = \alpha^{\#}$	$X_1 = z_C^{\#}$	n	s
1	2	3	4	5	6
I.1	3,55	1,34±0,14	0,53±0,04	150	6,71
I.2	3,55	1,52±0,11	0,50±0,03	134	4,34
I.3	3,55	1,65±0,11	0,47±0,02	123	3,73
2.1	3,55	1,93±0,05	0,39	150	7,05
2.2	3,55	2,06±0,04	0,39	134	4,53
2.3	3,55	2,09±0,03	0,39	122	3,82
3.1	4,48	1,22±0,13	0,42±0,03	150	5,82
3.2	4,48	1,29±0,09	0,41±0,02	133	3,83
3.3	4,48	1,23±0,08	0,43±0,02	122	3,22
3.4	4,48	1,19±0,07	0,43±0,02	114	2,85
4.1	4,48	1,34±0,03	0,39	150	5,82
4.2	4,48	1,38±0,02	0,39	133	3,82
4.3	4,48	1,35±0,02	0,39	112	2,79
5.1	3,55	1,83±0,33	0,42±0,06	44 ^a	7,31
5.2	3,55	1,91±0,15	0,42±0,03	39 ^a	3,25
5.3	3,55	1,81±0,11	0,45±0,02	34 ^a	2,30
6.1	4,48	1,36±0,17	0,39±0,04	44 ^a	4,97
6.2	4,48	1,40±0,12	0,38±0,03	39 ^a	3,01
6.3	4,48	1,25±0,07	0,42±0,02	35 ^a	2,02
7.1	-	1,09±0,20	0,49±0,11	106 ^b	6,15
7.2	-	1,39±0,18	0,40±0,07	102 ^b	5,01
7.3	-	1,37±0,15	0,41±0,06	95 ^b	4,28
8.1	3,55	1,32±0,14	0,55±0,04	150	7,11

Продолжение таблицы 4

I	2	3	4	5	6
8.2	3,55	1,51±0,10	0,53±0,03	I34	4,58
8.3	3,55	1,60±0,10	0,51±0,02	I24	3,97
9.1	4,48	1,21±0,13	0,44±0,04	I50	6,03
9.2	4,48	1,27±0,08	0,44±0,02	I26	3,54
9.3	4,48	1,17±0,06	0,47±0,02	I44	2,97

^aДля выборки соединений, состоящей только из нитропроизводных.

^bДля выборки соединений, не включающей нитропроизводных.

Таблица 5

Энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, ΔH_{O}° , суммы аддитивных групповых инкрементов и вкладов φ -взаимодействий $\Delta H_{(выч)}$ и индукционные составляющие $\Delta H_{(инд)}$ для полифункциональных производных алканов. Размерность - ккал/моль.

№ III	Соединение	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	ΔH_{O}°	$\Delta H_{(выч)}$	$\Delta H_{(инд)}$	Литера- тура
1	2	3	4	5	6	7
0.	-	0	0	0	0	-
I.	$CH_2(NO_2)_2$	-14,3	-10,3	-20,7	10,4	II
2.	$CH(NO_2)_3$	-0,2	4,8	-29,8	34,6	23
3.	"-	-3,2	1,8	-29,8	31,6	24
4.	$C(NO_2)_4$	18,5	24,4	-40,2	64,7	II
5.	$CH_3CH(NO_2)_2$	-24,4	-18,8	-27,8	9,0	25
6.	"-	-24,6	-19,0	-27,8	8,8	26
7.	$O_2NCH_2CH_2NO_2$	-22,9	-17,6	-21,7	4,1	II
8.	$CH_3C(NO_2)_3$	-12,6	-6,1	-37,8	31,7	25
9.	"-	-11,6	-5,1	-37,8	32,7	26
10.	$C_2(NO_2)_6$	36,9	45,6	-55,5	101,5	25
11.	"-	45,5	54,6	-55,5	110,1	27,25
12.	$C_2H_5CH(NO_2)_2$	-28,6	-21,7	-29,9	8,3	25
13.	"-	-26,8	-19,9	-29,9	10,1	25
14.	$O_2N(CH_2)_3NO_2$	-31,6	-25,1	-25,1	0,0	II
15.	$(CH_3)_2C(NO_2)_2$	-31,0	-24,0	-35,5	11,5	25
16.	"-	-25,9	-18,9	-35,5	16,6	28

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
17.	$C_2H_5C(NO)_3$	-18,4	-10,6	-39,7	29,2	II
18.	$CH_3C(NO_2)_2C(NO_2)_3$	8,1	17,8	-53,4	71,2	II
19.	$C_3H_7CH(NO_2)_2$	-34,1	-25,9	-33,0	7,1	II
20.	$O_2N(CH_2)_4NO_2$	-38,7	-30,9	-28,0	-2,9	II
21.	$O_2N(CH_2)_3C(NO_2)_3$	-24,9	-14,9	-45,5	-30,7	II
22.	$O_2NCH_2CH(CH_3)C(NO_2)_3$	-20,0	-9,6	-46,4	36,8	II
23.	$(O_2N)_2CHCH_2C(NO_2)_2CH_3$	-28,7	-18,3	-48,3	30,0	II
24.	$CH_3C(NO_2)_2C(NO_2)_2CH_3$	-20,2	-9,9	-51,2	41,3	II
25.	$C_4H_9CH(NO_2)_2$	-38,2	-28,6	-37,0	8,4	II
26.	$C_4H_9C(NO_2)_3$	-29,0	-17,7	-46,8	29,1	II
27.	$[(O_2N)_3CCH_2]_2CHNO_2$	-9,2	4,8	-71,9	76,7	II
28.	$(CH_3)_2(NO_2)_2C-$ $-C(NO_2)_2C_2H_5-$	-47,1	-34,9	-51,5	16,6	II
29.	$(CH_3)_2(NO_2)_2C-$ $-C(NO_2)(CH_3)_2-$	-53,2	-41,7	-47,5	5,9	25
30.	$CH_3C(NO_2)_2CH_2-$ $-C(CH_3)_2C(NO_2)_3$	-41,9	-25,1	-70,8	45,7	II
31.	$C_6H_5CH_2NO_2$	6,7	12,9	15,0	-2,1	II
32.	$C(NO_2)_3F$	-44,3	-39,3	-93,0	53,8	29,30
33.	"	-43,8	-38,8	-93,0	54,3	24
34.	$C(NO_2)_3Cl$	5,3	10,3	-50,4	60,7	24
35.	$C(NO_2)_3Br$	14,6	21,4	-35,3	56,7	II
36.	$CF_2(NO_2)_2$	-96,4	-92,5	-131,8	39,3	3I
37.	$CF(C_6H_5)(NO_2)_2$	-44,2	-37,6	-52,7	15,2	II
38.	$CH(NO_2)_2C_6H_5$	8,3	15,4	7,3	8,1	II
39.	$(O_2N)_3CCH_2C_6H_5$	15,7	25,0	-5,7	30,7	II
40.	$CF_2NO_2CF_2NO_2$	-194,1	-189,8	-229,6	39,8	3I
41.	$CF_2NO_2CF(NO_2)_2$	-143,7	-138,2	-189,1	50,9	3I
42.	$CF(NO_2)_2CF(NO_2)_2$	-84,2	-77,5	-148,6	71,1	3I
43.	$CF(NO_2)_2C(NO_2)_3$	-20,6	-12,7	-102,1	89,4	3I
44.	C_2F_6	-322,0	-320,0	-323,0	3,0	32,30
45.	"	-308,0	-306,0	-323,0	17,0	33,30
46.	CH_2FCHF_2	-159,1	-156,3	-161,0	4,8	34,30
47.	$CF_3CH=CH_2$	-144,5	-141,6	-145,8	4,2	35,36, 30

Продолжение таблицы 5

I	2	3	4	5	6	7
48. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$		-331,5	-328,2	-327,7	-0,5	37,36, 30
49. $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}_2$		-120,1	-118,7	-129,4	10,6	38,30
50. $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CFCl}_2$		-165,8	-164,7	-170,3	5,7	38,30
51. --		-183,2	-182,1	-170,3	-11,7	39,30
52. $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CF}_2\text{Cl}$		-212,4	-210,9	-217,3	6,4	40,30
53. --		-216,4	-214,9	-217,3	2,4	33,30
54. --		-227,8	-226,3	-217,3	-9,0	39,30
55. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		-184,0	-180,1	-179,3	-0,9	36
56. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$		-189,7	-186,4	-183,5	-2,9	36
57. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$		-189,8	-187,1	-186,8	-0,3	36
58. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$		-271,9	-268,8	-274,8	6,0	41
59. --		-271,4	-268,3	-274,8	6,5	42
60. $\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$		-159,1	-156,4	-167,1	10,7	43
61. $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}$		-100,3	-96,4	-103,5	7,1	17,30
62. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$		-210,2	-206,8	-210,0	3,2	37
63. --		-213,6	-210,2	-210,0	-0,2	17
64. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		-217,8	-213,1	-213,9	0,8	30,36
65. $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$		-251,3	-247,1	-257,4	10,3	44,36
66. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$		-309,0	-305,4	-313,2	7,8	45,36
67. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$		-410,4	-406,2	-416,5	10,2	45,30
68. $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}$		-492,0	-485,7	-509,8	24,2	46
69. CF_3COOH		-244,2	-241,8	-255,1	13,3	47
70. --		-244,7	-242,3	-255,1	12,8	17
71. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$		-170,1	-166,0	-160,0	-6,0	48,30
72. --		-171,2	-167,1	-160,0	-7,1	17
73. $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$		-141,9	-137,4	-136,1	-1,2	30,36
74. $\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$		-31,2	-28,5	-27,9	-0,7	49
75. --		-30,3	-27,6	-27,9	0,2	19
76. $\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CHCl}_2$		-45,0	-42,4	-31,8	-10,6	50
77. $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$		-33,0	-31,0	-35,5	4,5	50
78. --		-36,5	-34,5	-35,5	1,0	51
79. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$		-35,4	-34,1	-38,5	4,4	50
80. --		-34,0	-32,7	-38,5	5,8	51

Продолжение таблицы 5

I	2	3	4	5	6	7
81. C_2Cl_6		-36,0	-35,4	-41,4	6,0	50
82. -"		-35,3	-34,7	-41,4	6,7	52
83. -"		-33,8	-33,2	-44,4	8,2	51
84. $C1(CH_2)_3C1$		-38,6	-34,7	-31,0	-3,7	53,54
85. $CH_2C1CHC1CH_3$		-40,0	-36,1	-34,5	-1,6	53
86. -"		-39,6	-35,7	-34,5	-1,2	55
87. $CH_2C1CHC1CH_2C1$		-44,4	-41,0	-39,2	-1,7	56
88. $CCl_3CH_2CH_2C1$		-38,7	-35,4	-38,4	3,0	36
89. $CH_2=CHCH_2C1$		-0,2	2,9	2,7	0,2	57
90. $CH_3OCH_2CH_2C1$		-65,2	-61,2	-52,4	-8,8	11
91. $C1CH_2CH_2OH$		-64,0	-60,2	-62,3	2,2	11
92. $CH_2C1COOH$		-105,1	-102,3	-106,2	4,0	17
93. -"		-105,6	-102,8	-106,2	3,5	51,17
94. $CHCl_2COOH$		-104,6	-101,8	-110,7	8,9	17
95. CCl_3COOH		-106,5	-104,3	-114,2	9,9	51,17
96. -"		-104,8	-102,6	-114,2	11,6	17
97. CH_2BrCH_2Br		-9,3	-3,1	-0,6	-2,5	58
98. -"		-10,2	-4,0	-0,6	-3,4	53
99. $CHBr_2CHBr_2$		-9,6	-0,7	18,7	-19,4	17
100. $CH_3CHBrCH_2Br$		-24,6	-17,1	-6,9	-10,2	53
101. -"		-17,4	-9,9	-6,9	-3,0	59
102. $C_2H_5CHBrCH_2Br$		-24,5	-15,7	-9,2	-6,5	51
103. -"		-24,4	-15,6	-9,2	-6,4	60
104. $C_6H_5CH_2Br$		15,1	21,9	25,6	-3,8	61
105. -"		18,8	25,6	25,6	-0,1	53
106. -"		20,0	26,8	25,6	1,1	62
107. -"		16,5	23,3	25,6	-2,4	63,53
108. $CH_2=CHCH_2Br$		11,8	16,6	16,4	0,2	59
109. CH_2ICH_2I		15,9	19,3	23,3	-4,0	64
110. CH_3CHICH_2I		8,6	13,3	17,3	-4,0	65,64
111. $I(CH_2)_3I$		10,6	15,3	20,3	-5,0	64
112. $C_6H_5CH_2I$		23,9	29,2	37,6	-8,4	61
113. -"		30,4	35,7	37,6	-1,9	66,67
114. $CH_2=CHCH_2I$		22,9	26,3	28,4	-2,1	68

1	2	3	4	5	6	7
115.	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	-93,7	-87,9	-100,2	12,3	69
116.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	-100,7	-94,9	-104,3	9,4	69
117.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-103,0	-95,9	-106,7	10,8	69
118.	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-92,8	-88,3	-96,7	8,4	70
119.	" "	-95,1	-90,6	-96,7	6,1	71
120.	" "	-92,5	-88,0	-96,7	8,7	72,69
121.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-104,0	-98,2	-86,7	-11,5	11
122.	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-53,6	-48,3	-46,6	-1,7	11
123.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	-31,6	-27,5	-32,0	4,4	73
124.	" "	-29,6	-25,5	-32,0	6,4	74
125.	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	10,1	13,5	5,2	8,3	11
126.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	-22,4	-16,6	-22,6	5,9	11
127.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-25,5	-20,4	-22,0	1,5	11
128.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	19,7	23,1	15,2	7,9	11
129.	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-4,1	1,9	3,6	-1,7	11
130.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-12,8	-5,2	-3,6	-1,5	75
131.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-17,7	-9,1	-5,8	-3,3	75
132.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-21,6	-12,3	-11,5	-0,8	75
133.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	6,9	11,7	18,3	-6,6	11
134.	$\text{C}(\text{CN})_4$	160,8	161,2	113,0	48,2	76
135.	$\text{NCC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	24,2	32,9	28,6	4,4	77
136.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$	37,7	40,7	43,3	-2,6	11
137.	$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	35,7	42,1	47,2	-5,1	77
138.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	25,3	29,7	30,6	-0,9	78,19
139.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	20,0	25,7	27,7	-2,0	79
140.	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	99,4	101,7	102,3	-0,6	11
141.	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	91,9	96,8	96,3	0,5	80
142.	" "	90,2	95,1	96,3	-1,2	81
143.	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	37,4	45,8	48,9	-3,1	82,83
144.	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	63,7	75,4	78,9	-3,5	84,85
145.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	32,4	42,1	45,9	-3,8	86
146.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	6,8	10,3	11,9	-1,6	87,88
147.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_3$	3,8	10,6	13,0	-2,4	11
148.	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-32,5	-28,4	-28,0	-0,4	89
149.	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	-37,5	-32,1	-31,0	-1,1	89

Таблица 6

Условно рекомендуемые сочетания параметров вычислительной схемы для расчета величин ΔH_0^0 , уточненные в настоящей работе. Для Ψ -взаимодействия масштабная постоянная $\alpha =$
 $= 1$ ккал/моль

Параметр	Значение	
Ψ_{CH_3}	3,94 ² , 15	
A (ккал/моль)	-0,200	
B (ккал/моль)	0,020	
C (ккал/моль)	-0,002	
Ψ_{F}	5,45	
Ψ_{Cl}	4,98	
Ψ_{Br}	4,52	
Ψ_{I}	4,02	
$a_{\text{F}, \text{F}}^{1,3}$ (ккал/моль)	-5,5	
Ψ_{NO_2}	6,1	
ΔH_{F} (ккал/моль)	-64,8	
ΔH_{Cl} (ккал/моль)	-22,0	
ΔH_{Br} (ккал/моль)	-6,8	
ΔH_{I} (ккал/моль)	6,9	
ΔH_{NO_2} (ккал/моль)	-22,7	
$G_{\text{NO}_2}^{\text{zC}}$	4,48 ^{+0,14} 15	
α^* (ккал/моль)	0,39 ¹⁵	0,43 ^{+0,02}
α^* (ккал/моль)	1,35 ^{+0,02}	1,19 ^{+0,07}

Литература

1. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб Реакц. способн. орг. соед., 18, 149 (1981).
2. Б.И. Истомин, В.А. Пальм Реакц. способн. орг. соед., 8, 845 (1971).
3. Б.И. Истомин, В.А. Пальм Реакц. способн. орг. соед., 9, 433 (1972).
4. Б.И. Истомин, В.А. Пальм Реакц. способн. орг. соед., 9, 469 (1972).

5. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 9, 847(1972).
6. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 9, 1089(1972).
7. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 9, 1105(1972).
8. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 9, 1225(1972).
9. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 10, 537(1973).
10. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 10, 567(1973).
11. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 10, 583(1973).
12. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 10, 1005(1973).
13. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 10, 1011(1973).
14. Б.И.Истомин, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 10, 1025(1973).
15. В.А.Пальм Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1977.
16. В.А.Киреев Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, "Химия", М., 1975.
17. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П.Глушко, вып. 1-5, Изд. АН СССР, М., 1965-1971.
18. D.A.Pittam, G.Pilcher, J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 2224(1972).
19. М.Х.Карапетьянц, М.А.Карапетьянц Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, "Химия", М., 1968.
20. В.П.Колесов Успехи химии, 47, 1145(1978).
21. В.А.Пальм Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967.
22. И.А.Коппель, М.М.Карелсон, В.А.Пальм Реакц.способн.орг.соед., 10, 497(1973).

23. Е.А.Мирошниченко, Ю.А.Лебедев, С.А.Шевелев, В.И.Гулевская, А.А.Файнзильберг, А.Я.Апин *Ж.физ.химии*, 41, 1477(1967).
24. G.A.Carpenter, M.F.Zimmer, E.E.Varoody, R.A.Robb, *J. Chem. Eng. Data*, 15, 553(1970).
25. Ю.А.Лебедев, Е.А.Мирошниченко, Ю.К.Кнобель Термохимия нитросоединений, "Наука", М., 1970.
26. Е.А.Мирошниченко, Ю.К.Кнобель, Ю.А.Лебедев Деп.ВИНИТИ 3037-71; *Ж.физ.химии*, 45, 2372(1971).
27. P.Noble, W.L.Reed, C.J.Hoffman, J.A.Callaghan, F.G.Borgardt, *Am. Inst. Aeron. Astronaut. J.*, 1, 395 (1963).
28. D.E.Holcomb, C.L.Dorsey, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2788 (1949).
29. M.F.Zimmer, R.A.Robb, E.E.Varoody, G.A.Carpenter, *J. Chem. Eng. Data*, 11, 577(1966).
30. В.П.Колесов Некоторые вопросы термохимии фторорганических соединений, В сб.: "Современные проблемы физической химии", т.6, стр.124-164, МГУ, М., 1972.
31. В.И.Пепекин, Ю.А.Лебедев, А.Я.Апин Докл. АН СССР, 208, 153(1973).
32. G.S.Sinke, *J. Phys. Chem.*, 70, 1326(1966).
33. F.W.Kirkbride, F.G.Davidson, *Nature*, 174, 79(1954).
34. J.R.Lacher, A.Kianpour, F.Oetting, J.D.Park, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1500(1956).
35. В.П.Колесов, А.М.Мартынов, С.М.Скуратов *Ж.физ.химии*, 41, 913(1967).
36. В.П.Колесов Труды по хим. и хим.технол.(Горький), вып. 2(31), стр. 3-II(1972).
37. В.П.Колесов I-ая Международная конференция по калориметрии и термодинамике, Варшава, 1969.
38. H.Wartenberg, J.Schiefer, *Z.anorg. Chem.*, 278, 326 (1955).
39. В.П.Колесов, О.Г.Талакин, С.М.Скуратов *Ж.физ.химии*, 42, 3033(1968).

40. J.R.Lacher, J.M.McKinley, C.M.Snow, L.Michel, G.Nelson, J.D.Park, J. Am. Chem. Soc., 71, 1330(1949).
41. Г.М.Славуцкая, В.П.Колесов, Г.С.Дуркина, Ж. физ. химии, 47, 2723(1973).
42. В.П.Колесов, Г.М.Славуцкая, Т.С.Папина В сб.: Шестая Всесоюзн. конф. по калориметрии (1973), стр. 118-122.
43. E-Chung Wu, J.M.Pickard, A.S.Rodgers, J. Phys. Chem., 72, 1078(1975).
44. D.A.Brandreth, S.P.O'Neill, R.W.Miassen, Trans. Faraday Soc., 162, 2355(1966).
45. A.C.Meeks, I.J.Goldfarb, J. Chem. Eng. Data, 12, 196 (1967).
46. В.П.Колесов, Г.М.Славуцкая, Ю.И.Александров, В.П.Варта-нов, Г.А.Новиков Ж. физ. химии, 48, 790(1974).
47. В.П.Колесов, Г.М.Славуцкая, Т.С.Папина, Деп. ВИНТИ № 3819-71; Ж. физ. химии, 46, 815(1972).
48. E.R.Biasel, M.Finger, J.Org. Chem., 24, 1256(1959).
49. А.М.Рожнов, Нефтехимия, 8, 431(1968).
50. K.A.Kobe, R.H.Harrison, Petrol. Refiner., 36, 155 (1957).
51. L.Smith, L.Bjellerup, S.Krook, H.Westermark, Acta Chem. Scand., 7, 65(1953).
52. A.S.Rodgers, J. Phys. Chem., 71, 1996(1967).
53. Д.Н.Андреевский Ж. физ. химии, 43, 2713(1969).
54. K.K.Kelley, US Bur. Mines Bull., 584(1960).
55. K.K.Kelley, J. Am. Chem. Soc., 51, 1400(1929).
56. Landolt-Börnstein Tabellen, Band II, Teil 4, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
57. J.E.Kilpatrick, K.S.Pitzer, J. Chem. Phys., 17, 1064 (1949).
58. W.D.Gwinn, K.S.Pitzer, J. Chem. Phys., 16, 303(1948).
59. K.A.Kobe, R.H.Harrison, Petrol. Refiner. 30, 151 (1951).
60. L.Bjellerup, Acta Chem. Scand., 15, 231(1961).
61. S.J.Ashcroft, A.S.Carson, J.B.Pedley, Trans. Faraday Soc., 59, 2713(1963).

62. S.W.Benson, J.H.Buss, J. Chem., Phys., 29, 546(1958).
63. T.Holm, J.Organometal. Chem., 56, 87(1973).
64. S.W.Benson, A.Amano, J. Chem. Phys., 36, 3464(1962).
65. K.A.Kobe, R.E.Pennington, Petrol. Refiner., 29, 93 (1950).
66. J.D.Cox, H.A.Gundry, A.J.Head, Trans. Faraday Soc., 60, 653(1964).
67. R.Walsh, D.M.Golden, S.W.Benson, J. Am. Chem. Soc., 88, 650(1966).
68. J.K.Koehler, W.Giaque, J. Am. Chem. Soc., 80, 2659 (1958).
69. P.J.Gardner, K.S.Hussain, J. Chem. Thermodyn., 4, 819(1972).
70. S.W.Benson, J. Am. Chem. Soc., 86, 3922(1964).
71. J.H.S.Green, Quart Rev., 15, 125(1961).
72. G.S.Parks, T.J.West, B.F.Naylor, P.S.Fujii, L.A.MeClaine, J. Am. Chem. Soc., 68, 2524(1946).
73. J.H.S.Green, W.Kynaston, H.M.Paislay, J. Chem. Soc., 473(1963).
74. M.A.Dolliver, T.L.Gresham, G.B.Kistiakowsky, E.A.Smith, W.E.Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 60, 440(1938).
75. W.D.Good, R.T.Moore, J. Chem. Eng. Data, 15, 150 (1970).
76. D.S.Barnes, C.T.Mortimer, E.Mayer, J. Chem. Thermodyn., 5, 481(1973).
77. Н.Д.Лебедева, Ю.А.Катин, Деп. ВИНТИ № 5505-73; Ж. физ. химии, 47, 1620(1973).
78. J.F.Messerly, S.S.Todd, H.H.Finke, J. Phys. Chem., 4304(1965).
79. G.B.Kistiakowsky, J.R.Ruhoff, H.A.Smith, W.E.Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 58, 146(1936).
80. H.A.Skinner, A.Snelson, Trans. Faraday Soc., 55, 404(1959).
81. F.D.Rossini, K.S.Pitzer, R.L.Arnett, R.M.Braun, G.C.Pimental, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.

82. Н.В.Лавров, В.В.Коробов, В.И.Филиппова, Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов, Изд-во АН СССР, М., 1960.
83. E.Morawetz, J. Chem. Thermodyn., 4, 455(1972).
84. G.S.Parks, W.D.Kennedy, R.R.Gates, J.R.Mosley, G.E.Moore, M.L.Renquist, J. Am. Chem. Soc., 78, 56(1956).
85. В.И.Пепекин, Р.Д.Эрлих, Ю.Н.Матюшин, Ю.А.Лебедев Докл. АН СССР, 214, 865(1974).
86. D.J.Coleman, G.Pilcher, Trans. Faraday Soc., 62, 821(1966).
87. W.D.Good, J. Chem. Eng. Data, 17, 28(1972).
88. H.Mackle, R.T.V.McClean, Trans. Faraday Soc., 58, 895(1962).
89. M.Mansson, S.Sunner, Acta Chem. Scand., 16, 1863(1962).
90. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Под ред. В.А.Пальма, т.5(II), ВИНТИ, М., 1979, с. 161-162.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

<p>Н.Ф. Мусаева, М.С. Салахов, А.А. Гасанова, Р.С. Салахова, М.Я. Саламова, А.А. Байрамов. Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена с циклическими диенофилами. XLVI. π-Комплексы гексахлорциклопентадиена с N-(алкенил)имидами ортофталевой кислоты</p>	335
<p>Н.Ф. Мусаева, М.С. Салахов, А.А. Гасанова, Р.С. Салахова, А.А. Байрамов, О.М. Мамедова. Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена с циклическими диенофилами. XLVII. Взаимосвязь между структурой и реакционной способностью N-алкенилимидов фталевой кислоты в реакции с гексахлорциклопентадиеном</p>	342
<p>В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, М.В. Пийрса-лу. Изучение кинетики гидролиза бензоатов. XIV. Щелочной гидролиз в 80%-ном водном диметилсульфоксиде</p>	350
<p>Т.Г. Кязимова, Р.С. Бабаев, М.М. Гусейнов. Изучение реакционной способности 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиена в реакции диеновой конденсации с алиловыми эфирами хлоруксусных кислот</p>	360
<p>И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер. Зависимость потенциалов ионизации и средств к протону от строения. I. Потенциалы ионизации. Корреляции с константами заместителей и поляризуемостью</p>	366
<p>И.А. Коппель, У.Х. Мельдер. Расчеты свойств молекул по методу ПДП/2. 3. Потенциал ионизации и распределение заряда</p>	396

Л.М. Горностаев, Г.И. Золотарева, Д.Ш. Верховодова. О кинетике аминирования 5-хлорантра(1,9-Са)-6-изоксазолонa	421
Т.А. Николова, В.В. Синёв. Применение электростатической теории к кинетике образования лейконитрилов триалметановых красителей ...	427
В.Г. Цветков, М.Н. Буслаева, Ю.П. Клапшин, К.Т. Дудникова. Термохимическое исследование ассоциации и донорной способности диаминов в растворах	434
В.И. Макурина, В.В. Болотов. Исследование производных 2-оксоиндолина методом окислительной вольтамперометрии	440
В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Количественная статистическая интерпретация кинетических данных по газофазному гомолизу. I. Уточненная вычислительная схема для энтальпий образования в газовой фазе при 0° К.....	445

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа в занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках - русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10,5 вместо 10.5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

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