



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX
ВЫП.3(71)
Сентябрь 1983

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX
ВЫП.3(71)
Сентябрь 1983

ТАРТУ

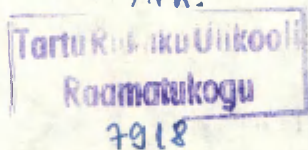
Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор)

Д. Халдна

И. Коппель

Arh.



ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИН pK_a^0 ОРГАНИЧЕСКИХ
КИСЛОТ ОТ СРЕДЫ

I. ПРОВЕРКА ПРИМЕНИМОСТИ ПОСТУЛАТА БРЕНСТЕДА

В. М. Нуммерт

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, 202400 ЭССР

Поступило 27 июня 1983 г.

Известно, что в общем случае уравнение (1),

$$pK_{\text{АНС}_2} - pK_{\text{АНС}_1} = \text{const} \quad (1)$$

следующее из уравнения Бренстеда, не соблюдается.

В настоящей работе предполагалось, что "дифференцирующее" и "нивелирующее" действие растворителей на величины pK_a обусловлено влиянием заместителей в зависимости от среды. Правомочность такой рабочей гипотезы может быть проверена на примере величин pK_a кислот, если существенным влиянием заместителей можно пренебречь.

Статистическая проверка соблюдения условия (1) осуществлялась согласно уравнению

$$pK_{jS}^0 = -pK_{Oo}^0 + (pK_{jo}^0 + pK_{Os}^0) \quad (2)$$

на основании 317 значений pK_a , относящихся к ОН и СН кислотам с различными углеводородными радикалами (алифатические, ароматические, алициклические, бициклические, с конденсированными бензольными кольцами) в случае различных чистых органических ра-

створителей и бинарных смесей (всего около ста различных сред). В уравнении (2) индекс j обозначает реакционную серию или тип кислот, s обозначает среду. Верхний индекс "о" подчеркивает, что речь идет о незамещенных кислотах (т.е. заместителем является атом H), выступающих в соответствующих сериях с переменным заместителем в качестве возможных стандартных соединений.

Бензойная кислота рассматривается как универсальный стандарт ($j = 0$). Стандартным растворителем ($s = 0$) выбрана вода.

Найдено, что в случае всех охваченных индивидуальных растворителей и бинарных смесей постулат Бренстеда (I) соблюдается, если рассматривать кислоты с углеводородными радикалами, электроотрицательности которых несущественно отличаются друг от друга.

Согласно теории Бренстеда^{I-4}, все кислоты одного типа зарядности одинаково меняют свою силу при переходе от одного растворителя к другому:

$$pK_{\text{AHS}_2} - pK_{\text{AHS}_1} = \text{const}(Z), \quad (1)$$

где $\text{const}(Z)$ — константа, характерная для данных растворителей и зависящая от типа зарядности Z рассматриваемой кислоты. Для незаряженных кислот

$$\text{const}(0) = \lg \frac{K_{\text{aS}_2\text{H}^+}}{K_{\text{aS}_1\text{H}^+}} + \frac{e^2 N}{2,3RT} (1/D_2 - 1/D_1), \quad (2)$$

где $K_{\text{aS}_1\text{H}^+}$ — константы кислотности ионов лиония растворителя S_1 в стандартных условиях;

r — радиус сольватированных ионов (для простоты принято, что $r_A = r_S$);

D_1 — диэлектрическая проницаемость среды S_1 .

Из уравнения (I) следует, что если отложить величины pK_{a} в первом растворителе S_1 как функцию от величин pK_{a} во

втором растворителе S_2 то между ними должна соблюдаться линейная зависимость с углом наклона в 45° .

Исходя из сопоставления многочисленных экспериментальных значений pK_{a3} для разных кислот одного типа зарядности был сделан вывод, что указанную линейную зависимость можно наблюдать лишь для кислот одной и той же "природы". При этом не всегда ясно, что подразумевается под термином "природа".

Следует отметить, что если сопоставить pK_a для одной и той же реакционной серии с переменным заместителем в двух растворителях, то наклон зависимости $pK_{S_1}^X$ от $pK_{S_2}^X$ определяется соотношением f_{S_1}/f_{S_2} ^{5,6}

$$pK_{S_1}^X = \frac{f_{S_1}}{f_{S_2}} pK_{S_2}^X + pK_{S_1}^0 - \frac{f_{S_1}}{f_{S_2}} pK_{S_2}^0 \quad (3)$$

Зависимость типа (3) часто используется в качестве проверки соблюдения постулата Бренстеда (I). Однако значение f_{S_1}/f_{S_2} зависит как от реакционной серии, так и от природы растворителей. Например, для кислотной диссоциации бензойных кислот в ДМСО и в воде $f_{DMSO}^0/f_{H_2O}^0 = 2,76$, а для кислотной диссоциации фенолов $f_{DMSO}^0/f_{H_2O}^0 = 1,70$. Этот результат вполне естественный в свете соотношения (5) (см. ниже).

В настоящей работе предполагается, что "дифференцирующее" и "нивелирующее" действия растворителей на величины pK_a обусловлены различным влиянием заместителей в зависимости от среды.

Исходя из такой рабочей гипотезы, целью настоящей работы была проверка соблюдения постулата Бренстеда (I) или соотношения

$$pK_{j_a}^0 - pK_{j_o}^0 = pK_{o_a}^0 - pK_{o_o}^0 = \Delta pK_o^0 \quad (4)$$

на примере величин pK_a для таких незаряженных OH и SH кислот, в случае которых существенным влиянием заместителей можно пренебречь. В уравнении (4) использованы следующие обозначения:

- $pK_{j_a}^0$ -- pK_a для стандартной реакции в стандартной среде;
- $pK_{o_a}^0$ -- pK_a для стандартной реакции в среде S_j ;

$pK_{j_o}^o$ -- pK_a для рассматриваемой реакции в стандартной среде;
 $pK_{j_s}^o$ -- pK_a для рассматриваемой реакции в среде s .

Верхний индекс "о" подчеркивает, что речь идет о незамещенных кислотах (т.е. заместителем является атом H), выступающих в соответствующих сериях с переменным заместителем в качестве возможных стандартных соединений. Индекс j обозначает тип кислот, подразумевая что каждому такому типу соответствует серия с переменным заместителем.

В настоящей работе в качестве стандарта ($j = o$) выбрана бензойная кислота, а в качестве стандартной среды ($s = o$) -- вода.

Величина $pK_{o_o}^o = 4,20$, численно равна значению pK_a для бензойной кислоты при 25°C в воде.

В одной из наших предыдущих работ¹ было установлено, что для ряда реакций с участием м- и п-замещенных производных бензола эффекты растворителя на соответствующие величины ρ^o (т.е. на эффекты заместителей) не зависят от реакционной серии и представляют собой характеристичные постоянные растворителей

$$\rho_{j_s}^o - \rho_{j_o}^o = \rho_{os}^o - \rho_{oo}^o = \Delta\rho_s^o \quad (5)$$

Значения констант $\rho_{o_o}^o$, $\rho_{o_s}^o$, $\rho_{j_o}^o$ и $\rho_{j_s}^o$ аналогичны величинам $pK_{o_o}^o$, $pK_{o_s}^o$, $pK_{j_o}^o$ и $pK_{j_s}^o$ в уравнении (4). Соотношение (5) значит, что один и тот же заместитель в различных реакционных сериях при переходе от одного растворителя к другому оказывает одинаковое влияние на величину pK_a .

Следовательно, если уравнение (4) соблюдается для кислот со стандартным заместителем, то имеет также место аналогичная зависимость для замещенных производных рассматриваемых кислот:

$$pK_{j_s}^x - pK_{j_o}^x = pK_{os}^x - pK_{oo}^x = \Delta pK_s^x \quad (6)$$

Соблюдение постулата Бренстеда (I) для кислот со стандартными заместителями или соотношения (4) может быть provedено согласно следующим модификациям уравнения (4):

$$pK_{oo}^o = (pK_{os}^o + pK_{jo}^o) - pK_{js}^o \quad (7)$$

$$pK_{js}^o = -pK_{oo}^o + (pK_{os}^o + pK_{jo}^o) \quad (8)$$

$$pK_{js}^o = (pK_{jo}^o - pK_{oo}^o) + pK_{os}^o, \quad (j = \text{const}) \quad (9)$$

$$pK_{js}^o = (pK_{os}^o - pK_{oo}^o) + pK_{jo}^o \quad (s = \text{const}) \quad (10)$$

Нами осуществлена обработка данных согласно уравнениям (7)–(10) с охватом величины pK_a для следующих кислот: фенол, тиофенол, фенилуксусная, фенилпропионовая, уксусная, муравьиная, циклогексанкарбоновая, циклопентанкарбоновая, циклобутанкарбоновая, 1,4-бицикло(2,2,2)октановая, 1,4-бицикло(1,2,2)гептанкарбоновая, α - и β -нафтойные кислоты.

Строго говоря, эффективные электроотрицательности углеводородных радикалов указанных кислот также несколько отличаются друг от друга. Однако мы предполагаем, что такое различие оказывает несущественное влияние на зависимость величин pK_a от среды (см. работу¹⁴).

В целях сопоставления рассматривались также pK_{aI} и pK_{a2} для дикарбоновых кислот $HOOC(CH_2)_nCOOH$, где $n = 0, 1, 2, 3$ и pK_a для соляной кислоты.

Следует особо подчеркнуть, что проверка соблюдения зависимости (4) имеет смысл только для таких растворителей, в которых имеет место неосложненная диссоциация кислот по схеме Бренстеда. С учетом этого ограничены обработаны данные с охватом всего около ста различных сред (см. табл. I): спирты, гликоли, ацетон, ацетофенон, диметилсульфоксид, формамид, *N,N*-диметилформамид, *N*-метилацетамид, гексаметилфосфотриамид, ацетонитрил, нитрометан и бинарные смеси воды со спиртами, диоксаном, ацетоном, ДМСО, *N,N*-диметилформамидом, *N*-бутилацетамидом, *N*-метилпирролидоном, 1,2-диоксиэтаном, тетрагидрофураном, а также концентрированные водные растворы бромистого тетрабутиламмония.

Для обозначения растворителей использованы сокращения, принятые в таблицах⁸.

В качестве основного источника исходных данных исполь-

эвоались выпуски таблиц^{8, 9}. Для данных, не охваченных указанным изданием, в табл. I приведены ссылки на соответствующие источники.

В случае наличия для одного и того же соединения нескольких практически совпадающих значений pK_a , использовались соответствующие арифметические средние. Если же данные разных авторов различались более, чем на 0,3 логарифмических единиц, то вычисления осуществлялись со всеми альтернативными значениями. В качестве величин $pK_{jв}^o$ и $pK_{ов}^o$ использовались по возможности данные одного и того же автора, полученные с применением одной и той же экспериментальной методики.

В случае pK_a двухосновных кислот статистическая поправка в 0,3 логарифмических единиц не вводилась, поскольку в разностях она сокращается. Соблюдение соотношения (4) проверялось, во-первых, путем сопоставления значений $pK_{оо}^o$, вычисленных согласно уравнению (7), с экспериментальным значением, равным 4,20. Соответствующие результаты для 22 кислот в различных средах приведены в табл. I.

Общая статистическая проверка соблюдения условия (4) осуществлялась путем линейной регрессии в координатах уравнения (8) двумя разными способами.

Во-первых, были обработаны данные для 13 незаряженных кислот примерно в ста различных средах. Во-вторых, были включены также значения pK_a для HCl и pK_{a1} и pK_{a2} четырех двухосновных кислот $HOOC(CN_2)_nCOOH$ ($n=0,1,2,3$) для таких растворителей, параметры электрофильности $E^{I0, II}$ которых несущественно отличаются от величины E для воды. Сильно отклоняющиеся значения pK_a были исключены предварительно из выборки данных, подвергнутых статистической обработке (см. табл. I).

При обработке pK_a только для 13 незаряженных кислот (исходная выборка из 317 величин $pK_{jв}^o$ для 271 сочетания индексов j и $в$; в некоторых случаях использовалось несколько альтернативных значений $pK_{jв}^o$) линейная регрессия в координатах уравнения (8) характеризуется следующими параметрами (см. также рис. I):

$$pK_{OO}^{\circ} = 4,481 \pm 0,061; \text{ наклон} = 1,012 \pm 0,005$$

$$r = 0,996 \quad s = 0,307$$

После исключения (по Стъденту на уровне значимости 0,95) 50 значимо отклоняющихся точек для выборки из 267 величин pK_{jv}° для 242 различных сочетаний j и v получен следующий результат:

$$pK_{OO}^{\circ} = 4,364 \pm 0,048, \text{ наклон} = 1,001 \pm 0,004$$

$$r = 0,998 \quad s = 0,199$$

2I значение альтернативно другим параллельным значениям, учтенным при обработке данных (см. табл. I).

Включение величин pK_a для HCl и pK_{a1} и pK_{a2} для 4 двух-основных кислот (исходная выборка из 422 значений pK_{jv}° , см. табл. I) оказывает несущественное влияние на величины параметров уравнения (8):

$$pK_{OO}^{\circ} = 4,506 \pm 0,056; \text{ наклон} = 1,016 \pm 0,004;$$

$$r = 0,996 \quad s = 0,312$$

После исключения 58 значимо отклоняющихся точек получен результат:

$$pK_{OO}^{\circ} = 4,378 \pm 0,043; \text{ наклон} = 1,002 \pm 0,003$$

$$r = 0,998 \quad s = 0,201$$

Бросается в глаза, что при обработке данных согласно уравнению (8), в числе исключенных оказывается относительно много величин pK_{jv}° для бинарных смесей H_2O --DMCO (см. табл. I).

Если соотношение (3) соблюдается, то должны соблюдаться также линейности (9) и (10) для отдельных кислот и сред.

Результаты обработки величин pK_{jv}° согласно уравнениям (9) и (10) приведены в табл. 2 и 3 (см. рис. 2 и 3). Согласно уравнению (9) были обработаны pK_{jv}° для 19 различных кислот, относящиеся к различным средам, а согласно уравнению (10) pK_{jv}° для 30 различных сред, относящихся к различным кислотам.

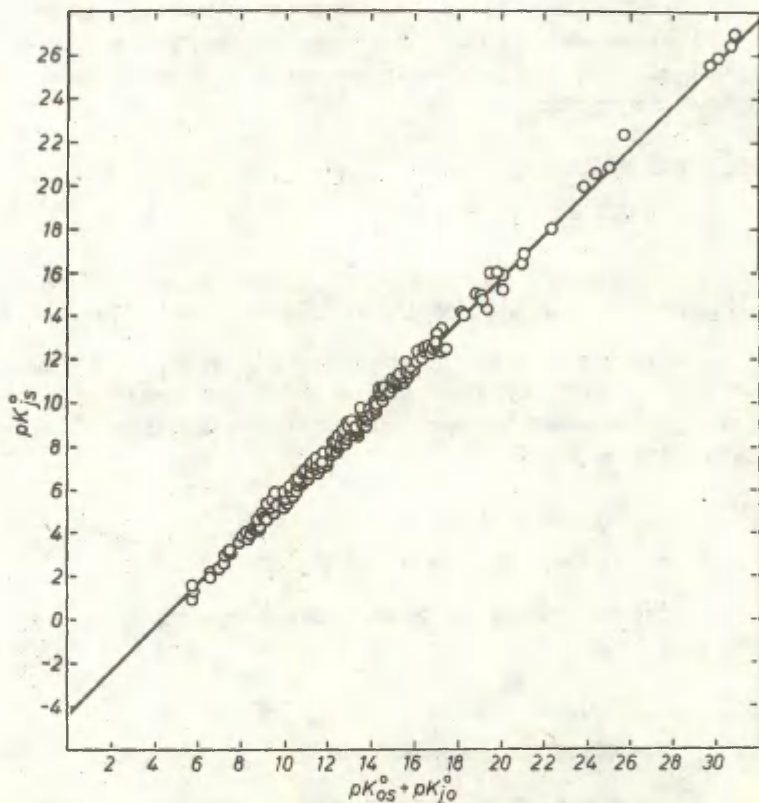


Рис. I. Зависимость величин $pK_{j_s}^{\circ}$ от $(pK_{j_o}^{\circ} + pK_{o_s}^{\circ})$. Охвачены значения $pK_{j_s}^{\circ}$ для незаряженных кислот, а также величины pK_1 и pK_2 для двухосновных кислот, включенные при обработке данных согласно уравнению (8) (см. табл. I).

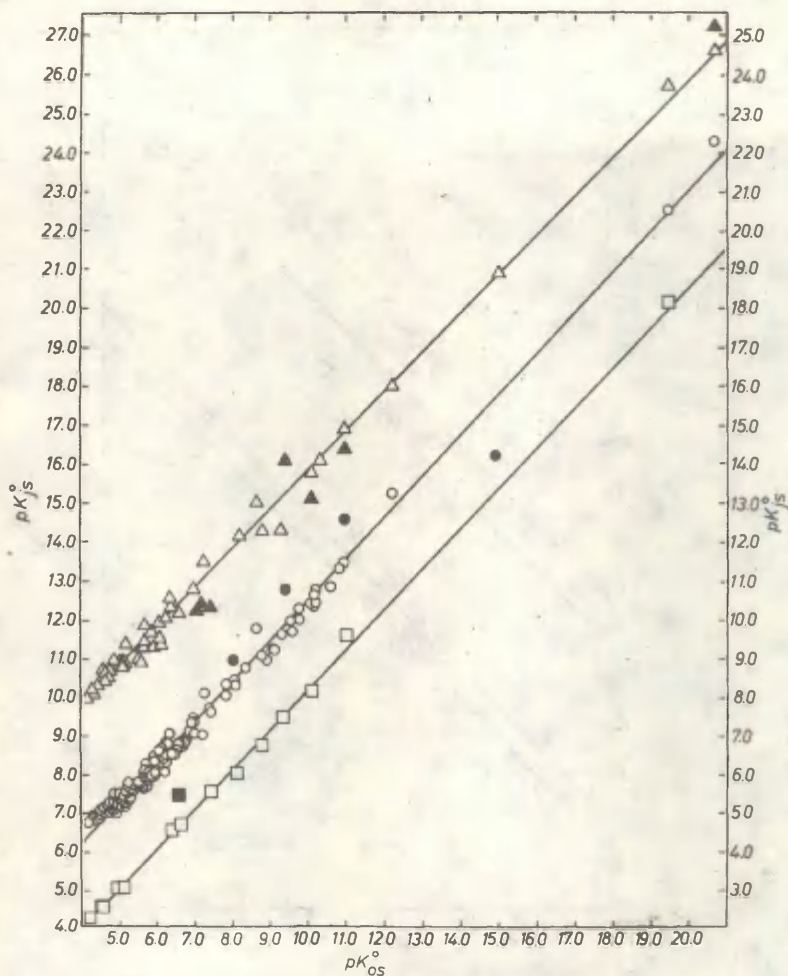


Рис. 2. Зависимость величин pK_{jS}° от pK_{oS}° для фенола (Δ), фенилуксусной кислоты (\square) (левая шкала) и для уксусной кислоты (\circ , правая шкала). Заполненные точки -- более отклоняющиеся альтернативные значения.

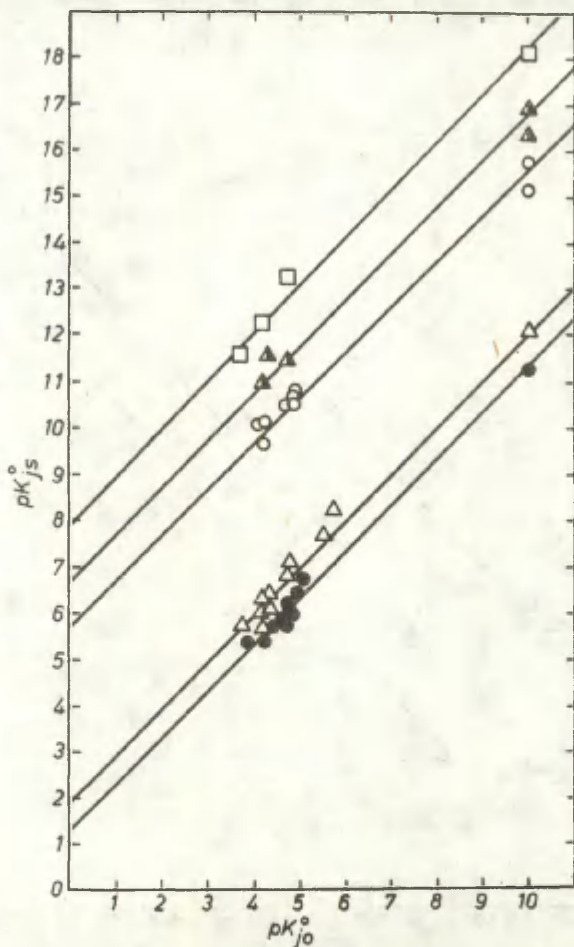


Рис. 3. Зависимость величин pK_{js}° от pK_{jo}° для следующих сред:

- | | |
|-----------------------------------|-----|
| H ₂ O — EtOH (23,6 M%) | — ● |
| Bu ₄ NBr (7,75 m) | — △ |
| EtOH | — ○ |
| DMSO | — ▲ |
| DMFA | — □ |

Таблица I

Параметры уравнения (7) $(pK_{00}^O)_{\text{выч}} = (pK_{\text{ос}}^O + pK_{\text{jo}}^O) - pK_{\text{js}}^O$

№ п/п	С р е д а	pK_{js}^O	$pK_{\text{ос}}^O$	$(pK_{00}^O)_{\text{выч}}$	Приме- чания
1	2	3	4	5	6
C_6H_5OH					
1	H2O	9.99	4.20	4.20	1)
2	H2O-МЕОН(9.94)	10.33	4.51	4.17	
3	H2O-МЕОН(10.0)	10.11	4.44	4.32	
4	H2O-МЕОН(19.0)	10.55	4.79	4.23	
5	H2O-МЕОН(22.9)	10.43	4.72	4.28	
6	H2O-МЕОН(30.0)	10.80	5.14	4.38	
7	H2O-МЕОН(30.9)	10.91	5.29	4.37	
8	H2O-МЕОН(40.1)	10.86	5.23	4.36	
9	"	10.86	5.54	4.67	
10	H2O-МЕОН(43.9)	11.04	5.58	4.53	
11	H2O-МЕОН(62.3)	11.37	6.17	4.79	
12	H2O-МЕОН(64.1)	11.33	5.97	4.63	
13	H2O-МЕОН(80.1)	11.56	6.12	4.55	
14	"	11.95	6.12	4.16	
15	H2O-МЕОН(89.5)	12.34	7.47	5.12	2)
16	"	12.34	6.43	4.08	
17	МЕОН	14.33	9.36	5.02	2)
18	H2O-ЭТОН(7.18)	10.32	4.50	4.17	
19	H2O-ЭТОН(9.35)	10.76	4.64	3.87	2)
20	H2O-ЭТОН(11.7)	10.67	4.82	4.14	
21	H2O-ЭТОН(16.3)	10.96	5.16	4.19	
22	H2O-ЭТОН(17.1)	10.93	5.26	4.32	
23	H2O-ЭТОН(22.2)	10.92	5.65	4.72	
24	H2O-ЭТОН(22.8)	11.28	5.66	4.37	
25	H2O-ЭТОН(23.6)	11.28	5.70	4.41	
26	"	11.28	5.48(31)	4.19	
27	H2O-ЭТОН(29.8)	11.44	5.76	4.31	
28	H2O-ЭТОН(31.7)	11.68	5.94	4.25	
29	H2O-ЭТОН(55.3)	12.18	6.65	4.44	
30	H2O-ЭТОН(69.6)	12.44	7.25	4.80	2)
31	"	12.44	6.70	4.25	3)
32	H2O-ЭТОН(85.5)	12.82	7.00	4.17	
33	ЭТОН	15.12	10.12	4.99	2)

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
34		15.80	10.12	4.31	
35	H ₂ O-DMSO(2.72)	10.19(12)	4.33(12)	4.13	
36	H ₂ O-DMSO(9.67)	10.70(12)	4.70(12)	3.99	
37	H ₂ O-DMSO(14.0)	10.99(12)	4.92(12)	3.92	
38	H ₂ O-DMSO(19.5)	11.41(12)	5.25(12)	3.83	2)
39	H ₂ O-DMSO(26.7)	11.90(12)	5.74(12)	3.83	2)
40	H ₂ O-DMSO(35.5)	12.60(12)	6.40(12)	3.79	2)
41	H ₂ O-DMSO(48.6)	13.52(12)	7.30(12)	3.77	2)
42	H ₂ O-DMSO(59.4)	14.33(12)	8.08(12)	3.74	2)
43	"	14.33(12)	8.97	4.62	4)
44	H ₂ O-DMSO(70.0)	15.05(12)	8.69(12)	3.63	2)
45	H ₂ O-DMSO(83.0)	16.12(12)	9.45(12)	3.32	2)
46	"	16.12(12)	10.44	4.31	5)
47	DMSO	16.40	11.00	4.59	
48	"	16.90	11.00	4.09	
49	H ₂ O-D(5.13)	10.96(13)	4.83(13)	3.86	2)
50	H ₂ O-D(12.4)	11.50(13)	5.67(13)	4.16	
51	H ₂ O-D(24.1)	12.26	6.16	3.89	
52	"	12.36(13)	7.12(13)	4.85	2)
53	H ₂ O-D(45.9)	14.70(13)	9.22(13)	4.51	
54	HMPTA	14.15	8.25	4.09	
55	DMFA	18.00	12.26	4.25	
56	T-BUOH	20.84(14)	15.10(15)	4.18	6)
57	BU ₄ NBR(7.75M)	12.08	6.30	4.21	
58	CH ₃ NO ₂	25.70(16)	19.50(17)	3.79	2)
59	CH ₃ CN	26.60	20.70	4.09	
60	"	27.20	20.70	3.49	2)
C_6H_5SH					
61	H ₂ O	6.54	4.20	4.20	1)
62	H ₂ O-ETOH(7.18)	6.82	4.50	4.22	
63	H ₂ O-ETOH(17.1)	7.45	5.26	4.35	
64	H ₂ O-ETOH(22.3)	7.76	5.65	4.43	
65	H ₂ O-ETOH(85.5)	9.28	7.00	4.26	
$C_6H_5CH_2COOH$					
66	H ₂ O	4.31	4.20	4.20	1)
67	H ₂ O-MEOH(89.5)	7.57	7.47	4.21	
68	"	7.57	6.43	3.17	1)
69	MEOH	9.39	9.36	4.38	
70	ETOH	10.20	10.12	4.23	
71	H ₂ O-AN(2.66)	4.57	4.45	4.19	
72	H ₂ O-AN(3.33)	4.57	4.50	4.24	3)
73	H ₂ O-AN(7.57)	5.07	5.00	4.24	3)

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
74	H ₂ O-AN(9.37)	5.07	5.09	4.33	3)
75	H ₂ O-MCS(48.6)	6.72	6.64	4.23	
76	(CH ₂ OH) ₂	8.06	8.16	4.41	
77	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	8.78	8.83	4.36	
78	DMSO	11.6	11.00	3.71	2)
79	CH ₃ NO ₂	20.1(17)	19.5(17)	3.71	2)
80	FA	6.57(18)	6.36(18)	4.10	
C₆H₅(CH₂)₂COOH					
81	H ₂ O	4.68	4.20	4.20	1)
82	H ₂ O-ЕТОН(8.2)	5.02	4.68	4.34	3)
83	H ₂ O-ЕТОН(18.9)	5.58	5.36	4.46	3)
84	H ₂ O-ЕТОН(23.6)	5.88	5.70	4.50	
85	"	5.88	5.48(31)	4.28	
86	H ₂ O-ЕТОН(34.4)	6.24	5.95	4.39	3)
87	H ₂ O-ЕТОН(57.7)	6.96	6.50	4.22	3)
88	H ₂ O-AN(3.33)	4.90	4.50	4.28	3)
89	H ₂ O-AN(14.1)	5.92	5.52	4.28	3)
90	H ₂ O-D(4.86)	5.30	4.86	4.24	
91	H ₂ O-D(12.0)	6.16	5.76	4.28	
92	H ₂ O-D(23.5)	7.28	7.04	4.44	3)
CH₃COOH					
93	H ₂ O	4.75	4.20	4.20	1)
94	H ₂ O-MEОH(9.94)	5.02	4.51	4.24	
95	H ₂ O-MEОH(10.0)	4.96	4.44	4.23	
96	H ₂ O-MEОH(19.4)	5.27	4.89	4.37	
97	H ₂ O-MEОH(22.9)	5.32	4.72	4.15	
98	H ₂ O-MEОH(30.9)	5.55	5.24	4.44	
99	H ₂ O-MEОH(40.1)	5.81	5.23	4.17	
100	"	5.81	5.54	4.48	
101	H ₂ O-MEОH(45.8)	5.96	5.71	4.50	
102	H ₂ O-MEОH(64.1)	6.44	5.97	4.28	
103	H ₂ O-MEОH(69.2)	6.56	6.44	4.63	
104	H ₂ O-MEОH(80.1)	6.66	6.12	4.21	
105	H ₂ O-MEОH(83.5)	7.10	6.90	4.55	
106	H ₂ O-MEОH(89.5)	7.86	7.47	4.34	
107	MEOH	9.64	9.36	4.47	
108	H ₂ O-ЕТОН(3.18)	4.94	4.37	4.22	
109	H ₂ O-ЕТОН(6.85)	5.07	4.63	4.31	
110	H ₂ O-ЕТОН(7.18)	4.94	4.50	4.31	
111	H ₂ O-ЕТОН(9.10)	5.14	4.77	4.38	
112	H ₂ O-ЕТОН(11.7)	5.12	4.82	4.45	
113	H ₂ O-ЕТОН(14.4)	5.28	4.92	4.39	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
114	H2O-ЭТОH(16.3)	5.35	5.16	4.56	
115	H2O-ЭТОH(17.1)	5.38	5.26	4.63	
116	H2O-ЭТОH(23.6)	5.68	5.70	4.77	
117	"	5.68	5.48(31)	4.55	
118	"	5.84(19)	5.70	4.61	
119	"	5.84(19)	5.48(31)	4.39	
120	H2O-ЭТОH(28.1)	5.84	5.75	4.66	
121	"	5.84	5.57	4.48	
122	H2O-ЭТОH(29.8)	5.85	5.76	4.66	
123	H2O-ЭТОH(31.7)	6.06	5.94	4.63	
124	H2O-ЭТОH(37.0)	6.12	5.70	4.33	
125	H2O-ЭТОH(41.9)	6.34	6.14	4.55	
126	H2O-ЭТОH(42.2)	6.32	6.19	4.62	
127	H2O-ЭТОH(51.9)	6.56	6.57	4.76	
128	"	6.56	6.30	4.49	3)
129	H2O-ЭТОH(55.3)	6.69	6.65	4.71	
130	"	6.69	6.40	4.46	3)
131	H2O-ЭТОH(60.9)	6.87	6.79	4.67	
132	"	6.87	6.50	4.38	3)
133	H2O-ЭТОH(61.0)	6.84	6.77	4.68	
134	H2O-ЭТОH(69.6)	7.06	7.25	4.94	2)
135	"	7.06	6.70	4.39	3)
136	H2O-ЭТОH(73.6)	7.10	6.91	4.56	
137	"	7.10	6.52	4.17	
138	H2O-ЭТОH(77.9)	7.40	7.30	4.65	
139	"	7.40	6.90	4.25	3)
140	H2O-ЭТОH(88.1)	8.80	8.40	4.35	
141	ЭТОH	10.41	10.12	4.46	
142	H2O-AN(5.79)	5.17	4.75	4.33	
143	H2O-AN(7.20)	5.20	4.90	4.45	
144	H2O-AN(9.53)	5.43	5.09	4.41	
145	H2O-AN(11.7)	5.63	5.34	4.46	
146	H2O-AN(17.1)	6.01	5.76	4.50	
147	H2O-AN(19.7)	6.00	5.86	4.61	
148	H2O-AN(23.7)	6.45	6.25	4.55	
149	H2O-AN(31.8)	7.00	6.79	4.54	
150	H2O-AN(42.0)	7.70	7.42	4.47	
151	H2O-AN(55.4)	8.78	8.40	4.37	
152	AN	12.55	11.95(32)	4.15	
153	H2O-D(4.86)	5.29	4.86	4.32	
154	H2O-D(12.7)	6.16	5.85	4.44	
155	H2O-D(18.0)	6.73	6.20	4.22	
156	"	6.30	6.20	4.65	
157	H2O-D(24.6)	7.52	7.01	4.24	
158	H2O-D(24.9)	7.26	7.01	4.50	
159	H2O-D(29.0)	8.06	7.88	4.57	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
160	H2O-D(33.6)	8.48	8.11	4.38	
161	H2O-D(45.0)	9.97	9.57	4.35	
162	H2O-DMSO(2.50)	4.89	4.36	4.22	
163	H2O-DMSO(2.72)	4.91(12)	4.33(12)	4.17	
164	H2O-DMSO(4.52)	5.05	4.52	4.22	
165	H2O-DMSO(5.96)	5.24	4.72	4.23	
166	H2O-DMSO(9.67)	5.25(12)	4.70(12)	4.20	
167	H2O-DMSO(13.3)	5.47	4.94	4.22	
168	H2O-DMSO(14.0)	5.50(12)	4.92(12)	4.17	
169	H2O-DMSO(18.7)	5.81	5.28	4.22	
170	H2O-DMSO(19.5)	5.82(12)	5.25(12)	4.18	
171	H2O-DMSO(26.7)	6.32(12)	5.74(12)	4.17	
172	H2O-DMSO(35.5)	7.08(12)	6.40(12)	4.07	
173	H2O-DMSO(48.6)	8.10(12)	7.30(12)	3.95	
174	H2O-DMSO(59.4)	8.98(12)	8.08(12)	3.85	2)
175	"	8.98(12)	8.97	4.74	4)
176	H2O-DMSO(70.0)	9.77(12)	8.69(12)	3.67	2)
177	H2O-DMSO(83.0)	10.77(12)	9.45(12)	3.43	2)
178	"	10.77	10.44	4.42	5)
179	DMSO	11.47	11.0	4.28	
180	"	12.60	11.0	3.15	1)
181	H2O-DMFA(18.9)	5.78	5.25	4.22	
182	H2O-DMFA(41.2)	8.35	7.90	4.30	
183	H2O-DMFA(67.8)	10.65	10.20	4.30	
184	DMFA	13.24	12.26	3.77	2)
185	H2O-MCS(2.48)	4.91	4.38	4.22	
186	H2O-MCS(5.42)	5.07	4.60	4.28	
187	H2O-MCS(8.94)	5.27	4.86	4.34	
188	H2O-MCS(13.3)	5.47	5.16	4.44	
189	H2O-MCS(18.6)	5.81	5.52	4.46	
190	H2O-MCS(48.6)	6.84	6.64	4.55	
191	H2O-NMP(20%)	4.95	4.53	4.33	9)
192	H2O-NMP(30%)	5.11	4.73	4.37	9)
193	H2O-NMP(40%)	5.31	4.99	4.43	9)
194	H2O-NMP(50%)	5.63	5.31	4.43	9)
195	H2O-NBA(20%)	4.88	4.59	4.43	9)
196	H2O-NBA(40%)	5.02	4.95	4.68	9)
197	H2O-NBA(60%)	5.18	5.19	4.76	9)
198	H2O-DME(10%)	4.93	4.42	4.24	9)
199	H2O-DME(20%)	5.13	4.71	4.33	9)
200	H2O-DME(30%)	5.37	5.04	4.42	9)
201	H2O-DME(40%)	5.65	5.41	4.51	9)
202	H2O-DME(50%)	6.05	5.88	4.58	9)
203	H2O-THF(10%)	4.92	4.49	4.32	9)
204	H2O-THF(20%)	5.14	4.87	4.48	9)
205	H2O-THF(30%)	5.39	5.33	4.69	9)

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
206	H ₂ O-THF(40W%)	5.70	5.78	4.83	2)9)
207	H ₂ O-THF(50W%)	6.08	6.23	4.90	2)9)
208	I-PROH	11.30(15)	10.88(14)	4.33	7)
209	FA	6.82	6.36	4.29	
210	BU ₄ NBR(7.75M)	6.85	6.30	4.20	
211	DG	7.35	6.96	4.36	
212	T-BUOH	10.30	9.80	4.25	
213	"	14.22(15)	15.10(15)	5.63	1)
214	BUOH	9.22	9.18	4.71	
215	"	10.43	10.24	4.56	
216	I-BUOH	10.35	10.20	4.60	
217	(CH ₂ OH) ₂	5.60	5.19	4.34	
218	"	8.32	8.16	4.59	
219	C ₆ H ₁₃ OH	9.26	9.11	4.60	
220	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	9.71	9.63	4.67	
221	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	9.10	8.83	4.48	
222	CH ₃ COOC ₆ H ₅	10.03	9.80	4.52	
223	CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅	10.84	10.62	4.53	
224	CH ₃ CN	22.30	20.70	3.15	1)
225	CH ₃ NO ₂	20.50(17)	19.50(17)	3.75	2)
226	MACA	7.14(20)	6.60(20)	4.21	
HCOOH					
227	H ₂ O	3.72	4.20	4.20	1)
228	H ₂ O-MEOH(10.0)	3.84	4.44	4.32	
229	H ₂ O-MEOH(22.9)	3.97	4.72	4.47	
230	H ₂ O-MEOH(40.1)	4.60	5.54	4.66	
231	"	4.36	5.23	4.59	
232	H ₂ O-MEOH(64.1)	5.28	5.97	4.41	
233	"	4.78	5.97	4.91	2)
234	H ₂ O-MEOH(89.5)	6.54	7.47	4.65	
235	"	5.30	6.43	4.85	2)
236	H ₂ O-ETOH(3.18)	3.80	4.37	4.29	
237	H ₂ O-ETOH(6.85)	3.92	4.63	4.43	
238	H ₂ O-ETOH(7.18)	3.80	4.50	4.42	
239	H ₂ O-ETOH(9.10)	4.02	4.77	4.47	
240	H ₂ O-ETOH(17.1)	4.13	5.26	4.85	
241	H ₂ O-ETOH(28.2)	4.60	5.75	4.87	2)
242	"	4.60	5.57	4.69	
243	H ₂ O-ETOH(48.1)	5.14	6.28	4.86	2)
244	H ₂ O-ETOH(50.0)	5.25	6.30	4.77	3)
245	H ₂ O-ETOH(55.3)	5.30	6.65	5.07	2)
246	H ₂ O-ETOH(60.9)	5.63	6.79	4.88	2)
247	"	5.63	6.50	4.59	3)
248	H ₂ O-ETOH(84.4)	6.62	7.00	4.01	



Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
249	H ₂ O-ЭТОH(85.5)	5.75	7.00	4.97	2)
250	H ₂ O-D(4.86)	4.18	4.86	4.40	
251	H ₂ O-D(14.3)	5.09	5.80	4.43	3)
252	H ₂ O-D(17.0)	6.12	6.32	3.92	
253	H ₂ O-D(32.3)	7.02	7.70	4.40	3)
254	H ₂ O-D(48.2)	8.80	9.20	4.12	3)
255	"	9.14	9.20	3.78	2)3)
256	H ₂ O-DMFA(18.9)	4.90	5.25	4.07	
257	H ₂ O-DMFA(41.2)	7.15	7.90	4.47	
258	H ₂ O-DMFA(67.8)	9.35	10.20	4.57	
259	DMFA	11.60	12.26	4.38	
260	FA	5.50	6.26	4.58	
261	BU ₄ NBR(7.75M)	5.74	6.30	4.28	
262	DG	6.64	6.96	4.04	
263	BUOH	8.03	9.18	4.87	2)
264	C ₆ H ₁₃ OH	7.92	9.11	4.91	2)
265	I-BUOH	8.85	10.20	5.07	2)
266	T-BUOH	8.82	9.80	4.70	
267	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	8.34	9.62	5.00	2)
268	CH ₃ COC ₆ H ₅	8.61	9.80	4.91	2)

с_с-HexCOOH

269	H ₂ O	4.90	4.20	4.20	1)
270	H ₂ O-MEOH(30.9)	6.11	5.24	4.03	
271	H ₂ O-MEOH(36.0)	6.11	5.33	4.12	3)
272	MEOH	10.04	9.36	4.22	
273	H ₂ O-ЭТОH(23.6)	6.45	5.70	4.15	
274	"	6.45	5.48(31)	3.93	
275	H ₂ O-ЭТОH(28.1)	6.30	5.75	4.35	
276	"	6.30	5.57	4.17	
277	H ₂ O-ЭТОH(48.1)	7.10	6.28	4.08	
278	H ₂ O-ЭТОH(85.5)	7.83	7.07	4.14	
279	ЭТОH	10.77	10.12	4.25	
280	H ₂ O-MCS(48.6)	7.47	6.64	4.07	
281	H ₂ O-DMFA(31.2)	7.82	6.70	3.78	2)3)
282	H ₂ O-DMSO(2.72)	5.03(21)	4.33(12)	4.20	
283	H ₂ O-DMSO(5.96)	5.23(21)	4.72(12)	4.39	
284	H ₂ O-DMSO(9.67)	5.53(21)	4.70(12)	4.07	
285	H ₂ O-DMSO(14.0)	5.84(21)	4.92(12)	3.98	
286	H ₂ O-DMSO(19.5)	6.29(21)	5.25(12)	3.86	
287	H ₂ O-DMSO(26.7)	6.83(21)	5.74(12)	3.81	2)
288	H ₂ O-DMSO(35.5)	7.56(21)	6.40(12)	3.74	2)
289	H ₂ O-DMSO(48.6)	8.56(21)	7.30(12)	3.64	2)
290	H ₂ O-DMSO(59.4)	9.44(21)	8.08(12)	3.54	2)
291	"	9.44(21)	8.97	4.43	4)

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
292	H ₂ O-DMSO(70.0)	10.21(21)	8.69(12)	3.38	2)
293	H ₂ O-DMSO(83.0)	11.23(21)	9.45(12)	3.12	2)
294	"	11.23(21)	10.44	4.11	5)
295	(CH ₂ OH) ₂	8.03	7.65	4.52	
296	T-BUOH	15.82(15)	15.10(15)	4.18	
297	CH ₃ CN	23.3(15)	20.70	2.30	1)
с - BuCOOH					
298	H ₂ O	4.79	4.20	4.20	1)
299	MEOH	9.89	9.36	4.26	
300	H ₂ O-ЕТОH(23.6)	6.21	5.70	4.28	
301	"	6.21	5.48(31)	4.06	
302	ЕТОH	10.63	10.12	4.28	
303	(CH ₂ OH) ₂	7.88	7.65	4.56	
с - PeOOH					
304	H ₂ O	4.99	4.20	4.20	1)
305	MEOH	10.15	9.36	4.20	
306	H ₂ O-ЕТОH(23.6)	6.48	5.70	4.21	
307	"	6.48	5.48(31)	3.99	
308	ЕТОH	10.76	10.12	4.36	
309	(CH ₂ OH) ₂	8.05	7.65	4.59	
	 -COOH				
310	H ₂ O	5.08	4.20	4.20	1)
311	H ₂ O-MEOH(13.0)	5.61	4.60	4.07	3)
312	H ₂ O-MEOH(30.9)	6.26	5.24	4.06	
313	MEOH	10.23	9.36	4.21	
314	H ₂ O-ЕТОH(23.6)	6.75	5.70	4.03	
315	"	6.75	5.48(31)	3.81	2)
316	H ₂ O-ЕТОH(28.1)	6.87	5.75	3.96	
317	"	6.87	5.57	3.78	2)
	 -COOH				
318	H ₂ O	4.88	4.20	4.20	1)
319	H ₂ O-MEOH(13.0)	5.39	4.60	4.09	3)
320	H ₂ O-MEOH(30.9)	6.04	5.24	4.08	
l - NaphtCOOH					
321	H ₂ O	3.69	4.20	4.20	1)
322	H ₂ O-ЕТОH(23.6)	5.50	5.70	3.89	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
323	H ₂ O-ЭТОН(23.6)	5.50	5.48(31)	3.67	2)
324	H ₂ O-BCS(12.1)	5.89	5.69	3.49	2)
325	H ₂ O-АН(7.57)	4.74	5.00	3.95	
326	H ₂ O-D(4.86)	4.53	4.86	4.02	
2 - NaphtCOOH					
327	H ₂ O	4.17	4.20	4.20	1)
328	H ₂ O-ЭТОН(23.6)	5.67	5.70	4.20	
329	"	5.67	5.48(31)	3.98	
330	H ₂ O-ЭТОН(43.1)	6.10	6.24	4.31	
331	H ₂ O-BCS(12.1)	5.95	5.69	3.91	
332	H ₂ O-АН(7.57)	4.94	5.00	4.23	
333	H ₂ O-D(4.86)	4.89	4.86	4.14	
HCl					
334	H ₂ O	-7.00(22)	4.20	4.20	1)
335	CH ₃ NO ₂	8.10(17)	19.50(17)	4.40	
336	CH ₃ CN	8.90(17)	20.70	4.80	1)
HOOCOOH					
337	H ₂ O	1.29	4.20	4.20	1)
338	H ₂ O-MEOH(10.0)	1.65	4.40	4.04	
339	MEOH	5.34(23)	9.36	4.31	
340	H ₂ O-ЭТОН(7.18)	1.38	4.50	4.41	
341	H ₂ O-ЭТОН(8.91)	1.44(24)	4.77	4.62	
342	H ₂ O-ЭТОН(17.1)	1.97	5.26	4.58	
343	H ₂ O-ЭТОН(20.7)	2.03(24)	5.33	4.59	
344	H ₂ O-ЭТОН(31.7)	2.52	5.94	4.71	
345	H ₂ O-ЭТОН(37.0)	2.54(24)	5.98	4.73	
346	H ₂ O-ЭТОН(61.0)	3.39(24)	6.74	4.64	
347	ЭТОН	6.58	10.12	4.83	1)
348	"	6.91(24)	10.12	4.40	
349	H ₂ O-MCS(48.6)	3.24	6.63	4.68	
350	BU4NBR(7.75M)	2.91	6.30	4.68	
351	FA	2.83	6.36	4.82	1)
352	DMFA	8.2(20)	11.55(20)	4.64	
353	DMSO	6.2	11.0	6.09	1)
354	CH ₃ CN	14.50(25)	20.70	7.49	1)
355	MACA	3.55(20)	6.6(20)	4.34	
HOOCOOH					
356	H ₂ O	4.29	4.20	4.20	1)

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
357	H ₂ O-MEOH(10.0)	4.81	4.44	3.92	
358	MEOH	8.27(23)	9.36	5.38	1)
359	H ₂ O-ЕТОH(3.32)	4.19	4.31	4.41	
360	H ₂ O-ЕТОH(7.18)	4.41	4.50	4.38	
361	H ₂ O-ЕТОH(8.91)	4.84(24)	4.77	4.12	
362	H ₂ O-ЕТОH(11.7)	4.71	4.82	4.40	
363	H ₂ O-ЕТОH(17.1)	5.11	5.26	4.44	
364	H ₂ O-ЕТОH(20.7)	5.45(24)	5.33	4.17	
365	H ₂ O-ЕТОH(37.0)	6.06(24)	5.98	4.21	
366	H ₂ O-ЕТОH(61.0)	7.28(24)	6.74	3.75	1)
367	ЕТОH	10.12(24)	10.12	4.29	
368	H ₂ O-MCS(48.6)	6.85	6.63	4.07	
369	BU4NBR(7.75M)	6.09	6.30	4.50	
370	FA	6.39(18)	6.36	4.26	
371	DMFA	14.15(20)	11.55(20)	1.69	1)8)
372	DMSO	14.9	11.0	0.99	1)
373	CH ₃ CN	27.7(25)	20.70	-2.61	1)
374	MACA	7.05(20)	6.6(20)	3.79	1)
HOOCCH ₂ COOH					
375	H ₂ O	2.82	4.20	4.20	1)
376	H ₂ O-MEOH(10.0)	2.91	4.44	4.35	
377	H ₂ O-MEOH(22.9)	3.29	4.87	4.40	
378	H ₂ O-MEOH(64.1)	4.14	5.97	4.65	
379	H ₂ O-MEOH(80.1)	4.42	6.12	4.52	
380	MEOH	7.66(23)	9.36	4.52	
381	H ₂ O-ЕТОH(7.18)	3.05	4.50	4.27	
382	H ₂ O-ЕТОH(8.91)	3.16(24)	4.77	4.43	
383	H ₂ O-ЕТОH(17.1)	3.36	5.26	4.72	1)
384	H ₂ O-ЕТОH(20.7)	3.42(24)	5.33	4.73	
385	H ₂ O-ЕТОH(31.7)	3.76	5.94	5.00	1)
386	H ₂ O-ЕТОH(37.0)	3.78(24)	5.98	5.02	1)
387	H ₂ O-ЕТОH(55.3)	4.24	6.65	5.00	1)
388	H ₂ O-ЕТОH(61.0)	4.37(24)	6.74	5.19	1)
389	ЕТОH	7.91	10.12	5.03	1)
390	H ₂ O-MCS(48.6)	4.28	6.63	5.17	1)
391	BU4NBR(7.75M)	3.43	6.30	5.69	1)
392	FA	4.38(18)	6.36	4.80	1)
393	DMFA	7.8(20)	11.55(20)	7.28	1)8)
394	DMSO	7.2(26)	11.0	6.62	1)
395	CH ₃ CN	15.3(25)	20.70	8.22	1)
396	MACA	4.30(20)	6.6(20)	5.12	1)8)
⁻ OOCCH ₂ COOH					
397	H ₂ O	5.69	4.20	4.20	1)

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
398	H2O-MEOH(10.0)	5.76	4.44	4.37	
399	H2O-MEOH(22.9)	6.34	4.87	4.22	
400	H2O-MEOH(40.1)	6.99	5.23	3.93	
401	H2O-MEOH(64.1)	7.65	5.97	4.01	
402	MEOH	10.64(23)	9.36	4.52	
403	H2O-ETOH(7.18)	5.80	4.50	4.39	
404	H2O-ETOH(8.91)	6.36(24)	4.77	4.10	
405	H2O-ETOH(17.1)	6.49	5.26	4.46	
406	H2O-ETOH(20.7)	7.06(24)	5.33	3.96	
407	H2O-ETOH(31.7)	7.22	5.94	4.41	
408	H2O-ETOH(37.0)	7.77(24)	5.98	3.90	
409	H2O-ETOH(55.3)	7.97	6.65	4.37	
410	H2O-ETOH(61.0)	9.02(24)	6.74	3.41	1)
411	ETOH	12.72(24)	10.12	3.09	1)
412	H2O-MCS(48.6)	8.83	6.63	3.49	1)
413	BU4NBR(7.75M)	8.30	6.30	3.69	1)
414	FA	8.34(18)	6.36	3.71	1)
415	DMFA	20.8(27)	12.26	-2.85	1)
416	DMSO	18.55(26)	11.0	-1.86	1)
417	CH3CN	30.5(25)	20.70	-4.11	1)
418	MACA	9.0(20)	6.6(20)	3.24	1)8)

HOOC(CH₂)₂COOH

419	H2O	4.19	4.20	4.20	1)
420	H2O-MEOH(10.0)	4.73	4.87	4.33	
421	H2O-MEOH(40.1)	5.20	5.23	4.22	
422	H2O-MEOH(64.1)	5.77	5.97	4.39	
423	H2O-MEOH(80.1)	6.09	6.12	4.22	
424	MEOH	9.32(23)	9.36	4.22	
425	H2O-ETOH(3.18)	4.34	4.37	4.22	
426	H2O-ETOH(6.85)	4.50	4.63	4.32	
427	H2O-ETOH(7.18)	4.35	4.50	4.34	
428	H2O-ETOH(8.91)	4.55(24)	4.77	4.41	
429	H2O-ETOH(17.1)	4.82	5.26	4.63	
430	H2O-ETOH(20.7)	5.02(24)	5.33	4.50	
431	H2O-ETOH(31.7)	5.36	5.94	4.77	
432	H2O-ETOH(37.0)	5.53(24)	5.98	4.64	
433	H2O-ETOH(55.3)	6.02	6.65	4.82	1)
434	H2O-ETOH(61.0)	6.14(24)	6.74	4.79	
435	H2O-ETOH(73.6)	6.36	6.91	4.80	1)
436	"	6.36	6.52	4.35	
437	ETOH	9.58	10.12	4.73	
438	H2O-MCS(48.6)	6.07	6.63	4.75	
439	BU4NBR(7.75M)	5.59	6.30	4.90	1)

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
440	FA	6.00(18)	6.36	4.55	
441	DMFA	10.4(27)	12.26	6.05	1)
442	DMSO	9.5(26)	11.0	5.65	1)
443	CH ₃ CN	17.6(25)	20.70	7.29	1)
-OOC(CH ₂) ₂ COOH					
444	H ₂ O	5.58	4.20	4.20	1)
445	H ₂ O-MEOH(10.0)	5.71	4.44	4.31	
446	H ₂ O-MEOH(22.9)	6.17	4.87	4.28	
447	H ₂ O-MEOH(40.1)	6.70	5.23	4.11	
448	H ₂ O-MEOH(64.1)	7.39	5.97	4.16	
449	H ₂ O-MEOH(80.1)	7.76	6.12	3.94	
450	MEOH	11.19(23)	9.36	3.75	2)
451	H ₂ O-ETOH(7.18)	5.72	4.50	4.36	
452	H ₂ O-ETOH(8.91)	6.24(24)	4.77	4.11	
453	H ₂ O-ETOH(17.1)	6.25	5.26	4.59	
454	H ₂ O-ETOH(20.7)	6.79(24)	5.33	4.12	
455	H ₂ O-ETOH(31.7)	6.86	5.94	4.66	
456	H ₂ O-ETOH(37.0)	7.51(24)	5.98	4.05	
457	H ₂ O-ETOH(55.3)	7.64	6.65	4.59	
458	H ₂ O-ETOH(61.0)	8.54(24)	6.74	3.78	2)
459	ETOH	12.11	10.12	3.59	1)
460	H ₂ O-MCS(48.6)	8.11	6.63	4.10	
461	BU4NBR(7.75M)	7.71	6.30	4.17	
462	FA	8.03(18)	6.36	3.81	2)
463	DMFA	19.9(27)	12.26	-2.06	1)
464	"	17.21(28)	12.26	-0.63	1)
465	DMSO	16.7(26)	11.0	-0.12	1)
466	CH ₃ CN	29.0(25)	20.70	-2.62	1)
HOOC(CH ₂) ₃ COOH					
467	H ₂ O	4.33	4.20	4.20	1)
468	H ₂ O-ETOH(7.18)	4.44	4.50	4.39	
469	H ₂ O-ETOH(8.91)	4.73	4.74	4.34	
470	H ₂ O-ETOH(17.1)	4.96	5.26	4.63	
471	H ₂ O-ETOH(20.7)	5.22	5.47	4.58	
472	H ₂ O-ETOH(31.7)	5.56	5.94	4.71	
473	"	5.89	5.94	4.38	
474	H ₂ O-ETOH(37.0)	5.89	5.98	4.42	
475	H ₂ O-ETOH(55.3)	6.36	6.65	4.62	
476	H ₂ O-ETOH(61.0)	6.70	6.77	4.40	
477	ETOH	10.22	10.12	4.23	
478	H ₂ O-MCS(48.6)	7.17	6.63	3.79	2)
479	BU4NBR(7.75M)	6.47	6.30	4.16	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
480	FA	6.22(18)	6.26	4.37	
481	DMFA	10.85(20)	11.55(20)	5.05	1)8)
482	CH ₃ CN	19.20(25)	20.70	5.83	1)
483	MACA	6.85(20)	6.6(20)	4.08	
$\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$					
484	H ₂ O	5.43	4.20	4.20	1)
485	H ₂ O-ЭТОН(7.18)	5.58	4.50	4.35	
486	H ₂ O-ЭТОН(8.91)	5.85	4.77	4.35	
487	H ₂ O-ЭТОН(17.1)	6.13	5.26	4.56	
488	H ₂ O-ЭТОН(20.7)	6.37	5.33	4.39	
489	H ₂ O-ЭТОН(31.7)	6.73	5.94	4.64	
490	"	7.22	5.94	4.15	
491	H ₂ O-ЭТОН(37.0)	7.22	5.98	4.19	
492	H ₂ O-ЭТОН(55.3)	7.51	6.63	4.55	
493	H ₂ O-ЭТОН(61.0)	8.25	6.74	3.92	2)
494	ЭТОН	11.86	10.12	3.69	1)
495	BU4NBR(7.75M)	7.22	6.30	4.51	
496	FA	8.21(18)	6.36	3.58	1)
497	DMFA	13.8(20)	11.55(20)	3.18	1)8)
498	CH ₃ CN	29.95(25)	20.70	-3.82	1)

ж Если ссылки на источники соответствующих pK_a не указаны в скобках, то они приведены в таблицах 8, 9.

Примечания:

- 1) Величины pK_{js}^o , которые предварительно исключены из выборки данных, подвергнуты обработке согласно уравнению (8).
- 2) Величины pK_{js}^o , которые исключены в ходе обработки данных согласно уравнению (8).
- 3) Значения pK_{os}^o найдены из зависимости pK_{os}^o от M% соответствующего органического компонента бинарной смеси органический растворитель -- вода.
- 4) Величина pK_{os}^o для 59,0 M% ДМСО.
- 5) Величина pK_{os}^o для 82,8 M% ДМСО.
- 6) Значение pK_{js}^o найдено исходя из корреляции величины pK_{js}^x с σ^o .
- 7) Значение pK_{os}^o найдено исходя из корреляции величин pK_{os}^x с ζ^o .
- 8) pK_a при 40°C.
- 9) Через w% обозначены объемные проценты.

Таблица 2

Результаты обработки величин pK_{j0}^0 по уравнению (9)

$$pK_{j0}^0 = (pK_{j0}^0 - pK_{00}^0) + j pK_{00}^0 \quad (j = const)$$

№ пп	Кислота	$(pK_{j0}^0 - pK_{00}^0)$ выч.	Наклон $\frac{d}{dj}$							
			3	4	5	6	7	8		
I.	PhOH	5,63±0,09	5,79	5,79	1,020±0,012	0,996	0,349	60/60		
		5,67±0,09	5,79	5,79	1,019±0,009	0,997	0,276	55/60		
		5,79±0,06	5,79	5,79	1,007±0,008	0,998	0,211	47/60		
2.	PhSH	2,41±0,19	2,34	0,969±0,036	0,996	0,080	5/5			
3.	PhCH ₂ COOH	-0,007±0,167	0,11	1,021±0,021	0,997	0,305	14/14			
		-0,143±0,058	0,11	1,029±0,008	0,999	0,123	13/14			
4.	PhCH ₂ CH ₂ COOH	0,614±0,174	0,48	0,952±0,031	0,993	0,087	12/12			
5.	CH ₃ COOH	0,107±0,057	0,55	1,038±0,003	0,996	0,232	130/130			
		0,292±0,055	0,55	1,006±0,008	0,996	0,200	125/130			
		0,512±0,050	0,55	0,972±0,007	0,996	0,146	113/130			
6.	HCOOH	-0,621±0,177	-0,48	0,968±0,025	0,986	0,321	41/42			
		-0,543±0,143	-0,48	0,947±0,022	0,991	0,254	37/42			
		-0,428±0,126	-0,48	0,925±0,019	0,998	0,210	33/42			
7.	o-HexCOOH	0,776±0,177	0,70	1,020±0,026	0,992	0,307	27/27			
		0,839±0,050	0,70	0,987±0,007	0,996	0,081	16/27			

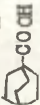
	1	2	3	4	5	6	7	8
8. $c\text{-FeCOOH}$			0,990 \pm 0,222	0,79	0,963 \pm 0,031	0,997	0,164	6/6
9. $c\text{-BuCOOH}$			0,998 \pm 0,125	0,79	0,971 \pm 0,018	0,999	0,094	5/6
10. 			0,695 \pm 0,187	0,59	0,974 \pm 0,026	0,998	0,138	6/6
11. $(\text{COOH})_2$			1,21 \pm 0,20	0,88	0,975 \pm 0,034	0,995	0,144	8/8
			-2,91 \pm 0,19	-2,91	0,940 \pm 0,028	0,994	0,235	15/15
			-3,19 \pm 0,12	-2,91	0,986 \pm 0,018	0,998	0,133	13/15
12. OOC^-COOH			-0,045 \pm 0,216	0,09	1,022 \pm 0,037	0,990	0,214	15/15
			-0,068 \pm 0,13	0,09	1,010 \pm 0,022	0,997	0,122	12/15
13. $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$			-1,36 \pm 0,18	-1,38	0,949 \pm 0,031	0,995	0,143	9/9
14. $\text{OOC}^-\text{CH}_2\text{COOH}$			1,63 \pm 0,23	-1,49	0,972 \pm 0,042	0,988	0,185	13/13
15. $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}^-\text{H}$			0,029 \pm 0,17	-0,01	0,950 \pm 0,028	0,991	0,190	19/19
16. $\text{OOC}^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$			0,827 \pm 0,26	1,38	1,099 \pm 0,045	0,985	0,223	18/18
			0,839 \pm 0,120	1,38	1,112 \pm 0,032	0,995	0,144	15/18
17. $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$			-0,197 \pm 0,174	0,13	1,029 \pm 0,029	0,996	0,143	14/16
18. $\text{OOC}^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$			1,03 \pm 0,43	1,23	1,010 \pm 0,076	0,970	0,206	11/11
			1,47 \pm 0,36	1,23	0,921 \pm 0,063	0,978	0,152	10/11
19. HCl			-11,1 \pm 0,2	-11,2	0,973 \pm 0,011	0,999	0,150	3/3

Таблица 3

Результаты обработки величин pK_{js}^O по уравнению (10)

$$pK_{js}^O = (pK_{os}^O - pK_{oo}^O) + \chi pK_{jo}^O \quad (\chi = const)$$

№ ПП	Среды		$(pK_{os}^O - pK_{oo}^O)_{выч}$	4	Наклон χ	r	s	n_j/n_j^O
	1	2						
1.	H ₂ O-MeOH	(10,0)	0,251±0,068	0,24	0,976±0,014	0,999	0,098	9/10
2.	H ₂ O-MeOH	(22,9)	0,517±0,112	0,67	1,011±0,021	0,998	0,126	8/8
3.	H ₂ O-MeOH	(30,9)	1,22±0,16	1,04	0,970±0,028	0,997	0,138	6/6
4.	H ₂ O-MeOH	(40,1)	1,02±0,15	1,19	1,006±0,029	0,997	0,170	8/8
5.	H ₂ O-MeOH	(64,1)	1,61±0,21	1,77	0,997±0,040	0,993	0,234	8/8
6.	H ₂ O-MeOH	(89,5)	2,69±0,48	2,23	0,978±0,095	0,968	0,521	6/6
			3,43±0,17	2,23	0,892±0,031	0,997	0,161	4/6
7.	H ₂ O-EtOH	(11,7)	0,320±0,119	0,62	1,034±0,020	0,999	0,099	4/4
8.	H ₂ O-EtOH	(17,1)	0,485±0,146	1,06	1,048±0,027	0,996	0,152	11/11
9.	H ₂ O-EtOH	(23,6)	1,59±0,17	1,38	0,965±0,034	0,992	0,184	11/12
10.	H ₂ O-EtOH	(31,7)	1,05±0,22	1,74	1,071±0,041	0,992	0,224	11/11
11.	H ₂ O-EtOH	(55,3)	1,62±0,17	2,32	1,070±0,030	0,997	0,159	8/9
12.	Bu ₄ NBr	(7,75m)	1,99±0,13	2,10	1,008±0,025	0,992	0,133	9/11
13.	EtOH		6,00±0,17	5,83	0,947±0,029	0,995	0,208	9/11
14.	MeOH		5,76±0,12	5,16	0,858±0,021	0,998	0,102	6/6
15.	DMSO		7,17±0,27	6,80	0,943±0,040	0,996	0,248	5/5

I	2	3	4	5	6	7	8
16. ДМФА		8,17±0,26	8,06	0,989±0,045	0,996	0,227	4/4
17. CH ₃ CN		16,49±0,14	16,50	1,061±0,031	0,998	0,431	5/5
		16,30±0,07	16,50	1,059±0,015	0,999	0,214	4/5
18. CH ₃ NO ₂		15,40±0,05	15,30	1,038±0,014	0,999	0,174	5/5
19. HMPTA		3,97±0,10	4,05	1,02	0,999	-	2/2
20. t-BuOH		10,97±0,00	10,9	0,984	0,999	-	2/2
21. H ₂ O-DMSO(2,72)		0,096±0,013	0,13	1,010±0,002	0,999	0,009	4/4
22. H ₂ O-DMSO(9,67)		0,331±0,011	0,50	1,037±0,001	0,999	0,008	4/4
23. H ₂ O-DMSO(14,0)		0,519±0,008	0,72	1,048±0,001	0,999	0,002	4/4
24. H ₂ O-DMSO(19,5)		0,769±0,009	1,05	1,065±0,001	0,999	0,008	4/4
25. H ₂ O-DMSO(26,7)		1,267±0,008	1,54	1,064±0,001	0,999	0,002	4/4
26. H ₂ O-DMSO(35,5)		1,978±0,054	2,20	1,063±0,008	0,999	0,038	4/4
27. H ₂ O-DMSO(46,6)		2,936±0,124	3,10	1,058±0,019	0,999	0,089	4/4
28. H ₂ O-DMSO(59,4)		3,796±0,182	3,88	1,056±0,028	0,999	0,130	4/4
29. H ₂ O-DMSO(70,0)		4,455±0,283	4,49	1,052±0,044	0,997	0,203	4/4
30. H ₂ O-DMSO(83,0)		5,172±0,409	5,25	1,099±0,064	0,995	0,293	4/4

Таблица 4

Величины отклонений уравнения (7) $\Delta r_k = (r_k^0)_{\text{выч}} - r_k^0$ для дитионных кислот $\text{OOS}(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{H}$

№ п/п	С р е д а	n=0			n=1			n=2			n=3		
		0	-0,08	0,17	0	0,17	0	0	0,11	0	0	0	0
1.	H ₂ O	0	-0,08	0,17	0	0,17	0	0,11	0	0	0	0	
2.	MeOH(10,0)	-	-	-0,19	-	-0,19	-	-0,04	-	-	-	-	
3.	MeOH(64,1)	1,10	1,10	0,21	1,10	0,21	1,10	-0,45	1,10	1,10	1,10	1,10	
4.	MeOH	0,18	0,18	0,19	0,18	0,19	0,18	0,16	0,18	0,18	0,18	0,18	
5.	H ₂ O-EtOH(7,18)	-0,08	-0,08	-0,10	-0,08	-0,10	-0,08	-0,09	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	
6.	H ₂ O-EtOH(8,91)	0,24	0,24	0,26	0,24	0,26	0,24	0,39	0,24	0,24	0,24	0,24	
7.	H ₂ O-EtOH(17,1)	-	-	-0,24	-	-0,24	-	-0,08	-	-	-	-	
8.	H ₂ O-EtOH(20,7)	-	-	0,21	-	0,21	-	0,45	-	-	-	-	
9.	H ₂ O-EtOH(31,7)	-	-	-0,30	-	-0,30	-	-0,15	-	-	-	-	
10.	H ₂ O-EtOH(37,0)	-	-	0,15	-	0,15	-	0,39	-	-	-	-	
11.	H ₂ O-EtOH(55,3)	-	-	-0,79	-	-0,79	-	-0,42	-	-	-	-	
12.	H ₂ O-EtOH(61,0)	0,09	0,09	-1,11	0,09	-1,11	0,09	-0,61	0,09	0,09	0,09	0,09	
13.	EtOH	0,30	0,30	-0,51	0,30	-0,51	0,30	-0,03	0,30	0,30	0,30	0,30	
14.	Bu ₄ Br(7,75м)	0,06	0,06	-0,49	0,06	-0,49	0,06	-0,39	0,06	0,06	0,06	0,06	
15.	FA	-2,51	-2,51	-7,76	-2,51	-7,76	-2,51	-4,83	-2,51	-2,51	-2,51	-2,51	
16.	DMFA	-3,81	-3,81	-6,06	-3,81	-6,06	-3,81	-4,32	-3,81	-3,81	-3,81	-3,81	
17.	DMSO	-6,81	-6,81	-6,31	-6,81	-6,31	-6,81	-6,82	-6,81	-6,81	-6,81	-6,81	
18.	CH ₃ CN	-0,41	-0,41	-0,96	-0,41	-0,96	-0,41	-	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	
19.	MAcA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Таблица 5

Величины pK_2 и отклонения уравнения (7) $\Delta pK = (pK_{00}^O)_{\text{вч}} - pK_{00}^O$
 для фталевых кислот - $^-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

№ пп	Сред а	Орто				Мета				Пара	
		pK_2^*	ΔpK	pK_2^*	ΔpK	pK_2^*	ΔpK	pK_2^*	ΔpK	pK_2^*	ΔpK
I	2	3	4	5	6	7	8				
1.	H ₂ O	5,40	0	4,62	0	4,46	0				
2.	MeOH(64,1)	7,74	-0,57								
3.	MeOH	9,79(23)	0,76	10,61(29)	-0,84	10,30(29)	-0,68				
4.	"	12,1(29)	-1,54								
5.	"	11,65	-1,09								
6.	H ₂ O-EtOH(7,16)	5,65	0,05								
7.	H ₂ O-EtOH(17,1)	6,56	-0,10								
8.	H ₂ O-EtOH(31,7)	7,43	-0,29								
9.	H ₂ O-EtOH(55,3)	8,11	-0,26								
10.	EtOH	12,17	-0,85								
11.	Bu ₄ NBr(7,75m)	8,25	-0,75	5,95	0,73	6,58	-0,02				
12.	PA	7,72(18)	-0,16								
13.	DMPA	>15,0(20)	>-3,25								
14.	DMSO	6,0	-3,80	12,3(29)	-0,88	12,15(18)	-0,74				
15.	CH ₃ CN	29,8(30)	-7,90	23,0(29)	-1,88	12,1(29)	-0,84				
16.	МАСА	8,80(18)	-0,60			7,10(18)	-0,24				

* Осылки на источники pK_a указаны как в табл. I.

Можно отметить, что уравнение (9) (и следовательно, соотношение (3) соблюдается удовлетворительно для HCl, а также для двухосновных кислот, если исключить из рассмотрения среды, для которых параметр электрофильности E существенно отличается от соответствующей величины для воды.

Величины отклонений (pK_{CO}^0)_{выч} - pK_{CO}^0 для pK_{a2} дикарбоновых кислот типа $^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($Z = -1$) приведены в табл. 4. В табл. 5 приведены аналогичные величины для pK_{a2} о-, м- и п-фталевых кислот. Наибольшие отклонения (от -3.2 до -8 логарифмических единиц) как для кислот $^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ так и для о-фталевой кислоты наблюдаются в случае ДМСО, диметилформамида и ацетонитрила.

Таким образом найдено, что в случае всех охваченных индивидуальных растворителей и бинарных смесей незаряженные OH- (и SH-) кислоты, при переходе от одного растворителя к другому, меняют свою силу одинаково, т.е. соблюдается постулат Бренстеда (I), если только рассматривать кислоты с одним и тем же стандартным заместителем (в данном случае X = H) или с радикалами, эффективные электроотрицательности которых различаются мало.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.N. Brønsted, Ztschr. Phys. Chem. A, 169, 52 (1934).
2. J.N. Brønsted, Var., 61, 2049 (1928).
3. Н.А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд-во ХГУ, Харьков, 1959, стр. 536.
4. А.И. Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. Изд-во АН СССР, Москва, 1960, стр. 250.
5. J.C. Halle et R. Schaal, Anal. Chim. Acta, 60, 197 (1972).
6. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 293 (1980).
7. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 333 (1980).
8. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том I(I), Москва, 1975.
9. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том II(I), Москва, 1976.

10. И.А. Коппель, А.И. Паю. Реакц. способн. орг. соедин., II, 139 (1974).
И.А. Коппель, Д.Б. Коппель. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 56 (1978).
11. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", 1977, стр. 332.
12. J.C. Halle, R. Gaboriaud et R. Schaal, Bull.Soc.Chim. France, 5, 2047(1970).
13. D.V. Jahagirdar, D.M. Shelke, and R.G. Deahpande, J. Chem. Soc., Perkin II, 1977, 1513.
14. В.М. Нуммерт. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 268(1981).
15. М.К. Chantooni, Jr. and I.M. Kolthoff, Anal.Chem., 51, 133(1979).
16. Б.А. Королев, Е.И. Кашковская. Ж. общ. хим., 49, 2360(1979).
17. Б.А. Королев, Е.И. Кашковская. Ж. общ. хим., 49, 909 (1979).
18. U.N. Daeh, Thermochemica Acta, 32,33(1979).
19. E. Grünwald and B.J. Berkowitz, J. Am. Chem. Soc., 73, 4939(1951).
20. E. Bonlangier et J. Vedel, J. Electroanal. Chem., 40, 133(1972).
21. J. Kirchnerova, J. C. Halle, F.G. Farrell, R.Schaal et J.T. Edward, C. r. Acad. sci, Ser. C, 281,63(1975).
22. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. Изд-во "Химия", М., (1964).
23. C. Liteanu and A. Blazsek-Bodo, Revue Roumaine de Chim., 17, 1465(1972).
24. G. Bonhomme and J. Juillard, J. Chim. Phys., 71, 1097(1974).
25. J.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr., J. Am. Chem. Soc., 97, 1376(1975).
26. J.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr., J. Am. Chem. Soc., 98, 5063(1976).
27. E. Roletto and J. Juillard, J. Solution Chem., 3,127(1974)
28. J.M. Kolthoff, M.K. Chantooni Jr., and H. Smagowski, Anal. Chem. 42, 1622(1970).

29. J.M. Kolthoff, and M.K. Chantooni, Jr., J. Am. Chem. Soc., 98, 7465(1976).
30. M.K. Chantooni, Jr., and J.M. Kolthoff, J. Phys. Chem. 79, 1176(1975).
31. A.J.M. Reuvera, H. van Bekkum, and B.M. Wepeter, Tetrahedron, 26, 2683(1970)
32. Н.А. Измайлов, И.Ф. Забара. Сборник работ по физической химии. Изд-во АН СССР, 1947, стр. 310.

УДК 543.257.1 + 547.583.5

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ
В ВОДНО-ДИОКСАНОВЫХ РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДНЫХ
ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В.И.Макурина, А.Н.Гайдукевич, Ю.В.Сыч,
Л.К.Осипенко, А.А.Кравченко, И.С.Шульга

Харьковский государственный фармацевтический институт
г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 26 мая 1983 г.

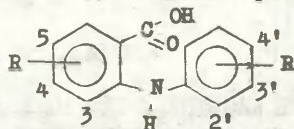
Методом потенциметрического титрования в 60%-м водном диоксане при 25°C измерены константы ионизации производных фенилантраниловой кислоты, проявляющих биологическую активность. Проведена корреляция величин pK_a с σ - константами Гаммета и σ^o - константами Гаммета - Тафта. Обсужден механизм передачи эффектов заместителей на реакционный центр.

Фенилантраниловые кислоты широко используются в аналитической практике в качестве редокс-индикаторов при количественном определении ряда веществ ^{1,2}, а также представляют интерес, как соединения с разносторонним фармакологическим эффектом ³⁻⁵. Кроме того, фенилантраниловые кислоты являются исходными реагентами для синтеза ряда производных акридина, обладающих биологической активностью ^{7,8}.

В связи с этим представляло интерес исследовать кислотно-основные равновесия ряда производных фенилантраниловой кислоты с целью изучения их реакционной способности и установления возможной связи между кислотно-основными свойствами и фармакологическим действием.

Для выполнения поставленной задачи методом потенциомет-

метрического титрования при 25°C определены константы кислотной ионизации производных фенилантраниловой кислоты общего строения



(значения R и R' приведены в таблице I).

Ввиду низкой растворимости в воде изменения pK_a проводились в 60%-м водном диоксане.

Таблица I

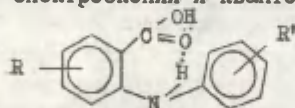
Константы ионизации производных фенилантраниловой кислоты в 60%-м водном диоксане

Серия	R	R'	pK_a					
			H	4-Cl	3-NO ₂	4-NO ₂	5-NO ₂ ; 3,5-(NO ₂) ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	
	H	6,96*	6,50	-	5,42	5,5I	-	
A	2 - CH ₃	7,00	6,65	-	5,54	5,60	4,44	
	3 - CH ₃	-	6,54	-	-	-	4,48	
B	4 - CH ₃	7,00	6,62	-	5,55	5,63	4,48	
B	2 - OCH ₃	7,12	6,60	5,79	5,65	5,69	4,57	
	3 - OCH ₃	-	-	5,59	-	5,48	4,40	
Г	4 - OCH ₃	7,06	6,6I	5,65	5,58	5,65	4,53	
	2 - Cl	6,82	6,3I	-	5,38	-	-	
	3 - Cl	-	6,26	-	-	5,30	-	
	4 - Cl	6,84	6,29	-	5,25	-	-	
	2 - Br	-	-	-	-	-	4,35	
	3 - Br	-	-	-	-	-	4,2I	
Д	4 - Br	-	6,34	-	5,23	5,29	4,26	
	3 - I	-	-	-	-	-	4,27	
	4 - I	-	6,35	-	-	-	4,26	
Серия		Е	Ж	З	И	К		

* Средние отклонения значений pK_a не превышают 0,09 ед.

Установлено, что величины pK_a (табл. I), характеризующие протонизацию карбоксильной группы, меняются в пределах 4,21 - 7,12 ед. и значительно зависят от природы заместителей в антралиловой части молекул (ΔpK_a в сериях А - Д равно 2,5 ед.). Электронно-акцепторные заместители в бензольном кольце антралилового фрагмента вызывает существенное повышение кислотности по сравнению с незамещенными аналогами. Особенно высокой кислотностью характеризуются 3,5-динитропроизводные фенилантралиловой кислоты (серия К). Количественная оценка влияния электронной природы радикалов в бензольном кольце антралиловой части исследуемых молекул на величины pK_a дана с помощью уравнения Гаммета (табл. 2, уравнения I - 5). Значения реакционных констант ($\rho = 1,69 - 1,78$) свидетельствует о высокой чувствительности реакционного центра к полярным влияниям заместителей.

Природа радикала в бензольном кольце, не содержащем карбоксильную группу, оказывает менее значительное влияние на величины pK_a (ΔpK_a в сериях Е - К составляет 0,3-0,4 ед.). Это можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между карбонильным кислородом и атомом водорода аминогруппы, наличие которой доказана методами электронной спектроскопии и квантовой химии⁹:



ВВС стабилизирует антралиловый фрагмент молекулы фенилантралиловой кислоты и фенильное кольцо оказывается повернутым относительно плоскости на угол 70° ⁹. Такая геометрия исследуемых соединений неблагоприятна для $p-\pi$ -сопряжения неподеленной электронной пары атома азота с каждым из фенильных колец и исключает возможность передачи электронных эффектов заместителей по механизму полярного резонанса последних с реакционным центром.

Значения pK_a фенилантралиловых кислот серий Е - К удовлетворительно коррелирует с σ^0 -постоянными Гаммета-Тафта¹⁰ (табл. 2, уравнения 6 - 10).

Таблица 2

Корреляционные уравнения зависимости pK_a замещенных фенилантраниловой кислоты от σ - констант Гаммета и σ^0 - постоянных Гаммета-Тафта

№ уравн.:	Серия:	Корреляционное уравнение	r	s
1	A*	$pK_a = 6,87 \pm 0,04 - (1,72 \pm 0,05) \sigma$	0,999	0,02
2	Б	$pK_a = 6,96 \pm 0,10 - (1,78 \pm 0,13) \sigma$	0,993	0,03
3	В	$pK_a = 6,95 \pm 0,09 - (1,69 \pm 0,11) \sigma$	0,996	0,03
4	Г	$pK_a = 6,94 \pm 0,08 - (1,70 \pm 0,09) \sigma$	0,991	0,04
5	Д	$pK_a = 6,63 \pm 0,10 - (1,72 \pm 0,12) \sigma$	0,992	0,06
6	Е	$pK_a = 6,96 \pm 0,02 - (0,46 \pm 0,09) \sigma^0$	0,997	0,02
7	Ж	$pK_a = 6,51 \pm 0,02 - (0,66 \pm 0,05) \sigma^0$	0,980	0,01
8	З	$pK_a = 5,46 \pm 0,01 - (0,76 \pm 0,02) \sigma^0$	0,999	0,01
9	И	$pK_a = 5,54 \pm 0,01 - (0,72 \pm 0,05) \sigma^0$	0,997	0,01
10	К	$pK_a = 4,43 \pm 0,01 - (0,58 \pm 0,03) \sigma^0$	0,995	0,01

ж Обозначение серий см. табл. 1

Экспериментальная часть

Константы ионизации определены потенциметрическим титрованием 0,001 М растворов исследуемых соединений при 25°C на приборе рН - 340. В качестве стандарта определена константа ионизации уксусной кислоты в 60%-м водном диоксане ($pK_a = 7,50$; $pK_a = 7,52$ и $7,49$ ¹¹). Определения pK_a проводили по методу полунейтрализации. Приведенные в табл. 1 величины представляют собой средние значения из 3 - 4-х определений.

Литература

1. Скот Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, М.: Мир, 1979, т. I, с. 480
2. А.С. № 960122 (СССР). Способ определения феррицианидионов, Мухтакова С.П., Фрумкина Н.С., Гусакова Н.Н., Воротилина М.Н., Чернышова Т.А., Гайдукевич А.Н. Оубл.

Б.И. № 35 23.09.82.

3. Тринус Ф.П., Мохорт Н.А., Клебанов Б.М. Нестероидные противовоспалительные средства. Киев,: Здоровье, 1975, 240 с.
4. Шварц Г.Я. Хим.фармац. журнал, 1980, т. 14 № 9, с. 22.
5. Лисков В.Б., Касперович В.Д., Педенчук А.К. и др. Там же, 1973, т. 7, № 6, с. 8.
6. Pat. 3812104 (USA). 5 - Arylsulfamylantranilic acids.
Werner L., Official Gazette, 1974, Vol.922, №3, p.909
7. Albert A.B., The Acridines. London: E. Arnold, 1966, 604 p.
8. Григоровский А.М. Успехи химии, 1962, т. 21, 65, с. 615.
9. Панкратов А.Н., Федоров Е.Е., Гусакова Н.И., Мухтакова С.П., Грибов Л.А. Теоретический конформационный анализ некоторых соединений фенилантранилового ряда. Рукопись деп. ОНИИТЭХИМ (г. Черкассы) № 176-ХП-Д81, 35 с.
10. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 324.
11. Douheret G., Bull. Soc. chim. de France, №4, 1412 (1967).

Реакц. способн.
орг. соед., т. 20,
в. 3(71), 1983.

УДК 543.257.1+547.756

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ АРИЛАМИДОВ И АРЕНСУЛЬФОНИЛАМИДОВ 2-ОКСИИДОЛИН-3-ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В.И.Макурина, В.В.Болотов, И.В.Бородай,
М.Бачова

Харьковский государственный фармацевтический
институт, г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 1 июня 1983 г.

Методом потенциметрического титрования в 60%-ом водном диоксане при 25°C определены pK_a ариламидов и аренсульфониламидов 2-оксииндолин-3-глиооксиловой кислоты. Установлено, что ариламиды 2-оксииндолин-3-глиооксиловой кислоты являются одноосновными, а соответствующие аренсульфониламиды - двуосновными кислотами. Величина pK_{a1} последних характеризует кислотность сульфамидной группы, а pK_{a2} - кислотность ОН-группы енольной формы этих соединений.

Ранее^I нами были изучены электрохимические свойства ряда производных 2-оксииндолина, представляющих интерес в биологическом отношении. В развитие исследований по установлению взаимосвязи между строением, физико-химическими свойствами и биологической активностью производных 2-оксииндолина нами определены величины pK_a кислотной ионизации ариламидов (I) и аренсульфониламидов 2-оксииндолин-3-глиооксиловой кислоты (II).

Ввиду того, что соединения I и II не растворяются в воде определение величин pK_a было проведено методом потенциметрического титрования в 60%-ом водном диоксане. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице. Как видно из приведенных результатов амиды I являются одноосновными кислотами, величины pK_a которых находятся в пределах 6,92-7,15 ед. Согласно данным² 3-ацилпроизводные

2-оксоиндолина, к которым относятся и соединения I, характеризуются высокой степенью енолизации. В связи с этим кислотно-основные равновесия для амидов I можно представить схемой А.

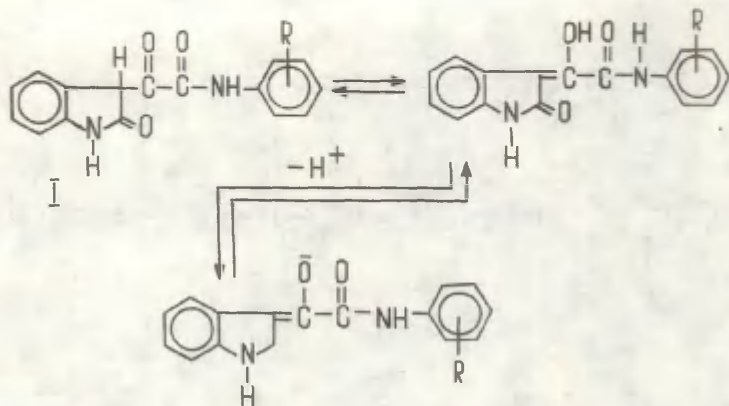


Схема А

Величины pK_a соединений I мало зависят от природы радикалов в бензольном ядре, что связано со значительной удаленностью последних от реакционного центра.

Аренсульфонамиды II ионизируют по двум ступеням. Величины pK_{a1} этих соединений изменяются в пределах 3,42-4,75 ед., а $^1pK_{a2}$ - 8,55-8,22 ед.

Сравнение полученных значений pK_a амидов обеих групп веществ свидетельствует о том, что pK_{a1} соединений II характеризует кислотность сульфамидной группы, а pK_{a2} , также как и pK_a амидов I, связано с ионизацией OH-группы енольной формы веществ II. В связи с этим кислотно-основные равновесия для последних можно представить схемой Б.

Природа радикалов в бензольном ядре аренсульфонил-амидов II оказывает существенное влияние на величину pK_{a1} этих соединений и мало влияет на значения pK_{a2} по тем же причинам, что и для соединений I.

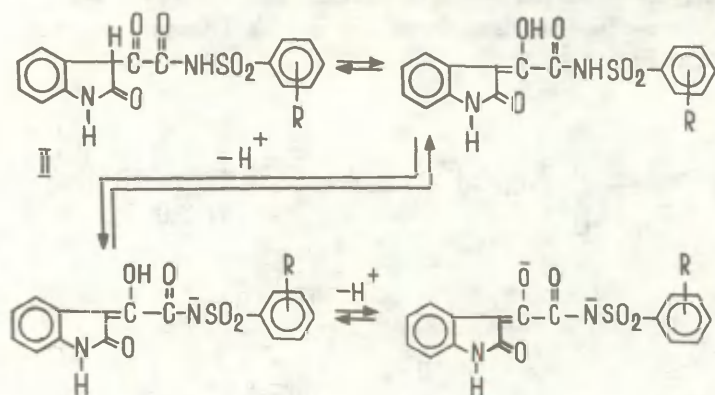


Таблица
 Константы ионизации арилами́дов и аренсульфо́нилими́дов
 2-оксоиндолин-3-глиокси́ловой кислоты в 60%-ом водном
 диоксане

Соединения I		Соединения II		
R	pK _a	R	pK _{a1}	pK _{a2}
H	6,81	H	4,25	8,05
4-CH ₃	7,01	4-NH ₂	4,85	8,22
4-OCH ₃	7,15	3-CH ₃	4,45	8,05
4-OH	7,01	4-CH ₃	4,43	8,16
3-Cl	6,95	4-NO ₂	3,42	8,09
4-Cl	7,05	3,5-Br ₂ ,		
4-Br	7,07	4-NH ₂	4,48	8,11
4-NO ₂	6,92			
2-COOH	5,43			
	7,53*			

Примечание. Средние отклонения значений pK_a не превышают 0,09 ед.

*pK_{a2}

Интересно отметить, что pK_{a2} веществ II практически на единицу превышают pK_a соединений I. Это связано с влиянием отрицательного заряда в анионе, образовавшемся по первой ступени ионизации.

Количественная оценка влияния природы радикалов в бензольном кольце веществ II на величины pK_{a1} осуществлена с помощью уравнения Гаммета-Тафта. Корреляционное уравнение названной зависимости, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид :

$pK_{a1} = 4,28 \pm 0,09 - (0,76 \pm 0,19)\sigma^{\circ}$; $r=0,99$, $s=0,09$
Значения σ° - констант заместителей взяты из³.

Сравнительно небольшое значение реакционной константы ($\rho = 0,76$) свидетельствует о невысокой чувствительности реакционного центра (сульфамидной группы) к полярным влияниям заместителей в бензольном кольце аренсульфонил-амидной части молекулы соединений II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы ионизации определяли потенциометрическим титрованием 0,001 М растворов исследуемых соединений в 60%-ом водном диоксане при 25°C на приборе рН-340.

Предварительно было установлено, что используемый для титрования стеклянный электрод в названном растворителе обладал удовлетворительной водородной функцией. В качестве стандарта определяли pK_a уксусной кислоты в 60%-ом водном диоксане ($pK_a^{\text{эксп.}} = 7,51$; $pK_a = 7,52$ и $7,49^4$).

Измерение и вычисление pK_a проводили по методике⁵. Для титрования использовали вещества, индивидуальность которых подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектров.

Литература

1. В.И.Макурина, В.В.Болотов, Реакц.способн.орг.соед., 1982, т. 18, вып. 3(67), с. 440
2. F.Korte and F.Wüsten, Tetrahedron, 19, 1423, (1963)

3. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., Химия, 1977, с.324
4. G.Douheret, Bull.Soc.Chim. de France, №4, 1412, (1967)
5. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, М., Химия, 1964

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ
ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

5. Учет эффектов заместителей на условные энтальпии образования замещенных метильных радикалов исходя из изоэнтропийной и изокинетической моделей.

В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб

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

Поступило 12 сентября 1963 г.

Описана параметризация уравнений, отражающих влияние эффектов заместителей X на условные энтальпии образования свободных радикалов типа $X_1X_2X_3C\cdot$. Эти уравнения аналогичны применимым для описания энтальпий образования ковалентно построенных соединений, с учетом ρ , индукционного и резонансного взаимодействий.

В работах¹⁻³ были испытаны разные гипотезы относительно закономерностей, управляющих значениями энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (A) для реакции газофазного гомолиза. Было показано, что $\lg A$ и E независимы друг от друга и зависимость $\lg k$ от строения определяется главным образом изменениями в величине E. Учитывая такой результат, кинетические параметры реакции газофазного гомолиза могут быть формально описаны в рамках изоэнтропийной и изокинетической моделей³. Для этого были вычислены условные энтальпии образования свободных радикалов при 0°K для активированного состояния, используя методику наименьших квадратов. Приведенные величины ΔH_R^\ddagger или $\Delta \Delta H_R^\ddagger$, где $\Delta \Delta H_R^\ddagger = \Delta H_R^\ddagger - \Delta H_{OR}^\ddagger$ (см. работу²), являются условными, а не стандартными. Вводится предпосылка о неизменности внутренних температурных составляющих в процессе активации

(т.е. игнорируется соответствующее изменение теплоемкости). Кроме того, не учитывается реальная вариация величин $\lg A$ и ΔH_R^\ddagger или $\Delta \Delta H_R^\ddagger$, вычислены, принимая универсальное значение $\lg A_0$, либо в рамках изокINETической зависимости.

Зная вышеуказанные величины ΔH_R^\ddagger или $\Delta \Delta H_R^\ddagger$, можно оценить константы скорости газофазного гомолиза в случае всех сочетаний R, когда известно экспериментальное значение энтальпии образования $\Delta H_{OR_i R_j}^0$, либо может быть вычислено значение энергии взаимодействия ($I_{R_i R_j}$) между радикалами-заместителями R_i и R_j в исходном соединении.

Величины ΔH_R^\ddagger для свободных радикалов типа XO^\cdot , $X_1X_2N^\cdot$, $X_1X_2X_3C^\cdot$ и т.д. зависят от природы заместителей X, связанных со свободно-радикальным центром. Кроме тривиальных вкладов, обусловленных аддитивными инкрементами этих заместителей, в общем случае должны присутствовать также слагаемые, обусловленные взаимодействием заместителей с реакционным центром, а также между собой. Количественный учет всех этих вкладов позволяет осуществить вычислительную оценку величин ΔH_R^\ddagger или $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ для большого числа таких свободных радикалов и тем самым значительно расширить границы применимости вычислительной схемы, предназначенной для оценки величин констант скоростей реакции газофазного гомолиза.

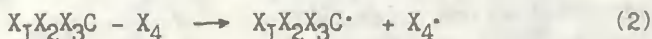
Наиболее важным и в то же время сложным представляется случай замещенных метильных радикалов, поскольку здесь необходим учет совместного влияния трех заместителей. Исходя из того, что нам известно о влиянии заместителей на энтальпии образования алканов и их полифункциональных производных^{4, 5}, для энтальпий образования свободных радикалов типа $X_1X_2X_3C^\cdot$ в активированном состоянии можно записать следующее общее уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta H_{X_1X_2X_3C^\cdot}^\ddagger = & \Delta H_{CH_3^\cdot}^\ddagger + \sum_1 \Delta H_{X_1} + \\ & + V_C \cdot \sum_1 V_{X_1} + A_C \cdot \sum_{i < j} V_{X_1} V_{X_j} + V_C \cdot V_{X_1} V_{X_2} V_{X_3} + \alpha C_0 \cdot \sum_1 G_{X_1}^* + \\ & + \alpha^* z_0^* \cdot \sum_{i < j} \sigma_{X_1}^* \sigma_{X_j}^* + \sum_1 \psi_{X_1} \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta H_{CH_3^\cdot}^\ddagger$ -- энтальпия образования свободного метильного радикала, ΔH_{X_1} -- аддитивные инкременты для заместителей

χ_1, φ_X и σ_X^* — φ и индукционные константы заместителей X, φ_C и σ_C^* — то же для свободно радикального центра, ψ_X — энергия резонанса заместителя X со свободно-радикальным центром, A_C и B_C — константы двойного и тройного φ -взаимодействий через центр C., α^* — масштабный множитель индукционного взаимодействия, ψ_C^* — индукционный трансмиссионный коэффициент для центра C.. Масштабный множитель φ -взаимодействия, опущенный в уравнении (I), равен единице, если энтальпии образования выражены в ккал/моль.

Практическая обработка данных в координатах этого уравнения осложняется тем, что величины ΔH_0^\ddagger для ряда соединений, по данным которых вычисляются значения $\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^\ddagger$, известны с недостаточной точностью, либо вообще неизвестны. С этой точки зрения для реакции:



наиболее целесообразно подвергнуть обработке только соответствующие величины D или D', вычисляемые^{2, 3} по следующим формулам:

$$D_{1j} = E_{1j} + 2,3 RT_{cp} (\lg A_0 - \lg A_{1j} + \lg n_{1j}) \quad (3)$$

$$D_{1j}' = [2,3 RT_{cp} (\beta (\lg A_{1j}' - \alpha - \lg n_{1j}') - E_{1j}' / \beta)] / (T - \beta) \quad (4)$$

где R — газовая постоянная; T_{cp} — средняя температура того температурного интервала, по данным которого были вычислены $\lg A_{1j}$ и E_{1j} ; $\lg A_0$ — логарифм универсального предэкспоненциального множителя; n — статистический фактор; β — изокINETическая температура и α — свободный член изокINETической зависимости между "истинными" значениями $\lg A'$ и E' в виде $\lg A' = \alpha + E' / 2,3R\beta$. Выражение (4) сводится к уравнению (3) в случае изозетропийности ($1/\beta = 0$). При этом $\alpha = \lg A_0$.

Исходя из выражения²:

$$\Delta \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^\ddagger + \Delta \Delta H_{X_4}^\ddagger =$$

$$= D_{X_1 X_2 X_3 C} - X_4 + \varphi_{X_1 X_2 X_3 C} \varphi_{X_4} + \alpha^* \sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* \sigma_{X_4}^* \quad (5)$$

где $\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^\ddagger = \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^\ddagger - \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C H}^\ddagger$, уравнения (I) и аналогичного уравнения для соединения $X_1 X_2 X_3 C H$, величина D может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned}
 D_{X_1 X_2 X_3 C} - x_4 = & \Delta H_{CH_3}^\ddagger + \Delta H_{X_4}^\ddagger + \varphi_C \cdot \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} + \\
 & + A_C \cdot \sum_{(i=1)}^2 \sum_{i < j}^3 \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + B_C \cdot \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} + \alpha^* \varphi_C \cdot \sum_{i=1}^3 \sigma_{X_i}^* + \\
 & + \alpha^* z_C^* \cdot \sum_{i < j}^2 \sum_{i=1}^3 \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} - \varphi_{CH_3} \cdot \sum_{i=1}^4 \varphi_{X_i} - \sum_{i < j}^4 \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} - \\
 & - B \cdot \sum_{i < j < l}^2 \sum_{(i=1)}^4 \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} \varphi_{X_l} - \alpha^* z_C^* \sum_{i < j}^3 \sum_{(i=1)}^4 \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* - \varphi_{X_1 X_2 X_3 C} \varphi_{X_4} - \\
 & - \alpha^* \sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* \sigma_{X_4}^* \quad (6)
 \end{aligned}$$

В этом выражении в явном виде не отражены осложнения, возникающие при вычислении теплот образования соединений, в которых с одним атомом углерода связано несколько атомов галогена⁵. Кроме того, следует учесть еще неаддитивность величины σ^* для замещенных метилов с несколькими атомами галогена у первого атома. Обобщая соответствующие закономерности, наблюдаемые для полигалогенметилов, было получено следующее уравнение:

$$\sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* = 0,39 \sum_{i=1}^3 \sigma_{X_i}^* - 0,0275 (NHAL - I) \sum_1 2^{(4-n_{X_i})} \quad (7)$$

где NHAL -- общее число атомов галогена у первого атома замещенного метила в качестве заместителей X_i , n_{X_i} -- порядковый номер галогена в последовательности F, Cl, Br и I, начиная с нуля.

Что касается закономерностей взаимодействия между атомами галогена, соединенными со свободно-радикальным центром C^* , то о них заранее ничего не известно.

В качестве неизвестных могут быть рассмотрены β , α , φ_C , A_C , B_C , α^* , σ_C^* , z_C^* , а также $\sigma_{NO_2}^*$.

Принимая для D выражение (3), задача параметризации уравнения (6), исходя из известных значений D, $\Delta H_{CH_3}^\ddagger$ и $\Delta H_{X_4}^\ddagger$, сводится к мультилинейному регрессионному анализу (МЛРА)⁴ в соответствующих координатах. Поскольку предстояло

испытать много разных вариантов, причем с изменением не только перечня аргументов, но также и значений некоторых из числа последних ($b_{NO_2}^*$, например), то обычный путь использования МРА требует трудоемкой многократной переделки исходных данных. В связи с этим была предпринята попытка предварительного отыскания наиболее перспективных вариантов путем использования методики нелинейных наименьших квадратов (ННК). Соответствующая универсальная программа была нами составлена для малой универсальной ЭВМ "Наири-2". В качестве функции для этой программы был запрограммирован алгоритм вычисления величины $D_{X_1 X_2 X_3 C} - X_4$ в соответствии с уравнением (6), с учетом всех известных осложнений для галогенпроизводных метана⁵ и предполагаемых для галогензамещенного свободнорадикального центра С.

Для выборки величин D (принимая $lg A_0 = 14,64$) для 45 соединений (реакций) (полная сводка данных приведена в работе²), был испытан ряд рабочих гипотез. Это достигалось просто реализуемым изменением выборок искомым и закрепленным при определенных значениях параметров, а иногда также небольшими изменениями в подпрограмме для вычисления величины $D_{X_1 X_2 X_3 C} - X_4$. При этом в качестве одного из искомым можно было выбрать любой из входящих в уравнение (6) параметров.

Величины параметров φ_C , A_C и B_C целесообразно вычислить исходя из значений ΔH_R^\ddagger для метила, этила, и-пропила и т-бутила, определяемых с относительно высокой точностью². Рассматривая величины:

$$\Delta n = \Delta H^\ddagger_{(CH_3)_n H_{3-n} C} - n \Delta H^\circ_{OCH_4} - \Delta H^\ddagger_{CH_3} = n \varphi_C \cdot \varphi_{CH_3} \quad (8)$$

где правая сторона уравнения записана исходя из гипотезы о нулевых значениях A_C и B_C , получаются следующие результаты:

Радикал	Δn	$\varphi_C \cdot \varphi_{CH_3}$
этил	$8,0 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,5$
и-пропил	$16,5 \pm 0,5$	$8,3 \pm 0,3$
т-бутил	$25,7 \pm 0,5$	$8,6 \pm 0,2$

Значения Δn вычислялись из значений ΔH_R^\ddagger для указан-

ных свободных радикалов, полученных разными вариантами обработки в сообщениях^{2, 3}. Учитывая известное значение $\gamma_{\text{CH}_3} = 3,94$, для γ_c получается оценка в пределах $2,03--2,18$, величине $\gamma_c \cdot \gamma_{\text{CH}_3} = 8,3$ соответствует значение $\gamma_c = 2,11$. Учитывая только результаты, полученные с использованием $\lg A_0 = 14,64$, значение $\gamma_c = 2,20 \pm 0,10$. Эти данные говорят в пользу нулевых или очень близких к нулю значений A_c и B_c .

Обработка данных с использованием методики НЛНК для выборки из 45 реакций при искомым γ_c , A_c и B_c и значениях $G_{\text{NO}_2}^* = 3,55$ и $\alpha^* = 2,2$ приводит также к нулевым значениям A_c и B_c и к величине $\gamma_c = 2,04$, что свидетельствует о высокой степени устойчивости решения, поскольку в указанную выборку данные для соединений $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}\text{C}-\text{CH}_3$ не входят. Это дало основание закрепить при дальнейшей обработке $A_c = 0,00$ и $B_c = 0,00$.

Гипотеза о наличии γ - и индукционного взаимодействий между атомами галогена, связанными со свободнорадикальным центром $\text{C}\cdot$, приводила при любом сочетании остальных исходных посылок к плохим статистическим показателям и большому числу исключенных в ходе обработки строк. В связи с этим оказалось необходимым распространить специфический для галогенов дополнительный постулат также и на взаимодействие через центр $\text{C}\cdot$. В конкретизированном виде это означает, что в случаях, когда как X_1 так и X_2 являются атомами галогена, величину z_c^* следует приравнять к нулю. Что касается γ -взаимодействия через центр $\text{C}\cdot$, то последнее отсутствует не только в случае галогенов, но и для всех остальных заместителей, что отражено нулевыми значениями параметров A_c и B_c .

При одновременном поиске значений величин $G_{\text{NO}_2}^*$ и α^* решение не сходится, поскольку в выражении (6) присутствуют произведения типа $\alpha^* G_X^*$.

Если закрепить величину $G_{\text{NO}_2}^* = 4,5$, а α^* включить в число искомым, то конечная величина α^* устанавливается вблизи 1,8. В случае же принятия $G_{\text{NO}_2}^* = 3,55$, значение α^* устанавливается в промежутке $2,2--2,5$.

Если, при $G_{NO}^* = 3,55$, одновременно искомыми являются α^* , γ_C , $\alpha_{C_0}^*$ и $z_{C_0}^*$, то конечные значения этих параметров устанавливаются на уровнях 2,47; 2,03; 2,01 и 1,01. Значение $\alpha_{C_0}^*$ указывает на близость значений z_C^* и $z_{C_0}^*$, в связи с этим используем в дальнейшем МПРА, всегда испытывался также вариант $z_{C_0}^* = z_C^*$.

Если рассчитывать значения D не по формуле (3), а по (4), где неизвестными являются α и β , то принимая $A_C = 0$, $B_C = 0$, $A = -0,2$, $B = 0,02$, $\gamma_{CH_3} = 3,94$, уравнение (6) преобразуется в следующую форму:

$$\begin{aligned} & \gamma_{X_1 X_2 X_3 C} \gamma_{X_4} - 0,2 \sum_{(i=1)}^3 \gamma_{X_i} \gamma_{X_j} + 0,02 \gamma_{X_1} \gamma_{X_2} \gamma_{X_3} - \Delta \Delta H_{X_4}^{\ddagger} - \\ & - \Delta \Delta H_{CH_3}^{\ddagger} = \left[2,3 RT_{cp} (\lg n_{ij} - \lg A_{ij}) + E_{ij} + \right. \\ & + 2,3 RT_{cp} \alpha \left. \right] / (\tau_{cp} - \beta) + \alpha_{C_0}^* \sum_{i=1}^3 G_{X_i} - \alpha_{C_0}^* \gamma_{X_1 X_2 X_3 C} G_{X_4} + \\ & + \alpha^* (z_C^* - z_{C_0}^*) \sum_{i < j}^2 G_{X_i} G_{X_j} + \psi = N_{=} + \psi_{CN} N_{CN} + \psi_{NO_2} N_{NO_2} + \\ & + (\gamma_C - 3,94) \sum_{i=1}^3 \gamma_{X_i} \end{aligned} \quad (9)$$

Через ψ обозначены резонансные вклады заместителей X_i со свободнорадикальным центром C. $\psi_{=}$ соответствует резонансному вкладу двойной связи C = C или ароматического ядра, ψ_{CN} -- цианогруппы и ψ_{NO_2} -- нитрогруппы. $N_{=}$, N_{CN} и N_{NO_2} обозначают числа соответствующих заместителей, связанных с центром C. При наличии нескольких нитрогрупп, связанных с последним, принималось $N_{NO_2} = 1$, имея в виду стерические препятствия резонансу, оказываемые нитрогруппами друг другу. В связи с этим только одна из них может сохранить копланарность, необходимую для резонанса, либо имеет место "пропеллерная" структура с ослабленным резонансным взаимодействием для всех (двух или трех) нитрогрупп. Учитывая точность экспериментальных величин E_{ij} и $\lg A_{ij}$ и используемую упрощенную модель, можно любое дальнейшее уточнение деталей влияния стерических препятствий резонансу считать бессмысленным.

Решение уравнения (9), где неизвестными являются β , α , α^* , $G_{C_0}^*$, $(z_C^* - z_{C_0}^*)$, $\gamma_{=}$, ψ_{CN} , ψ_{NO_2} и γ_C , сводится к использованию методаи НЛНК. В качестве функции для программы НЛНК был запрограммирован алгоритм вычисления по уравне-

нию (9). Выборка реакций, обрабатываемых согласно уравнению (9), приведена в табл. 3. Было использовано 96 значений для 76 реакций. После исключения 17 строк осталось 79 строк для 63 реакций и при $G_{NO_2}^* = 4,5$ были получены следующие результаты:

$$\begin{aligned}
 1/\beta &= 0,00006 \pm 0,00002 \\
 \alpha &= 13,58 \pm 0,52 \\
 \alpha^* &= 1,14 \pm 0,12 \\
 G_C^* &= 1,52 \pm 0,14 \\
 \psi_{\pm} &= -10,4 \pm 0,7 \\
 \psi_{CN} &= -5,8 \pm 1,1 \\
 \psi_{NO_2} &= -3,3 \pm 1,0 \\
 \psi_G^* &= 2,01 \pm 0,006 \\
 z_C^* - z_C^* &= -0,08 \pm 0,03
 \end{aligned}$$

Стандартное отклонение составляло 1,70 ккал/моль. Эта обработка подтверждает установленное в работе³ чисто формальное соблюдение изокинетичности реакций типа (2) и отсутствие улучшения описания по сравнению с принятием формальной энтропийности. Поэтому, имея в виду также громоздкость уравнения (9), дальнейшая обработка осуществлялась согласно уравнению (6), в котором D_{1j} дается уравнением (3). При этом величина $\lg A_0$ может быть включена в число искомых или иметь предварительно фиксированное значение (например 14,64).

Вышеприведенные предварительные результаты позволили уточнить форму испытываемых зависимостей при использовании методики МЛРА. Обработка осуществлялась в двух основных вариантах, привлекая либо величины $\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger}$, согласно уравнению (1), либо величины D , согласно уравнению (6).

При обработке величин $\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger}$ уравнение (1) приводилось к следующему конкретному виду:

$$\begin{aligned}
 \delta \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger} &= \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger} - \Delta H_{CH_3}^{\ddagger} - \sum_i \Delta H_{X_i} = \\
 &= \left\{ \psi_0 \right\} \sum_i \psi_{X_i} + \left\{ \alpha G_C^* \right\} \sum_i G_{X_i}^* + \left\{ \alpha^* z_0^* \right\} \sum_{i < j} G_{X_i}^* G_{X_j}^* + \\
 &+ \left\{ \psi_{\pm} \right\} N_{\pm} + \left\{ \psi_{CN} \right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2} \right\} N_{NO_2} \quad (10)
 \end{aligned}$$

В фигурные скобки заключены величины, которые принимались за искомые коэффициенты.

В основу обработки в координатах уравнения (10) были положены величины ΔH_R^\ddagger , вычисленные путем использования двух значений $\lg A_0$ — 14,64 (табл. I сообщения²) и 13,92 из сообщения³. Выборка радикалов $X_1X_2X_3C\cdot$ и соответствующие им величины $\delta \Delta H_{X_1X_2X_3C}^\ddagger$ приведены в табл. I, а результаты обработки данных, согласно уравнению (10) при значениях $G_{NO_2}^*$ равных 3,55 и 4,48, — в табл. 2. При этом данные обрабатывались с учетом и без учета точки для радикала $(C_6H_5)_3C\cdot$, поскольку учет этой точки явно искажает значение параметра ψ_- . Как видно из табл. 2, уравнение (10) действительно хорошо описывает значения $\delta \Delta H_{X_1X_2X_3C}^\ddagger$, причем все первоначально заданные коэффициенты статистически значимы. Значения ψ_C , колеблющиеся в пределах 2,03--2,15, хорошо совпадают со значениями, вычисленными выше из данных для метила и его метилзамещенных. Этот результат свидетельствует еще раз о хорошей применимости ψ -постоянных заместителей в целях описания эффектов заместителей на величины энтальпии образования свободных радикалов. Остальные искомые коэффициенты также достаточно устойчивы, кроме ψ_- и в меньшей мере α_{CC}^* . Однако это связано с исключением строки для $(C_6H_5)_3C\cdot$, для которой $N_- = 3$ и очевидны стерические препятствия резонансу. Интересно отметить, что в случае $\lg A_0 = 14,64$ строка для $(C_6H_5)_3C\cdot$ в ходе процедуры исключения строк исключается, а при $\lg A_0 = 13,92$ остается и искажает значение ψ_- . Это говорит в пользу $\lg A_0 = 14,64$. Без учета трифенилметильного радикала величины ψ_- и ψ_{ON} неотличимы друг от друга, а ψ_{NO_2} имеет в 1,5--2,5 раза меньшее значение, свидетельствуя о существенном энергетическом эффекте резонанса:



Среднеквадратичные отклонения результатов для $G_{NO_2}^* = 4,48$ несколько ниже, чем для $G_{NO_2}^* = 3,55$ и значение $G_{NO_2}^* = 4,48$ можно считать более предпочтительным. Аналогич-

ный результат был получен при обработке энтальпий образования полифункциональных алканов⁵.

Сравнение результатов для двух значений $\lg A_0 = 14,64$ и $13,92$ практически не позволяет отдавать предпочтение какому-либо из них, имея в виду значение α .

Принимая для D выражение (3), конкретный вид уравнения (6) приводился к следующей форме:

$$\begin{aligned}
 Y = & \varphi_{X_1 X_2 X_3 C} \varphi_{X_4} - 0,2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + 0,02 \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} - \\
 & - \Delta \Delta H_{X_4}^{\#} - \Delta \Delta H_{CH_3}^{\#} + 2,3 RT_{cp} (\lg n_{ij} - \lg A_{ij}) + E_{ij} + \\
 & + 3,94 \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} = \cdot \{ \lg A_0 \} 2,3 RT_{cp} + \{ \alpha^* \sigma_C^* \} \sum_{i=1}^3 \sigma_{X_i}^* - \\
 & - \{ \alpha^* \} \sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* \sigma_{X_4}^* + \{ \alpha^* (\sigma_C^* - \sigma_C^*) \} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \\
 & + \{ \psi_{-} \} N_{-} + \{ \psi_{CN} \} N_{CN} + \{ \psi_{NO_2} \} N_{NO_2} + \{ \psi_C \} \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} \quad (II)
 \end{aligned}$$

Кроме коррелируемых величин Y , обрабатывались также величины:

$$Y_1 = Y + 2,3 RT_{cp} \lg A_0 \quad (I2)$$

$$Y_2 = Y + \alpha^* \sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* \sigma_{X_4}^* \quad (I3)$$

$$Y_3 = Y - \varphi_C \cdot \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} \quad (I4)$$

$$Y_4 = Y + 2,3 RT_{cp} \lg A_0 - \varphi_C \cdot \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} \quad (I5)$$

$$Y_5 = Y + \alpha^* \sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* \sigma_{X_4}^* - \varphi_C \cdot \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} \quad (I6)$$

$$Y_6 = Y + 2,3 RT_{cp} \lg A_0 + \alpha^* \sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* \sigma_{X_4}^* - \varphi_C \cdot \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i} \quad (I7)$$

При обработке величин Y_1 - Y_6 слагаемые

$$\{ \lg A_0 \} 2,3 RT_{cp}, \{ \alpha^* \} \sigma_{X_1 X_2 X_3 C}^* \sigma_{X_4}^*, \{ \varphi_C \} \sum_{i=1}^3 \varphi_{X_i},$$

согласно уравнениям (I2)--(I7) в правой части уравнения (II) отсутствовали.

В случае данных, где X_4 также является радикалом типа $X_1X_2X_3C$, в уравнениях (II) -- (I7) принималось $\Delta\Delta H_{X_4}^\ddagger = \Delta\Delta H_{CH_3^\ddagger}^\ddagger$, а суммирование проводилось по всем шести заместителям CH_3 . Величины $\Delta\Delta H_{X_4}^\ddagger$ и $\Delta\Delta H_{CH_3}^\ddagger$ были получены в результате соответствующих обработок данных МЛРА по уравнениям типа (5) (см. сообщения^{2, 3}). В случае отсутствия радикала X_4 в выборке наиболее представленных радикалов, значение $\Delta\Delta H_{X_4}^\ddagger$ (обозначим $\Delta\Delta H_{R_1}^\ddagger$) вычислялось согласно уравнению:

$$\Delta\Delta H_{R_1}^\ddagger = D_{1j} + I_{R_1R_j} - \Delta\Delta H_{R_j}^\ddagger \quad (I8)$$

где индексом j обозначен свободный радикал, для которого значение $\Delta\Delta H_{R_j}^\ddagger$ известно либо в результате осуществления методики МЛРА (первичное значение), либо получено ранее по формуле (I8). Исключение составляли значения $\Delta\Delta H_{X_4}^\ddagger$ для Cl, Br и I при использовании величин Y_4 и Y_6 , в случае которых они вычислялись как разности $\Delta\Delta H_{X_4}^\ddagger = \Delta H_{X_4}^\ddagger - \Delta H_{XH}^\ddagger$, где $\Delta H_{X_4}^\ddagger$ взято из обработки данных для 97⁴ радикалов².

Для МЛРА, согласно уравнениям (II) -- (I7) использовалась выборка из 96 значений U для 76 реакций, приведенных в табл. 3.

Схема, отражаемая уравнениями (II)--(I7), была проверена в четырех основных вариантах: принимая для $G_{NO_2}^*$ два альтернативных значения (3,55 и 4,48) и оба варианта ϵ одним и двумя искомыми $\lg A_0$. Один из последних относился к соединениям $X_1X_2X_3C-NO_2$, другой ко всем остальным соединениям. В рамках этих четырех основных вариантов согласно уравнениям (II)--(I7) закреплялись еще нулевые значения для параметров $\alpha(z_6^* - z_6^*)$ и γ_{NO_2} .

Поскольку величины U , Y_1 -- Y_6 не представляют собой первичную экспериментальную информацию, следует особое значение придавать абсолютной величине стандартного отклонения (s) при заданном уровне учтенных строк.

Кроме величины s могут использоваться еще дополнительные критерии, исходя из степени устойчивости решения и

соответствия между значениями α^* , вычисленным в ходе обработки величин типа U и определенным исходя из энталпий образования полифункциональных производных алканов⁵.

Следует отметить, что число исключенных (или, наоборот, учтенных) строк не является вполне адекватным критерием, поскольку часть реакций представлена в исходной выборке несколькими параллельными значениями U^* . Поэтому более объективной характеристикой представительности остаточной выборки данных (после исключения части строк) является число учтенных реакций (NRN). Естественно, что при исключении лишь части параллельных строк для данной реакции величина NRN не уменьшается.

В принципе и эта характеристика может не совсем соответствовать истинному положению вещей. Если для одной и той же реакции имеется два сильно различающихся альтернативных значения коррелируемой величины и обе подлежат исключению с обратными по знаку отклонениями, то среднее значение коррелируемой величины должно лежать близко к регрессионной гиперповерхности. Конкретно такое положение реализуется в случае гомолиза соединения $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

Таким образом, более предпочтительным следует считать те варианты, в случае которых при заданном числе учтенных строк величина v минимальна, решение становится устойчивым при минимальном числе исключенных строк или максимальном числе учтенных реакций и величина α^* в качестве искомой ближе всего к значениям, полученным для полифункциональных производных алканов. Кроме того, поскольку результаты обработки величин U не зависят от экспериментальных значений ΔH_f^0 для исходных соединений, важным критерием является также степень согласия между результатами обработки величин $U_{\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{C}-\text{X}_4}$ в координатах уравнений (II)--(I7), с одной стороны, и величин $\Delta H_{\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{C}}$ в координатах уравнения (IO), с другой стороны.

Некоторые результаты обработки величин U и U_1--U_6 при-

* Параллельные значения U появляются либо в случае наличия нескольких параллельных величин $\lg A_{ij}$ и E_{ij} , либо из-за использования альтернативных значений ΔH_{X_4} .

ведены в табл. 4. Каждый вариант имеет четыре подварианта, соответствующих разным уровням учебных строк. Первый из них соответствует исходной выборке данных, состоящей из 96 строк для 76 реакций, приведенных в табл. 3. После исключения наиболее отклоняющихся строк, согласно критерию Стюдента, приведены последующие относительно устойчивые промежуточные результаты. Поэтому вряд ли имеет смысл сопоставлять результаты исходной выборки данных до исключения строк (особенно для величин $\langle \sigma_{\text{C}}^* \rangle$). Последнему подварианту соответствует окончательный результат, после которого в выборке не оставалось строк, подлежащих исключению.

Оценка результатов обработки согласно уравнениям (II)---(I7), исходя из указанных критериев, позволяет сделать следующие выводы.

При обработке величин U с учетом всех шкал аргументов, ни одна из них не оказывается статистически незначимой, если среди искомым присутствует лишь одна (а не две) универсальная величина $\lg A_0$. Сравнение результатов для $\sigma_{\text{NO}_2}^* = 3,55$ и $\sigma_{\text{NO}_2}^* = 4,5$ дает практически равноценные результаты с точки зрения α . Значения величины $\alpha^*(I,64--I,53$ и $I,37--I,23)$ очень близки к значениям, полученным из данных для полифункциональных производных алканов ($I,34--I,65$ и $I,39--I,19$)⁵. При этом для величин U сопоставляются результаты, достигшие относительной устойчивости (варианты 2.I---2.3 и 3.I---3.3 из табл. 4).

Привлечение для нитросоединений отдельного искомого значения $\lg A_{\text{ONO}_2}$ приводит к различным значениям $\lg A_0$ и $\lg A_{\text{ONO}_2}$ только в случае принятия $\psi_{\text{NO}_2} = 0$. Отсюда может встать вопрос о привлечении для нитросоединений либо отдельного $\lg A_{\text{ONO}_2}$, либо резонансного вклада ψ_{NO_2} . Однако, при искомом ψ_{NO_2} и отдельных $\lg A_0$ и $\lg A_{\text{ONO}_2}$, абсолютная величина значения ψ_{NO_2} даже увеличивается, а не приближается к нулю, как следовало бы ожидать. При этом заметного уменьшения α не наблюдается. Принимая $\psi_{\text{NO}_2} = 0$, получают одинаковые результаты с точки зрения α для универсального $\lg A_0$ и отдельных значений предэкспоненциального множителя, поэтому нет никаких оснований использовать для реакций разрыва C - NO₂ связи особую величину $\lg A_{\text{ONO}_2}$.

С точки зрения минимального значения s , лучшим вариантом следует считать результаты обработки величины Y_2 согласно уравнению (I3) при $G_{NO_2}^* = 4,5$ и $\alpha^* = 1,37$ ккал/моль. Решение стало устойчивым после исключения семи строк для пяти реакций и v равнялось $2,32$ ккал/моль ($\lg A_0 = 14,61$). К концу процедуры исключения строк осталось 73 строки для 59 реакций со среднеквадратичным отклонением $1,39$ ккал/моль (вариант 4 из табл. 4). Эти результаты хорошо согласуются с результатами обработки по уравнению (I0), приведенными в табл. 2, за исключением параметра ψ_{NO_2} (значения $-3,0 \pm 0,6$ и $-5,3 \pm 0,9$).

Аналогичный вариант при $G_{NO_2}^* = 3,55$ (вариант 5 из табл. 4) является единственным, где параметр ψ_{NO_2} исключается как статистически незначимый (по той же причине исключается также $\alpha(z_C^* - z_C^*)$). Однако этот результат также не согласуется с обработкой по уравнению (I0) в части величины ψ_{NO_2} для которой получается значение в пределах $-3,1 + -4,5$ ккал/моль. При закреплении $\psi_{NO_2} = 0$, стандартное отклонение, соответствующее использованию уравнения (I0), ухудшается, примерно, на $0,3$ ккал/моль и значение ψ_C падает до $2,00 \pm 0,08$ (вариант 9 из табл. 2). Сказанное позволяет заключить, что принятие $\psi_{NO_2} = 0$ вряд ли оправдано.

Для коэффициента $\alpha(z_C^* - z_C^*)$ получается во всех вариантах с $G_{NO_2}^* = 4,5$ отличающееся от нуля значение ($-0,05 + -0,10$ ккал/моль), если для гомолиза связи $C - NO_2$ не вводилось особое значение $\lg A_{ONO_2}$. Используя же значение $G_{NO_2}^* = 3,55$, коэффициент $\alpha(z_C^* - z_C^*)$ имеет либо значение $-0,13 \pm +0,15$, либо исключается как статистически незначимый (при фиксированном значении $\alpha^* = 2,2$ ккал/моль).

Значение параметра ψ_C , полученное в результате использования уравнений (II) -- (I7), хорошо согласуется со значениями, полученными исходя из уравнений (8) и (I0). Хорошее согласие между результатами обработки лучшего варианта, с точки зрения значения s , величин Y_2 , согласно уравнению (I3), и величин $\delta \Delta H_R^\ddagger$ по схеме (I0), наблюдается и в отношении параметров αG_C^* , ψ_C и ψ_{CN} . При этом надо иметь в виду, что ψ_{CN} вычисляется только по двум строкам, используя уравнение (I0) и 3--4 строкам, используя схему (II).

Имея в виду результаты, полученные при обработке эн-
талпий образования полифункциональных производных алка-
нов⁵ и результаты настоящего исследования, можно отдать не-
которое предпочтение значению $\sigma_{NO_2}^* = 4,5$.

Уже было отмечено общее хорошее согласие между резуль-
татами обработки величин $\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^*$ в координатах урав-
нения (I0) и схемой, отражаемой¹ уравнениями (II)--(I7).
Однако с точки зрения точности описания отдельных частных
случаев, эти два подхода не всегда эквивалентны друг другу.
Одной из конкретных причин появления таких разногласий яв-
ляются, конечно, расхождения между экспериментальными и
вычисленными значениями ΔH_0^0 соответствующих исходных сое-
динений. Прежде, чем приступить к соответствующим сопоставле-
ниям, следует ввести коррективу с учетом некоторого реально
существующего различия в формулировке исходных постулатов.
В правую часть уравнения (I0) входит член $\alpha_0^* \sum \sum \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^*$,
а в уравнении (II) присутствует $\alpha^* (z_C^* - z_0^*) \sum \sum \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^*$.
Можно указать на тип радикалов $X_1 X_2 X_3 C \cdot$, в случае которых
приравнивание множителя $\alpha^* (z_C^* - z_0^*)$ к нулю не является
адекватным простым отражением равенства $z_C^* = z_0^*$. Это
вытекает из неаддитивности индукционного влияния атомов га-
логена, связанных с одним и тем же атомом sp_3 -углерода.
Если такая неаддитивность, имеющая место в исходном состо-
янии, отсутствует в свободном радикале, а уравнение (I0)
отражает именно такую предпосылку, то в случаях, когда X_1
и X_2 представляют собой атомы галогена, а X_3 -- нитрогруппу
или какой-либо другой "нормальный" полярный заместитель, к
правой части уравнения (II) следует добавить поправочный
член Δz (см. формулу (7)), даваемый следующей формулой:

$$\Delta z = 0,0275 \alpha^* \sigma_{X_3}^* \left[\frac{(4-n_{X_1})}{2} + \frac{(4-n_{X_2})}{2} \right] / 2$$

В случаях, когда $X_3 = NO_2$, $\sigma_{NO_2}^* = 4,48$, $\alpha^* = 1,37$, ве-
личина Δz колеблется от 0,3 ккал/моль для $\cdot CCl_2NO_2$ до
2,7 ккал/моль для $\cdot CF_2NO_2$.

Для всех других случаев, когда X_1 и X_2 не являются
оба атомами галогена, или X_3 не относится к числу "нормаль-
ных", то есть не галогеноподобных заместителей, величина

$$\Delta z = 0.$$

Отметим еще, что введение поправки Δz не следует считать однозначно обоснованной процедурой. Она становится необходимой лишь после принятия предпосылки, что взаимодействие атомов галогена с "нормальными" электроотрицательными заместителями через центр С. аддитивно, в то время как аналогичное взаимодействие через sp^3 -углеродный атом неаддитивно. Если постулировать, что указанное взаимодействие через центр С. неаддитивно и подчиняется тем же закономерностям, что и взаимодействие через атом sp^3 -углерода, то необходимость введения поправки Δz отпадает.

В варианте 6 из табл. 4 учтена поправка Δz . Стандартное отклонение σ остается примерно таким же как в аналогичном варианте 2 без учета Δz . Косвенным указанием на необходимость введения поправки Δz может служить некоторое уменьшение отклонений соответствующих строк от зависимости (II) величин U_2 (см. табл. 5). Однако другие источники погрешностей имеют не меньшее значение.

Согласие между результатами обработки данных в координатах уравнений (I0) и (II)--(I7) указывает на достаточную надежность параметризации влияния эффектов заместителей на величины ΔH_R^\ddagger замещенных метильных радикалов. Некоторую дополнительную информацию по этому вопросу можно извлечь из сопоставления отклонений для отдельных радикалов и соответствующих им реакций гомолиза, наблюдаемых в случае использования уравнений (I0) и (II)--(I7), соответственно. Сопоставлять эти отклонения имеет смысл в тех случаях, когда по меньшей мере одно из них велико. Если причиной этих отклонений являются неточности в величинах ΔH_0^\ddagger , то погрешности в соответствующих экспериментальных значениях отражаются через большие отклонения соответствующих строк при обработке данных согласно уравнению (I0), в то время как неточности в расчетной оценке внутримолекулярных взаимодействий в исходном состоянии равно как и погрешности в величинах $\Delta H_{X_4}^\ddagger$, должны найти свое отражение в аналогичных отклонениях при использовании уравнений (II)--(I7).

Соответствующие конкретные данные приведены в табл. 5. (отклонения расчетных значений от экспериментальных в

ккал/моль). Как видно, в 7 случаях из 9, для которых производилась обработка как по уравнению (I0), так и величин (I3) по уравнению (II), наблюдается большое отклонение лишь в рамках одной из схем обработки данных. Это говорит за достаточную точность исходных величин D для соответствующих реакций. В 4 случаях из указанных 7 следует предполагать большую погрешность в экспериментальной, а в 3 случаях -- в вычислительной оценках величин ΔH_0^0 .

В случае трифенилметильного радикала дело сводится явно к стерическим препятствиям резонансу фенильных групп с центром $C\cdot$ и лишь в случае гомолиза соединения $BrCH_2-Br$, служащего единственным источником оценки $\Delta H_{BrCH_2}^{\ddagger}$, возникает подозрение в грубой неточности величины D^2 (в данном случае экспериментальное и вычисленное значения ΔH_0^0 совпадают). Подозрения остаются, конечно, относительно и других соединений, сильно отклоняющихся при обработке по уравнениям (II)--(I7) (см. табл. 3). Некоторые из них можно объяснить поправкой Δz , но в общем строки для фторсодержащих соединений сильно отклоняются. Так, например, для свободного радикала $CF_3\cdot$ имеются следующие данные (в ккал/моль) при $lg A_0 = 14,0$:

Гомолизирующиеся соединения	D	$I_{R_1R_j}$	$\Delta \Delta H_{CF_3}^{\ddagger}$
$CF_3 - Br$	68,0	17,8	49,2
$CF_3 - I$	43,0	15,8	34,3
$CF_3 - CF_3$	61,3	12,9	37,1
	70,4		41,7

Расчетная величина $\Delta \Delta H_{CF_3}^{\ddagger}$ равна 49,1 ккал/моль^{**}, если вычисление вести исходя из параметризации согласно уравнению (II) величин U_2 ($G_{NO_2}^* = 4,5$), и 48,6^{**}, исходя из параметризации согласно уравнению (I0) (вариант 8.4 из табл.2). Исходя из этого, значения D для CF_3-I и CF_3-CF_3 следует считать грубо-ошибочными.

^{**} При этом учитывается составляющая в 15,0 ккал/моль, обусловленная трехкратным попарным взаимодействием между атомами F в CF_3 .

С другой стороны, нет полной уверенности в том, насколько точным является расчетное значение ΔH_0° для C_2F_6 , неявно используемое при вычислении энергии взаимодействия

$I_{R_i R_j}$. Так, экспериментальные значения ΔH_0° для CF_3H имеют значения от $-168,4$ до $-160,9$ ккал/моль⁶, а для CF_3H имеются два значения: $-306,0$ и $-320,0$ ккал/моль (ссылки см. в⁵). Используя эти значения, энергия взаимодействия $I_{CF_3-CF_3}$ может иметь значения от $1,8$ до $30,8$ ккал/моль (из формулы $I_{R_i R_j} = \Delta H_{R_i R_j} - \Delta H_{R_i} - \Delta H_{R_j}$), а значение $\Delta \Delta H_{CF_3}^{\circ}$ от $31,6$ до $50,6$ ккал/моль. Все вышеприведенные значения $\Delta \Delta H_{CF_3}^{\circ}$ находятся в этом интервале. Следовательно, дополнительная проверка экспериментальных величин представляется здесь крайне необходимой, особенно в виду большого расхождения между двумя альтернативными значениями $D_{CF_3-CF_3}$.

Следует, однако отметить, что в данном случае это расхождение альтернативных значений $D_{CF_3-CF_3}$ получается искусственным путем. Для данной реакции имеются аррениусовские параметры одного автора^{7, 8}, причем энергия активации в обоих источниках равна $94,4$ ккал/моль, а значение $I_g A$ уточняется с $18,22^7$ до $17,62^8$. Температурный интервал в обоих случаях примерно $1300-1600^{\circ}K$. Однако в справочнике⁹ температурный интервал приведен ошибочно $1573-1873^{\circ}K$ и, следовательно, $T_{ср} = 1720^{\circ}K$. Благодаря этой завышенной температуре величина D получает еще более низкое значение. Если использовать при вычислении значений D $T_{ср} = 1450^{\circ}K$, то расхождение не очень велико ($66,4$ и $70,4$ ккал/моль). Этот пример указывает на ограниченность используемой модели при температурах, сильно отличающихся от общей средней температуры $700-800^{\circ}K$ (см. работу¹).

Исходя из изложенного выше, можно считать параметризацию уравнения типа (10), отражающего влияние эффектов заместителей на энтальпии образования свободных радикалов $X_1 X_2 X_3 C\cdot$, достаточно надежной и однозначной в части величин $\alpha_{C_1}^*$, $\alpha_{C_2}^*$, $\alpha_{C_3}^*$ и ψ_{\cdot} . Величина γ_{CN} , определенная по двум строкам исходя из уравнения (10), и по четырем или трем строкам в рамках уравнений (11)-(17), менее определена, что естественно при столь немногочисленной выборке базовых данных. Неотличимость значений ψ_{CN} и ψ_{\cdot} при обработке дан-

ных согласно уравнению (10) подкупает простотой учета резонансной составляющей, особенно, если иметь в виду экстраполяцию значения $\psi_- = -9,2$ ккал/моль на все остальные π -электронные системы, за исключением нитрогруппы.

Выше уже отмечалась несогласованность значений параметра ψ_{NO_2} , полученных в результате использования уравнения (10), с одной стороны, и уравнений (II)--(I7), с другой стороны, если принято $\sigma_{NO_2}^* = 4,5$. Значения ψ_{NO_2} находятся в пределах $-5,3$ и $-6,2$ и $-2,1$ и $-3,9$ ккал/моль, соответственно. При этом значение α для обработки согласно уравнению (10), ухудшается на $0,7$ — $0,8$ ккал/моль с принятием $\psi_{NO_2} = 0$, по сравнению с вариантом, где ψ_{NO_2} входит в число искомым параметров (ср. варианты 8 и 10 табл. 2).

Если же принять $\sigma_{NO_2}^* = 3,55$, то при обработке по схеме (10) значения ψ_{NO_2} варьируют в пределах $-3,1$ и $-4,5$ ккал/моль, а принятие $\psi_{NO_2} = 0$ незначительно повышает значение α (см. вариант 9 табл. 2). Схема, выраженная уравнениями (II)--(I7), приводит при $\sigma_{NO_2}^* = 3,55$ к значениям ψ_{NO_2} от $-2,7$ до $-4,4$ ккал/моль, хорошо согласующимся с результатами, полученными в результате использования уравнения (10). Принятие же $\alpha^* = 2,2$ ккал/моль и $\psi_C^* = 2,20$ приводит либо к близкому к нулю значению ψ_{NO_2} (от $-1,0$ до $-1,3$ ккал/моль), либо к нулевому значению ψ_C . получает конечное значение $2,10$). При этом коэффициент $\alpha^*(z_C^* - z_C^*)$ также исключается как статистически незначимый.

Из сказанного видно, что принятие $\sigma_{NO_2}^* = 3,55$ позволяет уменьшить число параметров схемы (II)--(I7) на два при некотором увеличении среднеквадратичного отклонения α .

Более подробное рассмотрение формальной причины появления значимого вклада ψ_{NO_2} приводит к выводу, что последний необходим для охвата описанием также величин U_2 , характеризующих гомолиз CCl_3-NO_2 , $CH_3CCl_2-NO_2$ и $O_2H_5CCl_2-NO_2$. Если заранее принять $\psi_{NO_2} = 0$, то для указанных соединений наблюдаются отрицательные отклонения расчетных значений от экспериментальных порядка 4 — 7 ккал/моль (при $\sigma_{NO_2}^* = 3,55$ и принятии $\alpha^* = 2,2$ ккал/моль). Однако в случае принятия $\sigma_{NO_2}^* = 4,5$ для указанных соединений отмеченный эффект не наблюдается (см. также табл. 3).

Результаты обработки данных в координатах уравнений (II)--(I7) позволяют в принципе осуществить выбор между значительно различающимися экспериментальными значениями U . Более корректными следует при этом считать те величины, которые соответствуют минимальным отклонениям соответствующих строк от гиперповерхности, определяемой указанными уравнениями (см. табл. 3). Как видно из табл. 3, значения отклонений Δ для разных вариантов обработки довольно близки и принципиальных различий не имеется. Учитывая точность исходных экспериментальных данных и условность значений энтальпий образования свободных радикалов и энергий активизации D , можно считать результаты параметризации уравнений (I0) и (II) вполне удовлетворительными. Условно рекомендуемыми значениями параметров уравнения (I0) можно считать вариант 4.3 из табл. 2 и для уравнения (II) вариант 4.3 из табл. 4. Однако и другие сочетания параметров, по-видимому, обоснованы, особенно с принятием $\lg A_0 = 14,64$. Как было показано уже в работе³, включение величины $\lg A_0$ в число искомым не улучшает точности описания и приводит лишь к снижению величины $\lg A_0$ примерно до 14. Однако предпочтение следует, по-видимому, отдать более высоким значениям $\lg A_0^2$.

Таблица I

Выборка свободных радикалов типа $X_1X_2X_3C^\cdot$ для МЛРА в координатах уравнения (10) величин: $\delta \Delta H_{X_1X_2X_3C^\cdot}^\ddagger = \Delta H_{X_1X_2X_3C^\cdot}^\ddagger - \Delta H_{CH_3}^\ddagger - \sum \Delta H_{X_1}^\ddagger$

В графах, озаглавленных Δ , приведены отклонения от гиперповерхности регрессий при значениях коэффициентов уравнения (10) после окончания процедуры исключения строк для вариантов 4.3 и 8.4 табл. 2. В графах 5 и 8 для строк, учтенных при вычислениях конечного комплекта коэффициентов, проставлено "+", а для исключенных строк "-", $\delta \Delta H_{X_1X_2X_3C^\cdot}^\ddagger$ и Δ имеют размерность ккал/моль.

№ ш	Свободный ра- дикал $X_1X_2X_3C^\cdot$	$\lg A_0 = 14,64$		$\lg A_0 = 13,92$			
		$\delta \Delta H_{X_1X_2X_3C^\cdot}^\ddagger$	Δ	учет стро- ки	$\delta \Delta H_{X_1X_2X_3C^\cdot}^\ddagger$	Δ	учет стро- ки
1	2	3	4	5	6	7	8
I.	$CH_3CH_2^\cdot$	9,2	-0,8	+	7,1	1,4	+
2.	$C_2H_5CH_2^\cdot$	5,1	1,7	+	3,4	3,3	-
3.	$(CH_3)_2CH^\cdot$	17,0	-0,1	+	15,6	1,3	+
4.	$(CH_3)_3C^\cdot$	26,2	-0,8	+	26,1	-0,8	+
5.	$C_2H_5(CH_3)CH^\cdot$	14,3	0,9	+	13,8	1,4	+
6.	$C_2H_5(CH_3)_2C^\cdot$	23,2	0,5	+	24,4	-0,7	+
7.	$CH_2 = CHCH_2^\cdot$	-1,5	0,6	+	-1,6	1,0	+
8.	$CH_2 = CH(CH_3)CH^\cdot$	6,6	1,0	+	7,3	0,5	+
9.	$CH_2 = CH(CH_3)_2C^\cdot$	14,7	1,4	+	15,4	0,9	+
10.	$ClCH_2^\cdot$	18,4	-2,7	+	18,0	-2,7	+
11.	$BrCH_2^\cdot$	20,8	-6,3	-	20,4	-6,2	-
12.	$NCCH_2^\cdot$	10,1	-1,0	+	10,2	-1,0	+
13.	$C_6H_5CH_2^\cdot$	-1,1	-0,7	+	-0,9	-0,6	+
14.	Cl_2CH^\cdot	30,6	0,7	+	30,6	0,0	+
15.	F_3C^\cdot	52,3*	-0,1	+	51,6*	-0,5	+
16.	Cl_3C^\cdot	49,4	-2,4	+	49,6	-3,7	-
17.	Br_3C^\cdot	40,7	2,7	+	41,1	1,3	+
18.	$C_6H_5(CH_3)CH^\cdot$	9,1	-2,4	+	9,0	-2,0	+

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
19. $(\text{NO}_2)_2\text{CH}^\bullet$		50,3	-3,8	-	50,8	-4,1	-
20. $(\text{NO}_2)_2\text{FC}^\bullet$		79,4	-1,7	+	79,8	-1,6	+
21. $(\text{NO}_2)_2\text{OIC}^\bullet$		73,8	0,3	+	74,4	0,2	+
22. $(\text{NO}_2)_2\text{BrC}^\bullet$		67,9	4,6	-	68,5	4,5	-
23. $(\text{NO}_2)_3\text{C}^\bullet$		89,4	-1,6	+	89,9	-1,4	+
24. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\bullet$		7,1	-11,9	-	5,4	-9,3	-
25. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{C}^\bullet$		13,2	-5,0	-	13,9	-5,8	-
26. $\text{CH}_3(\text{NO}_2)\text{CH}^\bullet$		23,7	0,0	+	24,0	-0,1	+
27. $\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2\text{C}^\bullet$		55,0	0,0	+	55,4	-0,2	+
28. $(\text{NO}_2)_2\text{OF}(\text{NO}_2)_2\text{O}^\bullet$		80,4	-0,1	+	81,2	-0,1	+
29. $(\text{NO}_2)_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{O}^\bullet$		82,4	1,7	+	83,1	1,8	+
30. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{CH}^\bullet$		22,5	-0,5	+	21,9	0,3	+
31. $\text{NO}(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet$		25,0	1,0	+	25,0	1,0	+
32. $(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{C}^\bullet$		34,3	-2,1	+	34,8	-2,4	+
33. $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{C}^\bullet$		50,7	2,6	+	51,2	2,3	+
34. $\text{C}_3\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{CH}^\bullet$		20,7	1,4	+	21,0	1,3	+

* Исходя из $\Delta H_{\text{CF}_3}^\ddagger$, определенных с использованием величин $D_{\text{CF}_3-\text{Br}}$.

Результаты обработки величин $\Delta H_{X_1 X_2 X_3}$ из табл. I в координатах уравнения (10).

ME -- общее число учтенных уравнений (строк)

v -- стандартное отклонение в ккал/моль

Все коэффициенты имеют размерность ккал/моль

№ п/п	$1s A_0$		γ_0	$\alpha_{CO_2}^A$	$\alpha_{CO_2}^B$	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{NO_2}	ME	s
	2	3									
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
I.1	14,64	3,55	2,03±0,13	2,14±0,29	0,75±0,07	-6,8±0,9	-9,3±2,2	-3,7±1,6	34	2,96	
I.2	14,64	3,55	2,05±0,11	2,06±0,24	0,79±0,06	-6,8±0,8	-9,1±1,9	-3,4±1,3	32	2,48	
I.3	14,64	3,55	2,13±0,08	1,87±0,18	0,82±0,04	-9,5±0,9	-9,3±1,3	-4,2±1,0	29	1,77	
I.4	14,64	3,55	2,11±0,07	2,03±0,16	0,77±0,04	-9,5±0,8	-9,6±1,1	-4,5±0,8	27	1,48	
2.1	14,64	3,55	2,10±0,12	2,02±0,28	0,77±0,06	-9,4±1,4	-9,5±2,1	-4,0±1,5	33	2,75	
2.2	14,64	3,55	2,12±0,09	1,93±0,22	0,80±0,05	-9,5±1,1	-9,3±1,6	-3,7±1,2	31	2,17	
2.3	14,64	3,55	2,11±0,07	2,03±0,16	0,77±0,04	-9,5±0,8	-9,6±1,1	-4,5±0,8	27	1,48	
3.1	14,64	4,48	2,05±0,11	2,10±0,26	0,45±0,04	-6,8±0,8	-9,3±2,0	-6,0±1,5	34	2,69	
3.2	14,64	4,48	2,04±0,10	2,03±0,23	0,46±0,04	-6,7±0,7	-9,0±1,7	-5,6±1,3	32	2,32	
3.3	14,64	4,48	2,13±0,08	1,89±0,18	0,49±0,03	-9,5±0,9	-9,3±1,3	-5,7±1,0	30	1,75	
3.4	14,64	4,48	2,15±0,07	1,83±0,16	0,50±0,03	-9,6±0,8	-9,3±1,2	-6,1±0,9	29	1,62	
4.1	14,64	4,48	2,13±0,11	1,97±0,24	0,47±0,04	-9,6±1,2	-9,5±1,8	-6,2±1,3	33	2,41	
4.2	14,64	4,48	2,12±0,09	1,90±0,20	0,48±0,03	-9,5±1,0	-9,2±1,5	-5,8±1,1	31	1,94	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4.3	14,64	4,48	2,15±0,07	1,83±0,16	0,50±0,03	-9,6±0,8	-9,3±1,2	-6,1±0,9	29	1,62
5.1	13,92	3,55	2,03±0,12	2,14±0,29	0,77±0,06	-7,1±0,9	-9,2±2,2	-3,5±1,6	34	2,92
5.2	13,92	3,55	2,03±0,09	2,06±0,22	0,81±0,05	-7,0±0,7	-8,9±1,7	-3,1±1,2	31	2,23
5.3	13,92	3,55	2,04±0,08	2,03±0,20	0,79±0,05	-7,0±0,6	-8,9±1,5	-3,5±1,1	29	1,96
6.1	13,92	3,55	2,08±0,12	2,05±0,28	0,78±0,06	-9,0±1,4	-9,4±2,1	-3,7±1,5	33	2,83
6.2	13,92	3,55	2,08±0,09	1,96±0,21	0,82±0,05	-9,0±1,0	-9,1±1,5	-3,3±1,1	30	2,06
6.3	13,92	3,55	2,09±0,08	1,94±0,17	0,80±0,04	-9,0±0,9	-9,1±1,3	-3,8±1,0	28	1,72
7.1	13,92	4,48	2,05±0,10	2,10±0,25	0,46±0,04	-7,1±0,8	-9,2±2,0	-5,8±1,4	34	2,63
7.2	13,92	4,48	2,04±0,09	2,03±0,22	0,47±0,04	-7,0±0,7	-8,9±1,7	-5,3±1,2	32	2,21
7.3	13,92	4,48	2,05±0,09	2,02±0,20	0,48±0,03	-7,0±0,6	-8,9±1,6	-5,3±1,1	31	2,07
8.1	13,92	4,48	2,11±0,11	2,00±0,25	0,47±0,04	-9,2±1,3	-9,4±1,9	-5,9±1,4	33	2,48
8.2	13,92	4,48	2,10±0,09	1,93±0,20	0,48±0,03	-9,1±1,0	-9,1±1,5	-5,5±1,1	31	2,01
8.3	13,92	4,48	2,13±0,08	1,87±0,17	0,50±0,03	-9,2±0,9	-9,1±1,3	-5,8±1,0	29	1,71
8.4	13,92	4,48	2,14±0,07	1,72±0,16	0,52±0,03	-9,2±0,8	-8,8±1,1	-5,3±0,9	27	1,48
9.1	13,92	3,55	1,97±0,13	2,04±0,31	0,72±0,06	-8,3±1,5	-8,3±2,3	0,0	33	3,07
9.2	13,92	3,55	1,99±0,10	1,96±0,24	0,77±0,05	-8,4±1,2	-8,1±1,7	0,0	30	2,36
9.3	13,92	3,55	2,00±0,08	1,87±0,21	0,76±0,05	-8,4±1,0	-8,0±1,5	0,0	27	1,96
10.1	13,92	4,48	2,01±0,14	1,79±0,31	0,44±0,05	-8,4±1,6	-7,7±2,3	0,0	33	3,19
10.2	13,92	4,48	2,00±0,12	1,74±0,27	0,45±0,04	-8,3±1,4	-7,5±2,1	0,0	31	2,78
10.3	13,92	4,48	2,02±0,10	1,63±0,25	0,47±0,04	-8,4±1,2	-7,3±1,8	0,0	29	2,40
10.4	13,92	4,48	2,03±0,09	1,69±0,22	0,46±0,04	-8,5±1,1	-7,6±1,6	0,0	27	2,10
10.5	13,92	4,48	2,05±0,07	1,80±0,17	0,44±0,03	-8,7±0,8	-8,2±1,2	0,0	25	1,66

Таблица 3

Выборка реакций, значения U для МЛРА в координатах уравнения (II) и отклонения Δ от гиперповерхности регрессий при значениях коэффициентов после окончания процедуры исключения строк для вариантов I--6 таблицы 4.

Размерность U и Δ в ккал/моль.

№ пп	Гомолизирующиеся соединения	U	Δ вариантов табл. 4					
			I	2	3	4	5	6
I	2	3	4	5	6	7	8	9
0	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 - \text{H}$	-71,4	4,9	5,2	5,3	5,4	5,4	5,4
I	$\text{NCCH}_2 - \text{H}$	-66,6	-0,5	0,4	0,7	0,8	0,7	0,8
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{H}$	-67,1	1,1	1,4	1,6	1,7	1,7	1,7
3	"	-69,3	0,0	0,4	0,5	0,7	0,7	0,7
4	$2 - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 - \text{H}$	-74,7	5,4	5,7	5,9	6,1	6,1	6,0
5	$3 - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 - \text{H}$	-73,1	2,5	2,9	3,1	3,2	3,2	3,2
6	$4 - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 - \text{H}$	-75,1	3,8	4,3	4,4	4,6	4,6	4,6
7	"	-84,1	4,6	5,3	5,6	5,8	5,7	5,7
8	"	-60,8	4,8	4,8	4,8	4,9	5,0	4,9
9	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$	-37,0	-1,6	-0,5	-0,2	0,1	-0,8	-0,1
10	$\text{BrCH}_2 - \text{Br}$	-43,4	-7,1	-6,0	-5,1	-4,8	-4,9	-5,2
11	$\text{Br}_2\text{CH} - \text{Br}$	-24,2	-2,7	-2,7	-2,0	-1,4	-1,9	-2,0
12	$\text{Br}_3\text{C} - \text{Br}$	-6,6	1,3	0,2	0,7	1,6	0,8	0,7
13	$\text{CF}_3 - \text{Br}$	-16,3	-1,0	-1,9	-1,3	-0,1	-1,2	-1,2
14	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{Br}$	-43,5	-4,7	-3,8	-2,9	-2,6	-2,7	-3,0
15	$\text{CHCl}_2 - \text{Br}$	-25,0	-0,1	-0,2	0,4	1,0	0,5	0,4
16	$\text{CCl}_3 - \text{Br}$	-5,3	1,3	0,1	0,6	1,5	0,7	0,6
17	$\text{CF}_5 - \text{I}$	-6,5	15,0	13,4	13,2	14,7	13,3	13,7
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$	-54,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
19	"	-50,4	-1,9	-1,9	-2,0	-2,0	-1,9	-2,0
20	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{H}$	-56,6	-5,6	-8,6	-9,6	-10,0	-9,4	-9,8
21	$\text{NCCH}_2 - \text{CH}_3$	-52,3	-1,4	-0,9	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6
22	$\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CH}_3$	-34,2	4,4	4,4	4,3	4,2	4,1	4,2
23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-52,0	-3,4	-3,2	-3,4	-3,4	-3,4	-3,4

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
24	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH})_2 - \text{C}(\text{OH})_2$	-45,2	1,4	1,3	0,9	0,8	0,9	0,9
25	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	-54,9	-2,3	-3,9	-4,4	-4,6	-4,4	-4,5
26	"	-71,6	6,9	5,6	5,1	5,0	5,2	5,1
27	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{Cl}$	-62,1	1,1	1,3	1,6	1,4	1,3	1,4
28	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{Br}$	-54,2	1,2	1,1	1,4	1,1	1,1	1,1
29	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{I}$	-61,1	1,8	2,0	1,9	2,0	1,6	2,0
30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{Br}$	-55,9	0,7	0,7	1,0	0,7	0,7	0,7
31	$\text{CF}_2\text{NO}_2 - \text{NO}_2$	-0,8	-5,4	-5,1	-7,2	-5,6	-7,7	-3,2
32	$\text{CH}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-11,1	-1,9	-1,3	-2,0	-1,9	-2,5	-2,0
33	$\text{CF}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-0,6	-5,1	-4,7	-6,8	-5,2	-6,8	-5,3
34	$\text{CCl}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-3,4	1,1	1,4	-0,2	0,8	-0,2	0,7
35	$\text{CBr}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-4,6	2,2	2,6	0,6	1,9	0,5	1,9
36	$\text{C}(\text{NO}_2)_3 - \text{NO}_2$	-7,8	-1,1	-0,5	-1,4	-1,0	-1,4	-1,1
37	"	1,0	-2,2	-1,9	-2,8	-2,4	-2,8	-2,5
38	$\text{CH}_3\text{CHNO}_2 - \text{NO}_2$	-16,0	-0,6	0,0	-0,5	-0,4	0,3	-0,7
39	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-4,7	0,6	1,0	0,1	0,2	-0,4	0,1
40	$(\text{NO}_2)_2\text{CFC}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-9,9	0,6	1,1	0,0	0,8	0,1	0,7
41	$(\text{NO}_2)_3\text{CC}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-9,8	0,2	0,7	0,2	0,4	0,0	0,4
42	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2) - \text{NO}_2$	-18,4	-1,0	-0,2	-0,8	-0,7	0,1	-1,0
43	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) - \text{NO}_2$	-5,6	0,0	0,4	-0,4	-0,3	0,4	-0,7
44	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2 - \text{NO}_2$	-6,0	0,6	1,0	0,2	0,2	-0,2	0,1
45	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNO}_2 - \text{NO}_2$	-18,1	-1,0	-0,2	-0,8	-0,6	0,1	-1,0
46	$\text{CF}_3 - \text{CF}_3$	-39,4	23,2	21,4	19,5	23,7	15,4	22,4
47	"	-13,0	14,9	12,6	10,4	14,6	6,3	13,3
48	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{SH}$	-56,7	1,5	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6
49	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{SOH}_3$	-55,2	-0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,0	-0,1
50	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{Cl}$	-65,3	0,1	0,5	0,8	0,6	0,5	0,7
51	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{NH}_2$	-65,2	-0,5	-0,2	0,0	0,1	0,1	0,0
52	"	-63,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6
53	"	-74,4	-1,9	-1,3	-1,1	-0,9	-1,0	-1,0
54	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH})\text{C} - \text{CH}_3$	-36,3	2,0	0,5	-0,2	-0,4	-0,1	-0,3
55	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-43,9	0,1	0,0	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
56	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-51,2	-1,0	-1,1	-1,3	-1,1	-1,2	-1,2
57	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-19,5	-1,2	-0,4	-0,7	-0,4	-0,7	-0,5
58	$\text{CH}_3\text{OCH}_2-\text{Cl}$	-37,0	10,5	11,0	11,6	11,6	11,7	11,4
59	OCl_3-NO_2	4,1	-0,2	-0,4	-0,5	-1,0	-6,6	-0,5
60	"	4,4	-0,7	-0,8	-0,9	-1,4	-7,0	-1,0
61	$\text{CCl}_2\text{NO}_2-\text{NO}_2$	-1,3	1,0	1,2	-0,5	0,5	-1,4	1,7
62	$\text{CHFNO}_2-\text{NO}_2$	-13,1	-4,4	-3,8	-5,0	-4,2	-5,3	-4,5
63	$\text{CFClNO}_2-\text{NO}_2$	2,2	-5,0	-4,9	-6,8	-5,4	-7,5	-3,7
64	$\text{OFBrNO}_2-\text{NO}_2$	-0,3	-2,9	-2,8	-5,2	-3,3	-5,9	-1,8
65	$\text{CFINO}_2-\text{NO}_2$	-1,7	-1,5	-1,3	-4,0	-1,8	-4,7	-0,7
66	$\text{Cl}(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	-5,6	2,8	3,1	1,1	2,5	0,9	2,4
67	$\text{CH}_3\text{CFNO}_2-\text{NO}_2$	-5,5	-2,3	-1,9	-3,2	-2,5	-3,5	-2,8
68	$\text{CH}_3\text{COINO}_2-\text{NO}_2$	-7,0	2,9	3,3	2,0	2,5	1,7	2,3
69	$\text{CH}_3\text{CBrNO}_2-\text{NO}_2$	-8,0	2,6	2,9	1,9	2,2	1,7	2,0
70	$\text{CH}_3\text{CCl}_2-\text{HO}_2$	-3,7	0,4	0,5	0,5	0,0	-4,1	0,4
71	$(\text{NO}_2)_2\text{CFCF}(\text{NO}_2)-\text{NO}_2$	-8,9	-1,6	-1,1	-3,4	-1,6	-3,3	-1,6
72	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2-\text{NO}_2$	-6,1	0,1	0,4	0,4	-0,1	-4,1	0,4
73	$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	-6,2	1,1	1,5	0,7	0,8	0,2	0,7
74	$\text{CH}_3\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-17,0	0,9	1,0	0,8	1,6	0,6	1,3
75	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{COOH}$	-59,7	-2,4	-2,2	-1,9	-2,0	-2,0	-2,0
76	"	-61,8	-0,4	-0,2	0,2	0,0	0,1	0,0
77	$(\text{O}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{COOH}$	-53,5	0,5	-1,1	-1,6	-1,9	-1,9	-1,7
78	"	-48,5	-4,6	-6,2	-6,6	-7,1	-7,0	-6,9
79	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_2-\text{NHOH}_3$	-57,5	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	-0,1	0,0
80	"	-72,3	-0,7	-0,1	-0,1	0,1	0,0	0,1
81	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-27,0	-1,0	0,1	-0,1	0,1	-0,2	0,0
82	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-62,7	-0,4	-0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
83	$\text{OH}_2=\text{OHOCH}_2-\text{OH}_3$	-62,7	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,6
84	"	-51,4	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,6	-3,7
85	"	-63,6	-0,8	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,3
86	"	-49,8	2,8	2,6	2,5	2,5	2,6	2,5
87	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)-\text{OH}_3$	-38,0	1,0	0,5	0,3	0,2	0,3	0,2

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
88	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	-29,6	3,0	2,3	1,8	1,7	1,8	1,7
89	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-58,5	-0,7	-0,6	-0,5	-0,4	-0,4	-0,5
90	"	-58,9	-0,4	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1	-0,1
91	"	-60,8	-1,1	-1,0	-0,9	-0,8	-0,7	-0,8
92	"	-63,5	0,2	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6
93	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	-51,4	-1,9	-1,9	-2,0	-2,0	-1,9	-2,0
94	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5$	-51,9	-2,0	-1,9	-2,0	-2,0	-1,9	-2,0
95	"	-50,8	-2,5	-2,5	-2,6	-2,5	-2,5	-2,5

Некоторые результаты МРА величины U , U_1 и U_2 для гомализ соединений типа $X_1X_2X_3C-X_4$ из таблицы 3 в координатах уравнения (II)

Принято $\sigma_{NO_2}^* = 4,5$, кроме вариантов 3 и 5, в которых $\sigma_{NO_2}^* = 3,55$. В варианте 6 учтена поправка $\Delta\sigma$. Обозначение (0,0) использовано для искомым коэффициентов, оказавшихся статистически незначимыми, исходя из промежуточных результатов обработки данных. Значения других искомым полученных в результате обработки результатов обработки данных, соответствующих статистически незначимым коэффициентам. Подчеркнуты заранее закрепленные значения параметров, не входящих в число искомым для данного варианта.

ME -- число учтенных уравнений (строк)

MEH -- число учтенных реакций

в -- стандартное отклонение в ккал/моль

Все коэффициенты, кроме $\lg A_0$ (сек^{-1}), имеют размерность ккал/моль.

№№ пп	$\lg A_0$	σ_{C}^*	α^*	$\alpha^*(\sigma_{C}^* - \sigma_{C}^0) - \psi =$	$-\psi_{CN}$	$-\psi_{NO_2}$	ψ_0	ME	MEH	s	=====			
											8	9	10	
I	2	3	4	5	6	7	9	I0	II	I2	=====			
I.0	14,64	1,07±0,21	1,01±0,20	-0,05±0,06	6,8±0,5	4,2±1,8	1,4±2,0	2,23±0,09	96	76	3,54			
I.1	14,64	1,92±0,21	1,35±0,15	-0,08±0,04	7,3±0,4	6,9±1,3	2,6±1,3	2,21±0,06	87	69	2,29			
I.2	14,64	1,92±0,15	1,37±0,11	-0,08±0,03	7,0±0,3	6,9±0,9	3,0±0,9	2,20±0,04	76	62	1,66			
I.3	14,64	1,92±0,14	1,37±0,10	-0,08±0,03	7,1±0,3	5,8±1,0	3,1±0,9	2,20±0,04	74	60	1,57			
2.0	14,43±0,28	1,04±0,22	0,96±0,21	-0,05±0,06	7,3±0,9	4,5±1,9	1,5±2,0	2,19±0,10	96	76	3,55			

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.1	14, 79±0, 23	1, 94±0, 22	1, 37±0, 16	-0, 08±0, 14	7, 0±0, 8	6, 8±1, 3	2, 5±1, 3	2, 22±0, 07	87	69	2, 31
2.2	14, 08±0, 18	1, 77±0, 15	1, 26±0, 11	-0, 07±0, 03	8, 8±0, 6	7, 6±0, 9	3, 4±0, 9	2, 11±0, 05	75	62	1, 56
2.3	14, 21±0, 13	1, 67±0, 11	1, 23±0, 08	-0, 07±0, 02	8, 5±0, 5	6, 1±0, 7	2, 9±0, 6	2, 16±0, 04	62	52	1, 07
3.0	14, 49±0, 27	1, 12±0, 22	1, 27±0, 26	-0, 09±0, 07	7, 2±0, 9	4, 5±1, 9	2, 1±1, 8	2, 28±0, 10	96	76	3, 49
3.1	14, 79±0, 23	1, 86±0, 22	1, 64±0, 20	-0, 14±0, 05	7, 0±0, 8	6, 5±1, 3	3, 2±1, 2	2, 28±0, 07	86	68	2, 32
3.2	14, 10±0, 16	1, 66±0, 13	1, 53±0, 12	-0, 16±0, 03	8, 9±0, 6	6, 2±0, 9	4, 0±0, 7	2, 13±0, 05	71	57	1, 37
3.3	14, 07±0, 14	1, 68±0, 11	1, 53±0, 10	-0, 15±0, 03	8, 9±0, 6	6, 2±0, 7	4, 1±0, 6	2, 11±0, 04	65	54	1, 13
4.0	14, 56±0, 27	1, 20±0, 20	1, 37	0, 03±0, 04	7, 1±0, 9	5, 0±1, 9	-1, 2±1, 4	2, 22±0, 11	96	76	3, 60
4.1	14, 61±0, 21	1, 96±0, 16	1, 37	-0, 09±0, 03	7, 4±0, 7	7, 2±1, 3	2, 9±1, 0	2, 20±0, 07	89	71	2, 32
4.2	13, 99±0, 16	1, 89±0, 11	1, 37	-0, 06±0, 02	9, 1±0, 6	8, 2±0, 8	2, 8±0, 7	2, 08±0, 05	75	61	1, 49
4.3	13, 99±0, 15	1, 85±0, 10	1, 37	-0, 05±0, 02	9, 2±0, 5	7, 1±0, 9	3, 8±0, 6	2, 10±0, 04	73	69	1, 39
5.0	14, 97±0, 27	1, 70±0, 18	2, 20	(0, 0)	6, 2±0, 9	5, 6±2, 0	(0, 0)	2, 28±0, 11	96	76	3, 80
5.1	14, 86±0, 20	1, 90±0, 13	2, 20	(0, 0)	6, 6±0, 6	6, 7±1, 4	(0, 0)	2, 24±0, 07	89	71	2, 54
5.2	14, 14±0, 17	1, 80±0, 09	2, 20	(0, 0)	8, 4±0, 6	7, 8±1, 0	(0, 0)	2, 12±0, 06	76	62	1, 75
5.3	14, 04±0, 11	1, 70±0, 06	2, 20	(0, 0)	8, 8±0, 4	6, 5±0, 7	(0, 0)	2, 10±0, 03	61	51	1, 07
6.0	14, 41±0, 27	1, 03±0, 21	0, 98±0, 20	-0, 04±0, 06	7, 4±0, 8	4, 6±1, 9	1, 9±1, 9	2, 19±0, 10	96	76	3, 48
6.1	14, 33±0, 22	1, 86±0, 20	1, 33±0, 15	-0, 07±0, 03	8, 3±0, 7	7, 5±1, 2	3, 8±1, 2	2, 17±0, 07	86	69	2, 12
6.2	13, 90±0, 17	1, 76±0, 15	1, 26±0, 11	-0, 07±0, 03	9, 8±0, 6	8, 0±0, 9	3, 8±0, 9	2, 08±0, 05	76	62	1, 54
6.3	14, 01±0, 16	1, 74±0, 13	1, 25±0, 10	-0, 06±0, 02	9, 0±0, 6	6, 6±0, 9	3, 8±0, 8	2, 10±0, 05	71	57	1, 34

Таблица 5

Сопоставление некоторых результатов обработки данных в координатах уравнений (I0) и (II). Размерность -- ккал/моль.

Данные с учетом поправки Δz указаны в скобках.

Принято $\alpha^* = 1,37$ ккал/моль.

№ пп	Свободный радикал $X_1X_2X_3C\cdot$	Отклонение при использовании уравн. (I0)	Гомолизирующиеся соединения	Отклонение при использовании величин (I3) согласно ур. (II)
1.	$(C_6H_5)_3C\cdot$	-9,3	$(C_6H_5)_3C-H$	-10,0
2.	$(NO_2)_2CN\cdot$	-4,1	$(NO_2)_2CN-NO_2$	-1,9
3.	$(NO_2)_2F_2C\cdot$	-2,3	$(NO_2)_2F_2C-NO_2$	-5,6 (-2,9)
4.	$(NO_2)_2FC\cdot$	-1,6	$(NO_2)_2FC-NO_2$	-5,2
5.	$(NO_2)_2BrC\cdot$	4,5	$(NO_2)_2BrC-NO_2$	1,9
6.	$NC(CH_3)_2C\cdot$	1,0	$NC(CH_3)_2O-CH_3$	4,2
7.	$BrCH_2\cdot$	-6,2	$BrCH_2-Br$	-4,8
8.	$ClCH_2CH_2\cdot$	-5,8	$ClCH_2CH_2-Cl$	0,1
9.	$F_3C\cdot$	-0,5*	F_3C-Br	-0,1
			F_3C-I	14,7
			F_3C-CF_3	23,7
				14,6
10.	$Cl_3C\cdot$	-3,7	Cl_3C-Br	1,5
			Cl_3C-NO_2	-1,2
			$(NO_2)Cl_2C-NO_2$	0,5 (1,9)
			$(NO_2)FCIC-NO_2$	-5,4 (-3,4)
			$(NO_2)FBrC-NO_2$	-3,3 (-1,6)
			$(NO_2)FIC-NO_2$	-1,8 (-0,3)

* Вычислено из данных для CF_3-Br .

Литература

1. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орг. соед., 19, III (1982).
2. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соед., 20, 147 (1983).
3. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соед., 20, 253 (1983).
4. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия". Л., 1977.
5. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орг. соед., 18, 445 (1981).
6. М.Х. Карапетьянц, М.А. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. "Химия", М., 1968.
7. Е. Tschuikov-Roux, J. Phys. Chem., 69, 1075(1965).
8. Е. Tschuikov-Roux, J. Chem. Phys., 43, 2251(1965).
9. В.И. Веденеев, А.А. Кибкало. Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. "Наука". М., 1972.

УДК: 539.19 + 541.6

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

4. АМИНЫ

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

Поступило 20 июня 1983 г.

Изучены фотоэлектронные спектры (ФЭС) следующих аминов $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, Me_2NOI , MeNCl_2 , $(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$, $(\text{NCCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}$, $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$ и 3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$. Представлены зависимости потенциалов ионизации (IP) неподеленной пары азота аминов от ЭСХА сдвигов азота. IP аминов сопоставлены с соответствующими IP неподеленных пар фосфора в фосфинах. Для идентификации полос использованы расчеты по программам GAUSSIAN-70 и ППДВ/2.

В предыдущих публикациях этой серии работ уже были изучены ФЭС спиртов^{1а}, простых эфиров^{1б} и нитрилов^{1в}. В настоящей работе рассмотрены ФЭС некоторых алифатических аминов с электроотрицательными и кремнийсодержащими заместителями, а также ФЭС 3,5-бис-перфторметиланилина. Для простых фтор- и хлорзамещенных аминов проведен расчет спектра полуэмпирическим методом ППДВ/2 и неэмпирическим методом по программе GAUSSIAN-70 (базисы STO-3G и 4-31G). ФЭС фторзамещенных производных аммиака (F_2NH , NF_3) изучены в работах^{2, 3}, CF_3 -замещение рассматривается в⁴, а некоторые первые IP приведены в работе⁵. Анализ ФЭС хлорзамещенных аминов пред-

ставлен в работе⁶. Нам известен ФЭС лишь одного SiMe_3 -замещенного амина $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}^7$, а ФЭС SiH_3 -замещенных аминов изучены в работе⁸. В настоящей работе приводится также спектр $(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$, который был недавно опубликован и analyzed в литературе^{4а}. Наш ФЭС этого соединения хорошо согласуется с приведенной в указанной работе.

Экспериментальная часть

Фотоэлектронный спектрометр и методика эксперимента описаны ранее^{1а}. Часть реактивов ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$ и 3,5-бис-трифторметиланилин) коммерческие, а их чистота проверялась методом газожидкостной хроматографии. Перед снятием спектра соединения повторно вымораживали жидким азотом, откачивали и расплавили. $(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ синтезирован по стандартной методике из $(\text{HOCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$. Me_2NCl и MeNCl_2 получены хлорированием соответствующих аминов. HNF_2 получен взаимодействием концентрированной серной кислоты с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNF}_2$. Ввиду наличия в реакционной смеси большого количества примесей в данном случае измерены лишь первый адиабатический (11.93 эВ) и вертикальный (12.36 эВ) потенциалы, значения которых уже были нами ранее опубликованы^{9а, в}.

ФЭС аминов представлены на рис. I. В табл. I приведены адиабатические и вертикальные IP, определенные из ФЭС.

Квантовохимические расчеты аминов выполнены в основном полуэмпирическим методом ППДП/2 с использованием оригинальной параметризации. Использовались следующие (если не указано иначе) длины связей (nm): $\text{CH} = 0.1119$, $\text{CC} = 0.1457$, $\text{CN} = 0.147$, $\text{NH} = 0.107$, $\text{NCl} = 0.156$, $\text{CF} = 0.1343$, $\text{CO} = 0.143$, $\text{OH} = 0.096$, $\text{SiN} = 0.170$, $\text{SiC} = 0.187$. Валентные углы приняты тетраэдрическими за исключением молекулы NCl_3 , где оптимальным оказывается $\angle \text{ClCCl} = 90^\circ$ (экспериментальное значение¹⁰ 107.4°). В анилинах принято $\text{CC} = 0.14$, $\text{CH} = 0.1112$ в ароматическом кольце и $\text{CN} = 0.137$, $\text{CC}(\text{аром.}) = 0.145$. NH_2 -группа в плоскости кольца, валентный угол $\angle \text{HNN} = 120^\circ$. В бис-замещенном трифторметиланилине C-F связь принята перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Достиженные значения

полной энергии, энергии МО по Куупмансу, обозначения симметрии МО и приближенные характеры их локализации приведены также в табл. I.

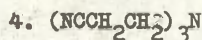
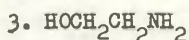
Таблица I

Потенциалы ионизации аминов, определенные из ФЭС и рассчитанные энергии орбиталей $-\xi$ в электронвольтах

1. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$				2. Me_2NCl			
IP_V^A	$\text{CNDO}/2^B$		$\text{STO}-3G^B$	IP_V^A	$\text{CNDO}/2^B$		
	$-\xi$	МО	$-\xi$		$-\xi$	МО	
1.	10.35	14.59	n_N	9.17	9.45	13.17	$8a'$ n_N, n_{Cl}
2.		15.95	σ_{NH}	12.19	11.26	14.17	$5a''$ n_{Cl}
3.	13.86	18.72	σ_{CN}	12.81	12.05	14.30	$7a'$ σ_{NO1}
4.		19.37	n_F	12.81	13.21	16.34	$6a'$ n_{Cl}, n_N
5.		19.81	n_F	13.30	14.21	16.71	$4a''$ π_{CH_3}
6.		20.12	n_F	13.57			
7.	15.18	21.02	n_F	13.84			
8.		21.52	n_F	14.14			
9.		21.88	n_F	14.63			
10.	16.91	23.35	π_{CH_2}	16.92			
11.	17.70	25.35		17.95			
12.	19.19	27.09		18.39			
13.	20.29	27.34		18.47			
14.				21.46			

а -- $\text{IP}_a^{(1)} = 9.97$, $\text{IP}_a^{(2)} = 13.21$; а -- $\text{IP}_a^{(1)} = 8.75$,
 см. также δ , γ
 $\text{IP}_a^{(2)} = \text{IP}_V^{(2)}$;
 б -- $E_{\text{TOT}} = -112.250\text{в а.е.}$ см. также δ , γ , II, I2
 в -- $E_{\text{TOT}} = -424.9975 \text{ а.е.}$ б -- $E_{\text{TOT}} = -46.6913 \text{ а.е.}$

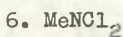
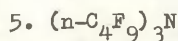
Продолжение таблицы I



	IP_V^a		MQ		IP_V^a		MQ
	$-\xi$				$-\xi$		
1.	9.71	11.26	$n_{\text{O}}, \overline{\text{CH}_2}$	1.	11.26	12.96	
2.	10.54	12.38	δ_{OO}	2.	12.97	13.95	
3.	11.98	14.22	n_{N}	3.	14.73	14.81	
4.	12.92	16.02	δ_{NH}			14.97	
5.	14.07	17.51	δ_{O}			15.37	
6.	15.33	19.89	δ_{NC}			15.72	
						16.12	

a -- $\text{IP}_a^{(1)} = 8.96$;
см. также $1a, 9, 13$
б -- $E_{\text{TOT}} = -49.4221$ a.e.

a -- $\text{IP}_a^{(1)} = 10.40^{9b}$,
 $\text{IP}_a^{(2)} = 12.97$
б -- $E_{\text{TOT}} = -119.2867$ a.e.



	IP_V^a		IP_V^a	CND0/2^b		
				$-\xi$	MO	
1.	12.00 ^{9a}		1.	10.02	11.93	5a'' $n_{\text{Cl}}, n_{\text{N}}$
2.	13.56		2.	11.36	13.32	8a' $n_{\text{N}}, n_{\text{Cl}}$
3.	14.90		3.	11.54	14.05	4a'' n_{Cl}
4.	16.24		4.	11.95	15.75	7a' n_{Cl}
5.	17.06				15.91	3a''
6.	17.7				18.33	6a'

a -- $\text{IP}_a^{(1)} = 11.30^{9a}$,
см. также $4a$

a -- $\text{IP}_a^{(1)} = 9.52$, см. также 6
б -- $E_{\text{TOT}} = -53.5975$ a.e.

Продолжение таблицы I

7. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

8. $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$

	IP_v^a	$\text{CNDO}/2^b$		IP_v^a	
		$-\varepsilon$	MO		
1.	8.76	11.96	14b	1.	7.90
2.	10.10	12.86	14a	2.	10.13
3.	10.53	13.55	13b	3.	10.76
4.		14.20	13a	4.	12.95
5.		14.61	12b		
6.		15.32	12a		
7.	13.16	15.55	11b		
8.	13.68	16.56	10b		

a -- $\text{IP}_a^{(1)} = 8.55, \text{IP}_a^{(2)} = 9.54$ a -- $\text{IP}_a^{(1)} = 7.68$

b -- $E_{\text{TOT}} = -76.3653$ a.e.

9. $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$

	IP_v^a	$\text{CNDO}/2^b$			IP_v^a	$\text{CNDO}/2^b$	
		$-\varepsilon$	MO			$-\varepsilon$	MO
1.	8.84	12.19	22a'	π	12.	19.73	13a''
2.	10.21	14.26	19a''		13.	20.40	17a'
3.	11.59	15.01	18a''	π	14.	20.70	12a''
4.		15.16	21a'	σ_{CC}	15.	16.71	20.76 16a'
5.		17.75	20a'	n_{F}	16.	21.24	11a''
6.	12.70	17.84	17a''	σ_{CH}	17.	21.28	16a'
7.	13.29	18.00	16a''	n_{N}	18.	21.65	10a''
8.	14.40	18.54	15a''	π_{NH_2}	19.	18.71	22.94 15a'
9.	14.92	18.91	14a''	n_{F}^2	20.	18.85	23.12 9a'
10.		19.37	19a'		21.	20.19	24.11 8a''
11.	15.53	19.66	18a'				

a -- $\text{IP}_a^{(1)} = 8.59, \text{IP}_a^{(2)} = 10.02, \text{IP}_a^{(3)} = 11.45$

b -- $E_{\text{TOT}} = -238.8506$ a.e.

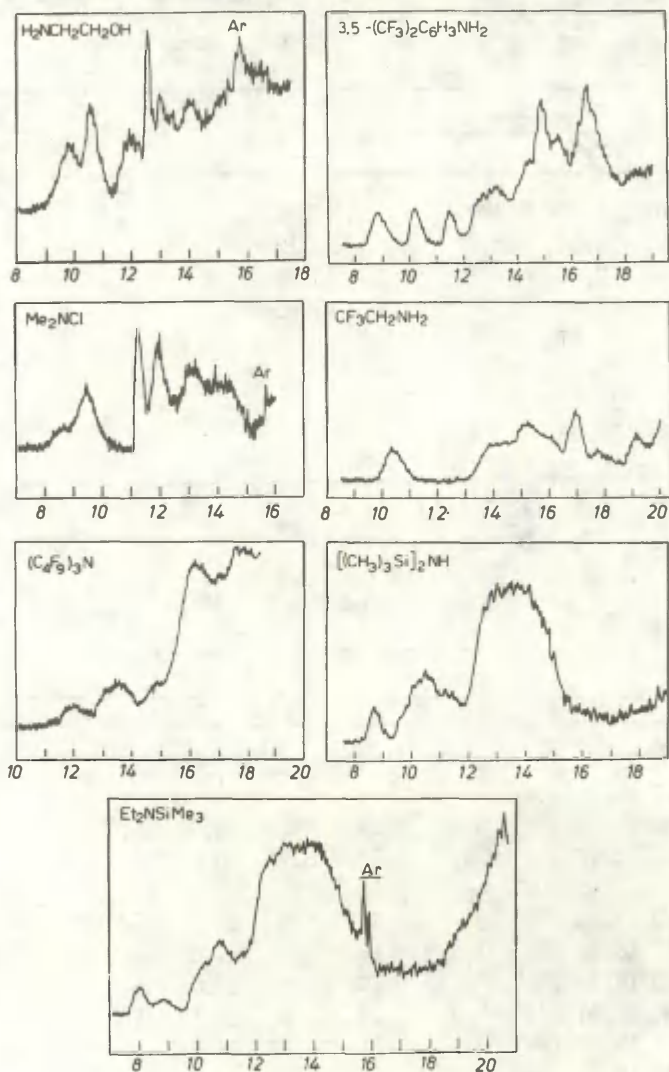


Рис. I. ФЭС некоторых аминов.

Обсуждение результатов

В аминах неподеленная пара электронов азота имеет сравнительно небольшую энергию связи и, как правило, первым ионизируется при фотонном возбуждении. Но в ЭС аминов соответствующая полоса не является столь узкой как это обычно наблюдается в случае типичных пиков неподеленных пар (хлор, бром и т.д.). Адиабатический потенциал отличается значительно от вертикального, что свидетельствует о существенной роли реорганизации электронной оболочки в процессе ионизации.

Чтобы убедиться в правильности отнесения полосы к неподеленной паре азота, полезно пользоваться эмпирическими зависимостями, выведенными нами ранее⁹. В ^{9a} показано существование линейной зависимости между IP неподеленных пар азота аминов от сродств к протону (РА), а в ^{9b} IP коррелированы с константами заместителей и поляризуемостью.

Кроме того, соблюдается довольно четко выраженная линейная зависимость между потенциалами ионизации валентных электронов неподеленных пар азота $IP(n_N)$ аминов и энергиями связи $1s$ электронов того же азота $E_B(1sN)$, определяемыми в ЭСХА эксперименте. При этом интересно, что наклон этой прямой в пределах статистических погрешностей не отличается от единицы, т.е. чувствительность к эффектам строения для IP и E_B одинаковая (что, впрочем, наблюдалось также и в случае кислородсодержащих соединений^{9a}). Базирующиеся на данных по энергиям связи $1s$ электронов азота¹⁴ зависимости этого типа для первичных - (1), вторичных - (2) и третичных - (3) аминов выглядят следующим образом (см. также рис. 2):

$$IP_V(n_N) = 0.962(0.039)E_B(1sN) - 380.286(15.920) \quad (1)$$

$$r = 0.995; s = 0.04 \text{ эВ}; s\% = \Delta IP_{max}/s \cdot 100 = 3,6; n = 8$$

$$IP_V(n_N) = 0.942(0.068)E_B(1sN) - 372.862(27.795) \quad (2)$$

$$r = 0.990; s = 0.03 \text{ эВ}; s\% = 5,5; n = 6$$

$$IP_V(n_N) = 0.796(0.009)E_B(1sN) - 313.813(3.735) \quad (3)$$

$$r = 0.999; s = 0.003 \text{ эВ}; s\% = 0,7; n = 3$$

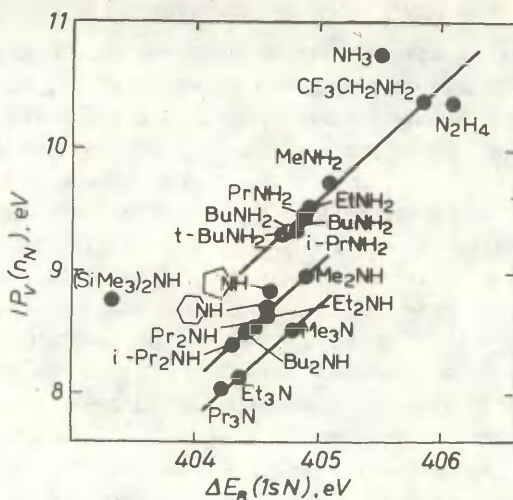


Рис. 2. Зависимость вертикальных потенциалов ионизации неподеленной пары электронов азота $IP_V(n_N)$ от энергии связи $1sN$ электронов.

где r -- коэффициент корреляции, s -- стандартное отклонение, IP_{max} -- диапазон изменения коррелируемой величины, n -- число точек, в скобках указаны стандартные погрешности регрессионных коэффициентов.

К сожалению, отсутствуют данные по E_B для аминов с электроотрицательными заместителями, за исключением $CF_3CH_2NH_2$, который удовлетворяет уравнению (1). Соответствующие данные для NF_3 , а также $(Me_3Si)_2NH$ существенно отклоняются от уравнений (3) и (2) (ср. также ^{9a}).

Весьма полезным при идентификации IP , соответствующих локализованным на определенном атоме электронам (например, электроны неподеленных пар атома) оказывается метод сопоставления IP для различных ионизационных центров в аналогичных по строению соединениях ^{1b}. Сопоставление IP неподеленных пар азота и фосфора в аминах и фосфинах приводит к линейной

зависимости (4), которая изображается в виде прямой на рис. 3.15

$$IP_V(n_N) = 1.346(0.054)IP_V(n_P) - 3.17(0.52) \quad (4)$$

$$r = 0.982; s = 0.28 \text{ эВ}; s\% = 4.8; n = 25$$

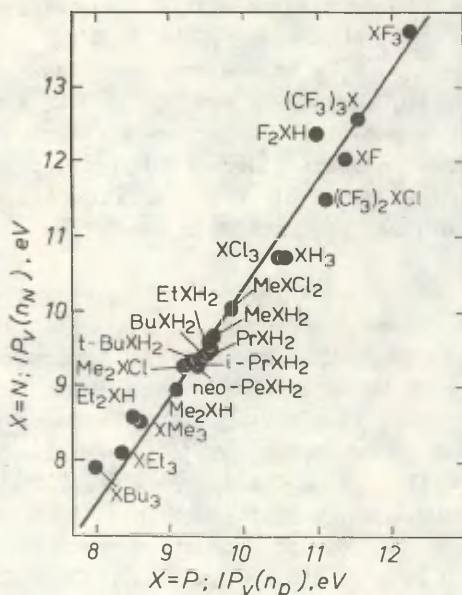


Рис. 3. Сопоставление потенциалов ионизации неподеленных пар азота $IP_V(n_N)$ и фосфора $IP_V(n_P)$ в аминах и фосфинах.

Для интерпретации линий ФЭС на языке МО нами предприняты расчеты ряда аминов полуэмпирическим методом ПДДП/2. Как

отмечено в предыдущих работах данной серии^I, указанный метод не всегда репродуцирует последовательность МО, вычисленную неэмпирическими методами. Видимо, помимо ошибок, внесенных применением теоремы Куупманса, существуют ошибки, присущие этому полуэмпирическому методу. В этом аспекте представляет интерес сравнение результатов расчета спектров на разных уровнях теории. Нами проведены такие расчеты для простых фторзамещенных аминов (см. табл. 2). Расчеты молекулы аммиака различными методами приводят к последовательности МО a_1, e, a_1 , причем НОМО (высшая занятая МО) локализована в значительной мере на $2p$ АО азота (88% по ППДП/2).

Как видно из табл. 2, в случае фторзамещенных аминов последовательность МО, полученная методом ППДП/2, в общем удовлетворительно согласуется с вычисленной неэмпирическими методами. То же можно сказать относительно распределения заряда в молекуле (см. табл. 3). Все методы предсказывают значительное смешивание орбиталей неподеленных пар азота и фтора.

В настоящей работе публикуется ФЭС трифторэтиламина (см. рис. 1), для которого проведен *ab initio* расчет на базисе $3G$ и расчет по ППДП/2. Эта молекула относится к группе симметрии C_{2v} и МО характеризуются лишь их приближенной локализацией (табл. 1). Результаты двух методов расчета разумно согласуются. Оптимальные $STO-3G$ длины связей (нм) следующие: $CN = 0.154$, $CF = 0.136$, $NH = 0.1033$, $CH = 0.1089$. Заряд Малликена на азоте -0.38 а.е. и дипольный момент $1.62D$. Для ППДП/2 расчета принята экспериментальная геометрия ($CN = 0.143$, $CC = 0.154$, $CF = 0.1332$, $NH = 0.107$, $\angle CNH = 107^\circ$, $\angle FCC = 110.9^\circ$, $\angle FCF = 108.8^\circ$). НОМО является на 42% $2p$ -АО азота. ППДП/2 заряд на азоте $q_N = -0.177$ а.е., и дипольный момент равен $1.95D$. Из приведенных выше расчетов следует, что фторзамещение приводит к значительной делокализации НОМО аминов. Для сравнения расчет по ППДП/2 дает для локализации НОМО на $2p$ АО азота метиламинов следующие значения: $MeNH_2$ 59%, Me_2NH 57% и

Таблица 2

Энергии MO некоторых фторзамещенных аминов (в электрон-
вольтах), рассчитанные *ab initio* и методом ППД/2

1. FNH₂2. F₂NH

4-31G ^a			CNDO/2 ^B			4-31G ^a			CNDO/2 ^B		
-ε	MO	-ε	-ε	MO	-ε	MO	-ε	MO	-ε	MO	
11.48	7a'	8.62	14.85	5a'	14.04	8a'	10.18	15.50	6a'		
16.09	2a''	12.68	17.27	2a''	17.34	7a'	12.96	18.87	5a'		
18.25	6a'	14.69	22.47	4a'	17.43	5a''	13.06	19.97	4a''		
18.22	5a'	15.72	24.34	3a'	18.73	4a''	14.27	21.96	3a''		
20.02	1a''	17.30	25.23	1a''	20.47	3a''	16.52	25.62	2a''		
30.63	4a'	28.23	32.88	2a'	20.67	6a'	16.52	26.24	4a'		
43.55	3a'	40.94	49.20	1a'	22.12	5a'	18.47	27.83	3a'		
424.37	2a'	417.60				4a'		32.50	2a'		
714.44	1a'	707.04				2a''		43.38	1a''		
						3a'		53.31	1a'		
						2a'					
						1a''					
						1a'					

а -- E_{ТОТ} = -154.7372 а.е.,

NF = 0.14 нм,

NH = 0.101 нм, ∠HNF =

= 120°, ∠HNH = 107°

б -- E_{ТОТ} = -152.8492 а.е., длягеометрии и MO см. предыду-
щее примечаниев -- E_{ТОТ} = -40.9679 а.е.а -- E_{ТОТ} = -253.4155 а.е.

NF = 0.14 нм, NH =

= 0.1026 нм, ∠FNF =

= 102°, ∠HNF = 99.8°

б -- E_{ТОТ} = -250.3012 а.е.для геометрии и MO
см. предыдущее при-
мечаниев -- E_{ТОТ} = -68.0579 а.е.,

NF = 0.125 нм, NH =

= 0.109 нм, ∠HNF =

= ∠NFF = 105.2°.

Продолжение таблицы 2

3. NF_3

4. CF_3NH_2

$4-31\text{G}^a$		3G^0		$\text{CNDO}/2^b$		SC^a		$\text{CNDO}/2^b$	
$-\varepsilon$	MO	$-\varepsilon$	MO	$-\varepsilon$	MO	$-\varepsilon$	MO	$-\varepsilon$	MO
15.36	6a _I	10.63	6a _I	16.72	4a _I	10.39	14a'	16.59	10a'
18.72	5e	13.58	5e	20.02	4e	12.29	13a'	18.02	9a'
18.91	1a ₂	14.23	1a ₂	21.60	1a ₂	12.76	7a''	19.26	6a''
20.35	4e	15.25	4e	22.98	3e	12.78	12a'	19.93	8a'
23.19	3e	18.64	5a _I	28.07	2e	13.27	6a''	20.72	5a''
23.24	5a _I	18.71	3e	28.75	3a _I	13.87	5a''	21.22	4a''
30.61	4a _I	26.72	4a _I	31.99	2a _I	14.25	11a'	22.01	7a'
45.51	2e	41.69	2e	47.47	1e	15.94	4a''	22.23	3a''
49.53	3a _I	45.58	3a _I	56.41	1a _I	18.06	10a'	25.83	6a'
432.15	2a _I	424.18	2a _I				3a''	26.75	5a''
716.91	1e	708.27	1e				9a'	26.92	2a''
716.92	1a _I	708.27	1a _I				8a'	28.61	4a'
							7a'	40.01	3a'
							6a'	47.03	1a''
							2a''	47.08	2a'
							5a'	52.85	1a'

а -- $E_{\text{TOT}} = -352.0756$ а.е.,

NF = 0.137 нм,

$\angle \text{FNF} = 102,2^\circ$.

б -- $E_{\text{TOT}} = -347.7537$ а.е.,

для геометрии см. предыдущее примечание.

в -- $E_{\text{TOT}} = -95.1586$ а.е.,

NF = 0.125 нм,

$\angle \text{FNF} = 104,6^\circ$.

а -- $E_{\text{TOT}} = -386.4314$ а.е.,

CN = 0.1486 нм,

CF = 0.136 нм,

NH = 0.1033 нм $\angle \text{HNC} = 109,5^\circ$

б -- $E_{\text{TOT}} = -103.5745$ а.е.,

CN = 0.147 нм,

CF = 0.1332 нм,

NH = 0.104 нм,

$\angle \text{HNO} = 112^\circ$.

Таблица 3

Параметры, характеризующие распределение заряда в молекулах фторзамещенных аминов

		FNH_2	F_2NH	NF_3	CF_3NH_2
Локализация НОМО на $2p_2^N$ (%)	4-31 G	27	10	12	-
	3G	63	20	21	64
	CNDO/2	60	35	42	69
Заряд по Малликену q_N (а.е.)	4-31 G	-0.402	0.239	0.779	-
	3 G	-0.325	-0.052	0.173	-0.400
	CNDO/2	-0.023	0.203	0.402	-0.267
Дипольный момент μ (D)	4-31 G	2.91	2.57	0.04	-
	3 G	1.65	1.48	0.04	1.91
	CNDO/2	2.14	1.75	0.05	2.46
	эксп.	-	1.93	0.24	-

Me_3N 55%^ж.

Для хлорзамещенных аммиака картина в общих чертах аналогичная. ППДП/2 расчеты репродуцируют явно выраженное смешение орбиталей неподеленных пар азота и хлора, а последовательность МО совпадает с последовательностью для соответствующих фторзамещенных производных из табл. 2. Необходимо отметить, что последовательность МО из табл. 2 в случае X_2NH и X_3N не совпадает полностью с последовательностью, предложенной в 6. В случае NCl_3 расчеты ППДП/2 приводят к довольно неожиданному результату. Вычисления с использованием экспериментальной геометрии ($\text{NCl} = 0.176$ нм и $\angle \text{ClNCl} = 107^\circ$) приводят к полной энергии $E_{\text{TOT}} = -60.1659$ а.е. и последова-

ж Как и в случае кислородсодержащих соединений ^{1а, б} ППДП/2 для таких объемистых заместителей как третичный бутил приводит к маловероятному заключению о практически полной де-локализации НОМО.

тельности MO, совпадающей с той, которая приведена в табл. 2 для NF_3 . Но оптимизация геометрии по полной энергии приводит к минимальному значению ($E_{\text{тот}} = -60.5191$ а.е.) при $\text{NC1} = 0.156$ нм и $\angle \text{C1NC1} = 90^\circ$. Последовательность MO при этом получается, $4e$, $1a_2$, $4a_1$, $3e$, $2e, 3a_1$, $2a_1$, $1e$, $1a_1$.

В предыдущей статье данной серии^{1В} приведено несколько первых IP соединения Et_2NCN . В работе^{1Б} проведен анализ спектра Me_2NCN методом модифицированного ПДДП. ФЭС этих соединений весьма аналогичные, за исключением энергетических сдвигов MO. Наш ПДДП/2 расчет приводит в случае Et_2NCN к последовательности MO $12a'$, $8a''$, $7a''$, $11a'$, $6a''$, $10a'$, $9a'$, $5a''$, причем НОМО локализована на 49% на азоте диэтиламино-группы $n_{\text{N}}(\text{NEt}_2)$. Оптимальная ПДДП/2 геометрия этой молекулы пирамидальная. Для расчета молекулы $(\text{NCC}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ принята геометрия C_{3v} ($E_{\text{тот}} = -119.2867$ а.е.). Ее НОМО имеет на 42% характер неподеленной пары амина,

ФЭС молекулы $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ исследовался основательно в работе^{1З}, авторы которой наблюдали температурную зависимость ФЭС, что свидетельствует о существовании внутримолекулярной водородной связи. Наш спектр этой молекулы вполне согласуется с ФЭС в^{1З}. ПДДП/2 расчет подтверждает существование довольно эффективной внутримолекулярной водородной связи. При этом оптимальная геометрия такая, при которой водород OH-группы обращен к атому азота, а молекула имеет C_1 симметрию ($E_{\text{тот}} = -49.4221$ а.е.). НОМО значительно делокализована, но имеет несколько превалирующий n_{O} -характер.

Нами рассмотрены также ФЭС двух кремнийсодержащих аминов. По аналогии с работой⁸, мы приняли молекулу $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ с планарным скелетом (SiNSiN) группы симметрии C_2 . Вопреки ожидаемому ($p \rightarrow d$) эффекту кремний в высших занятых орбиталях вообще не участвует, хотя и наблюдается ясно выраженное взаимодействие орбиталей.

ПДДП/2 расчет анилина приводит к последовательности MO $3b_1$, $6b_2$, $1a_2$, $8a_1$, $5b_2$, $2b_1$ вместо эмпирически установленной b_1 , a_2 , b_1 , a_1 , b_1 . Введение двух CF_3 -групп в положения 3 и 5 вносит лишь незначительные изменения в ПДДП/2 распределения заряда. В расчетах MO наблюдается значительная де-

локализация и n_{IV} -характер участвует заметно лишь в $3b_1$ и $2b_1$ в случае анилина и $22a'$ и $16a''$ в случае замещенного анилина. Анализ ФЭС производных гидроксилamina общей формулой $X_1X_2NOX_3$ будет проведен в одном из последующих сообщений настоящей серии работ при обсуждении т.н. α -эффекта, вызванного непосредственной близостью центра ионизации или реакции и заместителя, оба носящие неподеленные пары электронов (гидроксилamines, гидразины и т.д.).

Литература

- I. а) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, 20, 45 (1983).
- б) У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, этот журнал, 20, 204 (1983).
- в) У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, этот журнал, 20, 206 (1983).
2. D. Colbourne, D.C. Frost, and C.A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.*, 72, 247(1980).
3. P.J. Bassett and D.R. Lloyd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, 248.
4. H. Bürger, G. Pawelke, R. Dammel, and H. Bock, *J. Fluorine Chem.*, 19, 565(1982).
- 4а. S. Elbel and H. Tom Dieck, *J. Fluorine Chem.*, 19, 349(1982)
5. R.H. Staley, M. Taagepera, W.G. Henderson, I. Koppel, J.L. Beauchamp and R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 326 (1977)
6. D. Colbourne, D.C. Frost, C.A. McDowell, and N.P.C. Westwood, *J. Chem. Phys.*, 69, 1078(1978).
7. P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, and T.B. Jones, *J. Organometal. Chem.*, 82, 89(1974)
8. S. Craddock, E.A.V. Ebsworth, W.J. Savage, and R.A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 68, 934(1972).
9. а) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, 17, 460 (1980).
- б) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, 18, 83 (1981).
- в) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, 18, 366 (1981).
- г) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, этот журнал, 18, 336(1981)

10. G. Gazzoli, P.G. Pavero, and A. Dal Borgo, *J. Mol. Spectrosc.*, 50, 82(1974)
11. S. Elbel and H. Tom Dieck, *Z. Naturforschung*, B31, 1978(1976).
12. F. Carnovale, T.-H. Gan, and J.B. Peel, *Aust. J. Chem.*, 92, 719(1979).
13. S. Leavell, J. Steichen, and J.L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, 59, 4343(1973).
14. A.A. Bakke, Heiang-Wen Chen, and W.L. Jolly, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena*, 20, 333(1980).
15. Исключение точек для $F_3X, F_2XH, (CF_3)_3X, (SiH_3)_3X, (GeH_3)_3X$ приводит к несколько измененным регрессионным коэффициентам и статистическим характеристикам корреляции:

$$1P_V(n_N) = 1.127(0.028)1P_V(n_P) - 1.21(0.26),$$

$$r=0.995, s=0.09 \text{ эВ}, s\% = 2.5, n=20.$$

16. H. Stafast and H. Bock, *Chem. Ber.*, 107, 1882(1974).

НЕЛИНЕЙНАЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ
АТОМНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ТЕРМОВ

I. Уточнение общего вида зависимости от констант
орбиталь-орбитального экранирования.

Р.А. Лейнбок, В.А. Пальм

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

Поступило 5 сентября 1983 г.

Исходя из модели^{1, 2} аддитивных экранирующего и неэкранирующего взаимодействий электронов, в рамках водородоподобного одноэлектронного приближения, и предпосылки о зависимости неэкранирующего взаимодействия от экранирующего, построены и параметризованы уравнения (5) и (7), описывающие потенциалы ионизации атомов и атомарных ионов разной зарядности и разных электронных конфигураций. Параметризация этих уравнений для первых трех электронных слоев осуществлена методом нелинейных наименьших квадратов (ННК), исходя из значений для 22I спектрального термина.

В сообщениях^{1, 2} были приведены результаты статистической обработки величин ионизационных потенциалов нейтральных атомов и атомных ионов исходя из уравнения:

$$I_j = \frac{I_H}{n^2} (z - \beta_j)^2 - \nu_j z, \quad (1)$$

где через β_j и ν_j обозначены константы, характерные для j-ой изоэлектронной серии, I_H -- потенциал ионизации атома

водорода, n — главное квантовое число и z — заряд ядра.

В целях линейризации уравнение (I) было приведено к следующему виду:

$$W_j = \frac{I_H}{n^2} z^2 - I_j = a_j + b_j z$$

Осуществляя линейную регрессию данных для каждой изоэлектронной серии в координатах этого уравнения (линейность W_j относительно z), можно охарактеризовать степень соблюдения уравнения (I) для этих серий, вычислить соответствующие значения a_j и b_j и выразить через них значения констант C_j и B_j :

$$C_j = \sqrt{-a_j n^2 / I_H} ; B_j = b_j - 2I_H \cdot C_j / n^2 .$$

Выборки данных для отдельных изоэлектронных серий состояли, в среднем, из 4—6 экспериментальных точек и параметры C_j и B_j были получены при относительно малых числах статистических степеней свободы. Тем не менее было подтверждено общее соблюдение уравнения (I) и установлено, что величины C_j и B_j могут быть представлены в некотором приближении как суммы аддитивных вкладов:

$$C_j = \sum_{i=1}^{j-1} C_{j(i)} ; B_j = \sum_{i=1}^{j-1} B_{j(i)} , \quad (2)$$

где $C_{j(i)}$ и $B_{j(i)}$ инкременты, обусловленные взаимодействием данного (j -го) электрона с электроном на i -ой орбитали. Были также обнаружены весьма грубые зависимости между значениями $C_{j(i)}$ и $B_{j(i)}$ в виде:

$$n^2 B_{j(i)} = C_{j(i)} (1 - C_{j(i)}) , \quad (3)$$

где $C_{j(i)}$ — коэффициент пропорциональности, при условии постоянства одного или нескольких характеристик орбиталей (главного квантового числа экранирующей орбитали n_i , суммарного спинового квантового числа S).

Из вида уравнения (1) вытекает^{1,2}, что величине β_j может быть придан смысл константы экранирования для j -ого электрона, а β_j^2 представляет ту часть энергии взаимодействия j -го электрона со всеми остальными, которую невозможно учесть в рамках модели экранирования ядра.

Корректная постановка проблемы оценки эффективных зарядов ядра и соответствующих им констант экранирования предполагает, что в уравнение для I_j должны входить все члены, присутствующие в точном выражении энергии водородоподобного атома при условии замены z на ее эффективное значение z^* . Это означает, что следовало бы учесть зависимость приведенной массы системы от массы атомного ядра, пользуясь при этом вместо I_H константой Ридберга для бесконечно большой массы. Кроме того, следовало бы учесть члены, обусловленные наличием у электрона спина и релятивистским эффектом, а также Лэмбовским сдвигом. Однако в настоящей работе соответствующий усложненный вид уравнения (1) не использовался, поскольку непосредственной целью ставилась проверка точности и пределов применимости соотношения (3), уточнение величин констант $\beta_j(i)$ орбиталь-орбитального экранирования и выявление возможных вторичных закономерностей, позволяющих выражать эти константы через квантовые числа соответствующих орбиталей. Достижение этих целей позволило бы существенно сократить общее число искомых параметров и облегчить уточнение значимости и величин вкладов, обусловленных разными эффектами.

С этой целью нами была предпринята статистическая обработка величин спектральных термов для первых трех электронных слоев, рассматривая в качестве искомых параметров значения констант $\beta_j(i)$, а также коэффициентов C_j из уравнения (3). Такой подход может быть реализован только путем использования метода нелинейных наименьших квадратов (ННК).

Обработка данных была осуществлена в рамках двух схем. Сначала проверялась аддитивность констант межэлектронного взаимодействия β_j и β_j (т.е. соблюдения соотношений (2)) при описании спектральных термов, используя при этом урав-

нение :

$$I_j = \frac{I_H}{n^2} \left(z - \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{j(i)} \right)^2 - z \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{j(i)}, \quad (4)$$

где через I_j обозначены ионизационные потенциалы атомов и положительно заряженных ионов любой зарядности как в основном, так и в различных возбужденных состояниях. Затем исследовалась возможность сокращения числа эмпирических параметров при подстановке в уравнение (4) соотношения (3). Полученное при этом уравнение имеет вид:

$$I_j = \frac{I_H}{n^2} \left(z - \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{j(i)} \right)^2 - \frac{z}{n^2} \sum_{i=1}^{j-1} c_{j,r} (N_1 - \sigma_{j(i)}), \quad (5)$$

где $(N_1$ -- число (1 или 2) электронов на экранирующей орбитали.

Сокращение числа искоемых параметров имеет место, если величина $c_{j,r}$ остается постоянной для разных значений индекса i , то есть, если она в определенных пределах не зависит от конкретной экранирующей орбитали.

Замена величины $\sigma_{j(i)}$ соотношением (3) означает, что величина $\sigma_{j(i)}$ пропорциональна доле заряда $(N_1 - \sigma_{j(i)})$, не участвующего в экранировании данного (j -го) электрона. Таким образом, второй член в уравнении (5) может быть назван неэкранирующим потенциалом.

Что касается коэффициентов $c_{j,r}$, то число и тип фиксированных параметров r может быть, в принципе, различным. Например, можно предположить, что для конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ I_j дается выражением:

$$I_j = \frac{I_H}{9} \left(z - \sigma_{3s(1s^2)} - \sigma_{3s(2s^2)} - 3 \cdot \sigma_{3s(2p^2)} - \sigma_{3s^2} \right)^2 - \frac{z}{9} \left\{ c_{3s(s)} \left[(2 - \sigma_{3s(1s^2)}) + (2 - \sigma_{3s(2s^2)}) + (1 - \sigma_{3s^2}) \right] + c_{3s(p)} \cdot 3 \cdot (2 - \sigma_{3s(2p^2)}) \right\}$$

Экранирующая конфигурация указана в скобках в индексе констант δ . В случае взаимодействия двух электронов, занимающих одну и ту же орбиталь, скобки опускаются.

В этом выражении фиксирована экранируемая орбиталь $3s$ и предположено, что в уравнении (5) всем экранирующим s -электронам соответствует коэффициент $C_{3s(s)}$ и p -электронам коэффициент $C_{3s(p)}$. Для этой же конфигурации можно написать также выражение, в котором внутренним s -электронам и внешнему $3s$ -электрону соответствуют разные коэффициенты $C_{j,r}(C_{3s(1s,2s)}$ и $C_{3s(3s)}$, соответственно).

Известно, что учет вышеназванных более тонких эффектов осуществляется членами, пропорциональными более высоким степеням z (z^4) (в частности, четвертой). Как выше уже было сказано, в этой работе эти эффекты в явном виде не учитываются. Однако, с технической точки зрения было достаточно просто проверить, увеличится ли значимо точность описания, если к правой части уравнений (4) и (5) чисто формально добавить член, пропорциональный z^3 . Третья степень эффективного заряда ядра была выбрана потому, что для $1s$ - и $2p$ -серий водородоподобных ионов значимым является вклад члена, пропорционального z^3 , если не учтена поправка, учитывающая непостоянство приведенной массы системы. Таким образом получены уравнения (6) и (7):

$$I_j = \frac{1}{n^2} (z - \sum_{l=1}^{j-1} \delta_{j(l)})^2 - z \sum_{l=1}^{j-1} \delta_{j(l)} + \delta (z - \sum_{l=1}^{j-1} \delta_{j(l)})^3 \quad (6)$$

$$I_j = \frac{1}{n^2} (z - \sum_{l=1}^{j-1} \delta_{j(l)})^2 - \frac{z}{n^2} \sum_{l=1}^{j-1} C_{j,r}(N_l - \delta_{j(l)}) + \delta (z - \sum_{l=1}^{j-1} \delta_{j(l)})^3, \quad (7)$$

где δ -- искомый параметр.

Методика и результаты обработки данных.

Статистической обработке подвергались спектральные термы* атомов и положительно заряженных ионов разной зарядности. * Здесь под термом понимается энергия удаления электрона с j -ой орбитали в бесконечность, т.е. ионизационный потенциал I_j .

Таблица I

Электронные конфигурации, соответствующие спектральным термам, подвергнутым статистической обработке

n -- число точек

Группа	№ пп	Электронная конфигурация	Символ терма	n
I	2	3	4	5
1s	I	$1s^2$	$1S$	9
2s	2	$1s^2 2s$	$2S$	8
	3	$1s^2 2s^2$	$1S$	7
2p	4	$1s^2 2p$	$2P^o$	8
	5	$1s^2 2s 2p$	$3P^o$	7
	6	$1s^2 2s^2 2p$	$2P^o$	6
	7	$1s^2 2s^2 2p^2$	$3P$	6
	8	$1s^2 2s^2 2p^3$	$4S^o$	6
	9	$1s^2 2s^2 2p^4$	$3P$	6
	10	$1s^2 2s^2 2p^5$	$2P^o$	6
	II	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1S$	6
3s	I2	$1s^2 3s$	$2S$	8
	I3	$1s^2 2s^2 3s$	$2S$	6
	I4	$I, II, 3s^*$	$2S$	6
	I5	$I, II, 3s^2$	$1S$	6
3p	I6	$1s^2 3p$	$2P^o$	8
	I7	$1s^2 2s^2 3p$	$2P^o$	6
	I8	$I, II, 3p$	$2P^o$	6
	I9	$I, II, 3s 3p$	$3P^o$	7
	20	$I, II, 3s^2 3p$	$2P^o$	6
	21	$I, II, 3s^2 3p^2$	$3P$	5
	22	$I, II, 3s^2 3p^3$	$4S^o$	5
	23	$I, II, 3s^2 3p^4$	$3P$	5
	24	$I, II, 3s^2 3p^5$	$2P^o$	5
	25	$I, II, 3s^2 3p^6$	$1S$	5
26	$1s^2 3d$	$2D$	8	
27	$1s^2 2s^2 3d$	$2D$	6	

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
	28	I, II, 3d	2D	6
	29	I, II, 3s ² 3d	2D	6
	30	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d	2D	7
3d	31	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ²	3F	4**
	32	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ³	4F	4**
	33	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ⁴	5D	4**
	34	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	6S	4**
	35	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶	5D	I
	36	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷	4F	I
	37	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ⁸	3F	4**
	38	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ⁹	2D	2
	39	I, II, 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	1S	5

* I, II -- обозначают полностью заполненные первый и второй электронные слои, соответственно.

** для иона с наибольшим зарядом ядра в обработку включены параллельные данные.

ти с охватом первых трех электронных слоев. Для параметризации уравнений (4)--(7) использовалось всего 22I значение I_j , принадлежащее к 39 электронным конфигурациям. Список последних приведен в табл. I.

Для конфигурации с заполняющимися d-оболочками в основном приходилось ограничиваться только I--4 точками, поскольку наиболее надежные экспериментальные данные -- I_j для нейтральных, а часто и однократно ионизованных атомов -- соответствуют конфигурациям $3p^6 3d^n 4s^2$ и $3p^6 3d^n 4s$, а не $3p^6 3d^n$. Так как первыми удаляются 4s-электроны, то для конфигурации $3p^6 3d^n$ стало возможным использовать значения I_j , начиная лишь от двухкратно, а иногда и от однократно ионизованных атомов (см. данные, приведенные в справочнике³). К тому же уже при 3--4 кратной ионизации параллельные данные для

I_j одного и того же иона часто существенно расходятся. В выборки данных для обработки были включены некоторые параллельные данные, для которых различия в I_j не превышали $\sim 1,8$ эВ.

В случае возбужденных состояний атомов и ионов использовались данные только для тех изоэлектронных серий, в которых экранирующая конфигурация заполнена лишь спаренными электронами (исключением являются конфигурации 5 и 19 из табл. I). Это ограничение выборки обрабатываемых данных преследовало цель избавиться от зависимости получаемых величин $b_{j(i)}$ и $c_{j,r} (B_{j(i)})$ от спинового квантового числа. Одновременно это обеспечивает прямое соответствие между электронной конфигурацией и энергетическим уровнем (без учета тонкого расщепления уровней). Ситуации, когда одной электронной конфигурации соответствует несколько энергетических уровней (например, конфигурации $1s^2 2s^2 2p^3$ соответствуют термы $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P$ и 3D), не могут быть корректно интерпретированы в рамках какого-либо одноэлектронного приближения.

Источником использованных экспериментальных данных для элементов первых трех периодов служили Таблицы⁴, а для элементов IV периода справочные издания^{5, 6}.

В случае наличия спин-орбитального расщепления использовались арифметические средние значения.

Весь набор электронных конфигураций был разбит на группы так, чтобы в пределах каждой из них экранируемый электрон размещался в одной и той же оболочке (см. табл. I). Каждая из таких групп определяет независимый набор искомых параметров. Данные, объединенные в каждую из них, подвергались совместной обработке.

Вычисления проводились на ЭВМ "Наири-3" с использованием составленной нами программы, реализующей несколько модифицированный алгоритм нелинейных наименьших квадратов. Принципиальное описание этого алгоритма приведено в приложении к настоящему сообщению.

В табл. 2 представлены результаты обработки величин I_j согласно уравнениям (5) и (7). Результаты, полученные

при обработке этих же данных согласно уравнениям (4) и (6), не приводятся (указываются лишь соответствующие значения стандартных отклонений S^*), так как I_j описываются почти с такой же точностью уравнениями (5) и (7), содержащими в общей сложности существенно меньшее число эмпирических параметров.

Стрелки в графе "тип взаимодействия" характеризуют взаимную ориентацию спинов. Обозначения $2p(2p)$, $3p(3p)$ и $3d(3d)$ относятся к электронам, занимающим различные орбитали, независимо от ориентации их спинов*.

В графе $C_{j,l}$ вторые индексы l обозначают те экранирующие орбитали или их типы (значение I), с которыми данный коэффициент связан согласно уравнениям (5) и (7).

Через S_0 и S обозначены стандартные отклонения в нормированном и натуральном масштабах, соответственно ($S_0 = S/S$, где S^2 — дисперсия коррелируемой величины).

В последней графе n равен исходному числу точек в данной группе, а n' — их числу после исключения значимо отклоняющихся точек при уровне значимости 0,95.

Обсуждение результатов

Относительно малые значения стандартных отклонений S^* говорят о том, что спектральные термы атомов и ионов, относящиеся к первым трем электронным слоям, хорошо описываются уравнениями (4) и (6). Таким образом доказано, что аддитивность констант межэлектронного взаимодействия δ_j и δ_j соблюдается хорошо.

Введение слагаемого $\delta(x) = -\sum_{l=1}^{l-1} \delta_j(l)$ приводит к некоторому дополнительному повышению точности описания. Особенно значимо влияние этого члена в случае $1s$ - и $2s$ -орбиталей.

* Обработка данных согласно уравнению (4) показала, что введение дополнительных параметров $\delta_{2p(2p)}^{*v}$ и $\delta_{2p(2p)}^{*v}$, а также $\delta_{3p(3p)}^{*v}$ и $\delta_{3p(3p)}^{*v}$ не приводит к улучшению статистических показателей.

Таблица 2

Результаты обработки данных в координатах уравнений (5) и (7)
 Размерность $c_{j,r}$, δ , s и s' -- эВ, размерность $\sigma_{j(1)}$ -- эл. едн. заряда

Тип вза- имостей- отвня	Уравне- ние	$\sigma_{j(1)}$	$c_{j,r}$	δ	s (s')		n/n
					5	6	
$1s^2$	5	$0,5088 \pm 0,0006$	$c_{1s(1s)} = 6,012 \pm 0,061$		$s_0 = 0,00060$ $s = 0,232$ ($s' = 0,235$)	9/9	
$1s^2$	7	$0,55768 \pm 0,00006$	$c_{1s(1s)} = 4,155 \pm 0,008$	$2,12 \cdot 10^{-3} \pm$ $\pm 3 \cdot 10^{-5}$	$s_0 = 6,8 \cdot 10^{-5}$ $s = 0,026$ ($s' = 0,027$)	9/9	
$2s(1s^2)$	5	$1,4401 \pm 0,0012$	$c_{2s(1s)} = 7,248 \pm 0,094$		$s_0 = 0,0015$ $s = 0,111$ ($s' = 0,112$)	15/15	
$2s^2$		$0,5301 \pm 0,0016$	$c_{2s(2s)} = 1,619 \pm 0,065$				
$2s(1s^2)$	7	$1,4903 \pm 0,0003$	$c_{2s(1s)} = 6,267 \pm 0,028$	$1,52 \cdot 10^{-3} \pm$ $\pm 4 \cdot 10^{-5}$	$s_0 = 0,00040$ $s = 0,030$ ($s' = 0,030$)	15/15	
$2s^2$		$0,5220 \pm 0,0004$	$c_{2s(2s)} = 2,025 \pm 0,017$				
$2p(1s^2)$	5	$1,8794 \pm 0,0012$	$c_{2p(s)} = 4,992 \pm 0,028$		$s_0 = 0,0036$ $s = 0,228$	51/51	
$2p(2s)^{**}$		$0,4093 \pm 0,0035$	$c_{2p(p)} = 3,087 \pm 0,018$				

I	2	3	4	5	6	7
2p(2s ²)		I, 0196±0, 0023			(s' = 0, 183)	
2p(2p)		0, 6193±0, 0006				
2s ²		0, 8837±0, 0020				
2p(1s ²)	*	I, 9075±0, 0008	G _{2p(s)} = -4, 576±0, 020	2, 84·10 ⁻³ ±	S ₀ = 0, 0024	50/51
2p(2s) ^{††}		0, 4233±0, 0023	G _{2p(p)} = 3, 126±0, 012	+1, 2·10 ⁻⁴	S ₀ = 0, 153	
2p(2s ²)		I, 0446±0, 0015			(s' = 0, 149)**	
2p(2p)		0, 6236±0, 0004				
2p ²		0, 8856±0, 0013				
3s(1s ²)	5	I, 6839±0, 0049	G _{3s(1s, 2s)} = 5, 240±0, 092		S ₀ = 0, 0093	26/26
3s(2s ²)		I, 3138±0, 0095	G _{3s(2p)} = 3, 477±0, 052		S ₀ = 0, 279	
3s(2p ²)		I, 5520±0, 0025	G _{3s(3s)} = 2, 61±0, 17		(s' = 0, 282)	
3s ²		0, 5200±0, 0032				
3s(1s ²)	*	I, 7524±0, 0040	G _{3s(1s, 2s)} = 4, 884±0, 080	1, 76·10 ⁻³ ±	S ₀ = 0, 0078	26/26
3s(2s ²)		I, 3200±0, 0077	G _{3s(2p)} = 3, 692±0, 044	+2, 4·10 ⁻⁴	S ₀ = 0, 235	
3s(2p ²)		I, 5520±0, 0022	G _{3s(3s)} = 2, 69±0, 14		(s' = 0, 242)	
3s ²		0, 5200±0, 0069				
3p(1s ²)	5	I, 9073±0, 0039	G _{3p(s)} = -3, 828±0, 036		S ₀ = 0, 0123	56/58
3p(2s ²)		I, 5894±0, 0086	G _{3p(p)} = -3, 036±0, 024		S ₀ = 0, 357	
3p(2p ²)		I, 7144±0, 0023			(s' = 0, 335)	
3p(3s) ^{††}		0, 307±0, 011				

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7
3p(3e ²)		0,8842±0,0071				
3p(3p)		0,5320±0,0022				
3p ²		0,8700±0,0073				
3p(1e ²)	7	2,0				
3p(2e ²)		I,5693±0,0030		4,38·10 ⁻³ ±I,8·10 ⁻⁴	s ₀ = 0,0094	56/68
3p(2p ²)		I,7311±0,0017			s = 0,272	
3p(3e) ^{††}		0,3864±0,0076			(s' = 0,276)	
3p(3e ²)		0,9873±0,0050				
3p(3p)		0,6474±0,0017				
3p ²		0,8700±0,0056				
3d(1e ²)	5	I,9920±0,0059				
3d(2e ²)		I,8260±0,0114		3,161±0,031		s ₀ = 0,0151
3d(2p ²)		I,9800±0,0042		3,000±0,019		51/62
3d(3e ²)		I,4920±0,0099				s = 0,546
3d(3p ²)		I,0688±0,0040				
3d(3d)		0,7402±0,0016				
3d ²		I,0				

† Исключение значения отклоняющихся точек осуществлялось на доверительном уровне 0,99.

†† Соответствует 51 точке.

Полученные результаты говорят также в пользу соблюдения соотношения (3): несмотря на сокращение числа эмпирических параметров, точность описания значимо не уменьшается.

Рассмотрим более подробно некоторые примеры. В 1s- и 2s-группах стандартные отклонения \mathcal{B} (для уравнений (5)) и \mathcal{B}° (для уравнений (4)) практически равны. Это вполне понятно, так как число эмпирических параметров в обоих случаях одно и то же. В 3s-группе уменьшение числа параметров на единицу сопровождается падением величины \mathcal{B} с 0,282 до 0,279. Исключение еще одного параметра (при использовании для всех экранирующих s-электронов одного и того же значения коэффициента $C_{3s}(s)$) приводит к увеличению \mathcal{B} до 0,322 и к заметному изменению численных значений $\mathcal{B}_j(1)$ (особенно значения \mathcal{B}_{3s}^2). Согласно критерию Фишера, этот параметр статистически значим.

В случае 3p-группы использование двух параметров $C_{3p}(s)$ и $C_{3p}(p)$ вместо 7 величины $\mathcal{B}_j(1)$ приводит к явно незначимому увеличению стандартного отклонения (от 0,335 до 0,357). Для 3d-группы такое сопоставление невозможно, поскольку обработка данных, согласно уравнению (4), осуществлялась на базе существенно меньшего набора данных.

Из полученных результатов следует, что величина $\mathcal{B}_j(1)$ в хорошем приближении пропорциональна неэкранирующей доле заряда экранирующих электронов.

Введение слагаемого $\delta(s - \sum_{j=1}^{l-1} \mathcal{B}_j(1))^3$ в неэкранирующий потенциал уравнения (5) в общем значимо улучшает точность описания, как это имело место в случае уравнения (4). Исключением является только группа 3d, для которой поэтому соответствующие результаты в табл. 2 не приводятся.

Величина стандартного отклонения \mathcal{B} имеет тенденцию к увеличению для атомных частиц с большими числами электронов.

Полученные численные значения $\mathcal{B}_j(1)$ позволяют проследить определенные зависимости этих величин от соответствующих квантовых чисел. Некоторые из них проиллюстрированы на рисунках 1--3.

Исходя из параметризации согласно уравнению (5), можно сказать следующее.

1. Значения констант β_{1s^2} , β_{2s^2} и β_{3s^2} весьма близки (0,509, 0,530 и 0,520, соответственно). Следовательно, в рамках данной модели константа экранирования одного s -электрона другим, расположенным на той же орбитали, скорее всего не зависит от главного квантового числа. Далее, значения констант β_{2p^2} и β_{3p^2} также очень близки (0,884 и 0,870, соответственно). Таким образом, имеет смысл выдвинуть гипотезу, согласно которой, в случае взаимодействия двух электронов, занимающих одну и ту же орбиталь, константа экранирования $\beta_{j(1)}$ не зависит от главного квантового числа n этой орбитали. Она зависит только от соответствующего орбитального квантового числа l .

На рис. 2 эта зависимость изображена для усредненных (в случае s - и p -орбиталей) значений $\beta_{j(1)}$. Видно, что значение $\beta_{j(1)}$, характеризующее экранирующее взаимодействие двух электронов, размещенных на одной и той же атомной орбитали, растет при увеличении соответствующего квантового числа l , достигая для d -орбиталей максимально-возможной верхней границы, равной единице.

2. В случае двух электронов, размещенных на разных орбиталях одного и того же слоя, значение $\beta_{j(1)}$ уменьшается при увеличении главного квантового числа n для этого слоя (при постоянстве соответствующих значений l). Например:

$$\begin{aligned} \beta_{2p(2p)} &= 0,619 > \beta_{3p(3p)} &= 0,532 \\ \beta_{2p(2s)} &= 0,510 > \beta_{3p(3s)} &= 0,442 \end{aligned}$$

3. Из рисунков 1 и 3 видно, что $\beta_{j(1)}$ зависит монотонно от главного квантового числа n (на рис. 1 закреплена экранирующая орбиталь, на рис. 3 -- экранируемые орбитали).

Задача нелинейной параметризации многопараметровой функции имеет в общем случае более или менее размытую область решений, практически не различимых по степени их адекватности. В ходе параметризации была обнаружена относительно большая протяженность этой области для коэффициентов $\beta_{j,l}$ (в отличие от $\beta_{j(1)}$).

С этой точки зрения результаты, полученные с использо-

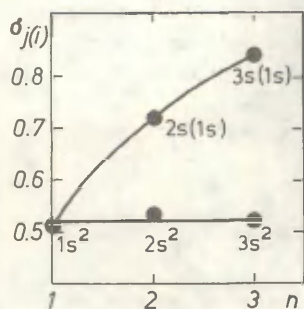


Рис. 1. Зависимости величин $\sigma_j(l)$ от главного квантового числа n (обработка данных по уравнению (5)).

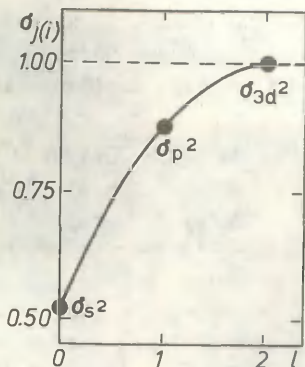


Рис. 2. Зависимость усредненных (для s- и p-орбиталей) значений $\sigma_j(l)$ от орбитального квантового числа l (обработка данных по уравнению (5)).

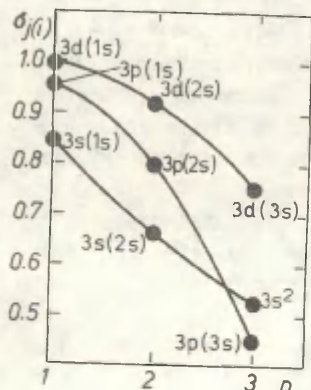


Рис. 3. Зависимости величин $\sigma_j(l)$ от главного квантового числа n (обработка данных по уравнению (5)).

ванием уравнения (5), не исключают существования следующих вторичных закономерностей для величин коэффициентов $C_{j,r}^i$

4. Значение коэффициента $C_{ns(1s)}$ не зависит от главного квантового числа n экранируемой орбитали.

$$5. C_{2s(2s)} = C_{3s(3s)} (= C_{ns(ns)} \text{ для } n > 1)$$

$$6. C_{2p(s)} = C_{3p(s)} (= C_{np(s)})$$

$$7. C_{2p(p)} = C_{3p(p)} (= C_{np(p)})$$

В скобки взяты гипотетические обобщения для более высоких значений n .

8. Обращают на себя внимание достаточно близкие значения величины δ для разных типов экранируемых орбиталей, включая величину $\delta = 2,33 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$ для серии $1s$.

Не исключено, что наличие отмеченных закономерностей открывает путь к дальнейшему существенному сокращению числа эмпирических параметров, особенно при охвате данных для IV и последующих электронных слоев.

Точность описания при помощи уравнения (5) явно уступает точности экспериментальных данных. Неопределенность последних, за исключением данных для группы $3d$, вряд ли превосходит $0,1$ эВ. Кроме того, анализ остатков показывает их явную зависимость от значений n в рамках разных изоэлектронных серий (кривые с минимумом). Уравнение (7) приводит к заметному повышению точности и к исчезновению отмеченной зависимости остатков от n . Тем не менее, описание величин I_j не становится при этом полностью адекватным. Особенно бросаются в глаза отклонения для нейтральных атомов*. Еще менее точно описываются значения сродства к электрону для элементов второго периода.

Замена уравнения (5) уравнением (7) приводит также к заметному изменению численных значений параметров, причем для последних вышеотмеченные зависимости от квантовых чисел соблюдаются хуже.

Все это говорит за то, что полученную в результате на-

* Например, для атомов углерода, азота и кислорода эти отклонения равны $0,20$, $0,32$ и $-0,35$ эВ, соответственно, а для Na и Mg -- $0,43$ и $0,56$ эВ.

Таблица 3

Сопоставление экспериментальных и вычисленных энергий атомов II периода

Полные энергии вычислены как отрицательные суммы последовательных потенциалов ионизации. При расчете согласно уравнению (7), для последнего удаляемого электрона

$$I_j = I_H z^2 + 2,33 \cdot 10^{-3} z^3$$

Размерность E -- эВ

Атом	$-E_{\text{эксп.}}^*$	$-E_{\text{выч.}}^*$ ур. (7)	ΔE
Li	203,48	203,43	0,05
Be	399,14	399,11	0,03
B	670,97	671,00	-0,03
C	1030,08	1030,03	0,05
N	1486,03	1485,75	0,28
O	2043,80	2043,94	-0,14
F	2715,80	2715,95	-0,15
Ne	3511,54	3511,42	0,12

* Ионизационные потенциалы взяты из источника⁶.

стоящей работы параметризацию нельзя считать еще окончательной и что имеет смысл испытать вид уравнения, более точно имитирующего влияние эффективного заряда ядра теоретической (или эмпирической) зависимостью, адекватно описывающей термы для водорода и водородоподобных ионов.

Однако полные энергии атомов второго периода описываются на базе уравнения (7) с большой точностью. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Использованный алгоритм нелинейных наименьших квадратов (ННК)

За основу алгоритма взят стандартный принцип ННК¹, сводящий каждый шаг итерации к решению задачи множественного линейного регрессионного анализа (МЛРА) для системы уравнений, матрица коэффициентов которой состоит из векторов-столбцов частных производных параметризуемой функции по очередному искомому параметру. Вектор-столбец правых сторон уравнений состоит из разностей между заданными и вычисленными значениями описываемых величин. Решением этой задачи являются очередные поправки к текущим приближениям искомых параметров.

Обозначим через $Y(I)$, $I = 1, \dots, M$ выборку описываемых величин и через $F(I, \dots, X(J), \dots)$, $J=1, \dots, N$ - параметризуемую функцию, где $X(J)$ -- искомые параметры. Отыскивается набор значений $X(J)$, минимизирующих сумму

$$\sum_{I=1}^M [Y(I) - F(I, \dots, X(J), \dots)]^2$$

Задается исходное значение текущего приближения $X_0(J)$ искомых параметров. Методом численного дифференцирования* вычисляются частные производные

$$D(I, J) = \partial F(I, \dots, X_0(J), \dots) / \partial X(J), \quad J=1, \dots, N ;$$

$$I=1, \dots, M ,$$

разности

$$DI(I) = Y(I) - F(I, \dots, X_0(J), \dots), \quad I = 1, \dots, M$$

и составляется система линейных уравнений:

* Из функции можно выделить свободный член и линейную часть. Соответствующие частные производные определены тривиально и для их нахождения не нужно численное дифференцирование.

$$\sum_{J=1}^M D(I, J) * DX(J) = DY(I), \quad I=1, \dots, M; \quad M > N$$

Для этой системы решается задача МЛРА, в результате чего определяются значения очередных поправок $DX(J)$.

В использованной подпроцедуре МЛРА предусмотрено исключение статистически незначимых (в программе принят уровень значимости 0,95) вектор-столбцов $D(I, J)$ ($I=1, \dots, M$), согласно критерию Фишера. Соответствующим $DX(J)$ присваиваются нулевые значения. В целях избежания слишком большой степени неортогональности линейной задачи, исключается также такой вектор-столбец, для которого стандартное отклонение $SDXO(J)$ коэффициента $DX(J)$ в нормированном масштабе превышает определенный предел SK (в программе $SK = 0,5^*$).

В использованной подпроцедуре МЛРА предусмотрено также предварительное исключение статистически незначимых векторов-столбцов $DX(J)$, если нормированная ковариационная матрица оказывается столь плохо обусловленной, что не может быть обращена без существенной потери точности. Критерием такой ситуации служит соблюдение неравенства $DET < CRT$, где DET -- значение определителя нормированной ковариационной матрицы, CRT -- значение критерия потери точности (в программе 1×10^{-9}). При этом сначала исключаются те векторы-столбцы $D(I, K)$, для которых выполняется условие

*Задача решалась в нормированном масштабе величин $D(I, J)$ и $DY(I)$, используя в качестве нормирующих множителей значения обратных величин квадратного корня дисперсий соответствующих вектор-столбцов. Критерием наличия значимой неортогональности можно считать соблюдение неравенства $\sum_J [SDXO(J)]^2 > S_0^2$, где S_0 -- общее стандартное отклонение в нормированном масштабе. Условие $SDXO(J) > 0,5$ допускает, в общем случае, вполне ощутимую неортогональность, результатом которой является увеличение степени неопределенности значений $DX(J)$ за счет эффекта взаимной "перекачки". Принятие более низких значений SK может привести к преждевременной приостановке нахождения очередных поправок для некоторых иско-
мых.

$$1 - [B(J,K)]^2 < CRT, \quad K > J,$$

где $B(J,K)$ -- коэффициент корреляции между векторами-столбцами $D(I,J)$ и $D(I,K)$.

В случае, если таким путем добиться успеха не удается, временно исключается тот вектор-столбец, удаление которого приводит к минимальному значению отношения $\alpha = DETO/DET > CRT$. Через $DETO$ обозначено значение определителя расширенной нормированной ковариационной матрицы, образованной путем добавления строки и столбца за счет дополнительного охвата вектора-столбца $D(I)$. Если все значения $\alpha < CRT$, временно исключается тот вектор-столбец, удаление которого приводит к максимальному значению DET .

Если $DET > CRT$ и $DETO < CRT$, временно исключается тот вектор-столбец $D(I,J)$, после удаления которого $DETO$ имеет минимальное значение. В случае сохранения ситуации $DETO < CRT$, после удаления более чем одного вектора-столбца, из их числа временно исключается тот, удаление которого приводит к максимальному значению DET .

После того, как достигнуто удовлетворение неравенства $DETO > CRT$, исключается тот вектор-столбец, после удаления которого отношение $\alpha = DETO/DET$ имеет минимальное значение и увеличивается в результате такого исключения не более, чем в R раз (в программе $R = 1,2^*$).

Процедура предварительного отбора векторов-столбцов $D(I,J)$ для МЛРА заканчивается поочередным восстановлением тех из числа временно исключенных, которые оказываются статистически значимыми. Восстанавливается тот вектор-столбец, включение которого приводит к максимальному значению $DET > CRT$, если отношение α при этом уменьшается более чем в R раз.

Использование описанной подпроцедуры МЛРА исключает возможность возникновения необходимости обращения плохо обуслов-

* При $R \leq 1,2$ обеспечено сохранение всех векторов-столбцов $D(I,J)$, значимых на уровне 0,95.

ленной матрицы и гарантирует нахождение только статистически значимых и не слишком "перекачанных" величин поправок $DX(J)$.

В техническом аспекте вычисление определителей и обращение матрицы осуществлено с использованием элементов только верхнего треугольника нормированной ковариационной матрицы, а пробное или временное исключение строк-столбцов реализовалось путем приравнивания нулю соответствующих элементов верхнего треугольника и единице -- диагональных элементов. Это существенно с точки зрения экономии машинного времени.

После каждого акта временного или окончательного исключения какого-либо вектора-столбца $D(I,J)$, вся процедура МЛРА реализуется повторно.

После нахождения очередного комплекта статистически значимых поправок $DX(J)$, вычисляются новые значения соответствующих искомым параметрам:

$$XO(J) = XO(J) + DX(J).$$

При этом значения $DX(J)$, соответствующие исключенным векторам-столбцам $D(I,J)$, приравниваются нулю.

Очередной цикл итераций считается законченным, если все величины $DX(J)$ оказываются статистически незначимыми.

В случае, если после добавления очередной поправки значение $XO(J)$ оказывается, соответственно, больше или меньше заданных верхнего или нижнего ограничений, осуществляется присвоение соответствующего предельного значения. Этот результат может быть отменен на одном из последующих шагов итерации, если добавление поправки приводит к допустимому значению $XO(J)$. В случае присвоения предельного значения одному из искомым параметров, все вычисления для текущего шага итерации осуществляются заново при этом предельном значении, исключая соответствующий вектор-столбец $D(I,J)$ и приравнивая нулю поправку $DX(J)$.

После конца очередного цикла итерации осуществляется исключение значимо отклоняющихся точек, согласно критерию

Стьюдента. В случае, если таковые находятся, обработка данных для оставшейся выборки повторяется сначала.

Если подлежащих исключению точек не обнаруживается, осуществляется проверка статистической значимости найденных величин $XO(J)$. В качестве их стандартных отклонений $SX(J)$ рассматриваются стандартные отклонения последних отличных от нуля поправок $DX(J)$. Для всех искомым параметров проверяется соблюдение условия:

$$\eta = |(XO(J) - XS(J))/SX(J)| < SCR,$$

где $XS(J)$ -- заданное стандартное значение J -го параметра, соответствующее отсутствию последнего в проверяемой модели*, SCR -- константа (в программе $SCR = 2$). Для всех параметров, в случае которых указанное условие удовлетворяется, осуществляется присвоение $XO(J) = XS(J)$ и исключение из числа искомым, после чего следует новый цикл обработки данных и проверка значимости исключенных параметров, пользуясь критерием Фишера. В случае положительного результата исключение этих параметров из числа искомым остается в силе, в противном случае их присутствие среди искомым восстанавливается. Затем аналогичным образом проверяется значимость того параметра, для которого величина η минимальна, повторяя эту процедуру до тех пор, пока η не превысит некую предельную величину (в программе 8).

Если обнаружены и исключены статистически незначимые параметры, повторяется процедура исключения значимо отклоняющихся точек и снова проверяется статистическая значимость параметров. Поиск решения заканчивается, если все параметры, входящие в число искомым, оказываются статистически значимыми. После этого вычисляются условные стандартные погрешности искомым параметров. Последние приравняются стандартным отклонениям $SX(J)$ поправок, вычисленных при значениях

* Это стандартное значение чаще всего равно нулю, однако может равняться также единице, если в качестве рабочего параметра присутствует экспонента "истинного" и т.д.

$\chi_0(\mathbf{J})$, соответствующих окончательному решению, при условии исключения из числа искоемых для задачи МЛРА всех искоемых $\mathbf{DX}(\mathbf{K})$, за исключением $\mathbf{DX}(\mathbf{J})$. Определяемые таким образом величины $\mathbf{SX}(\mathbf{J})$ не отражают неопределенность решения, обусловленную вышеуказанным эффектом "перекачки".

Вычисление стандартного отклонения в натуральном и нормированном масштабах осуществляется обычным способом с использованием параметризуемой функции с текущим набором значений параметров.

Описанный алгоритм не предусматривает продолжения поиска решения в области неопределенности последнего (например, путем доведения относительных значений величин $\mathbf{DX}(\mathbf{J})$ до значений, меньших, чем заданный критерий). Не предусмотрена также специальная процедура на случай осложнений, возникающих в случаях наличия в пространстве приближений решения глубоких оврагов с пологим дном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В.А., Линнтам А.А. Реакц. способн. орг. соед., 12, 467 (1975).
2. Линнтам А.А., Пальм В.А. Реакц. способн. орг. соед., 15, 97 (1978).
3. Раддиг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. Атомиздат. М., 1980.
4. Стриганэв А.Р., Одинцова Г.А. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. Справочник. Энергоиздат. М., 1982.
5. Lange's Handbook of Chemistry. Ed.: John A. Dean, Twelfth edition, McGraw-Hill Book Co., 1979.
6. Kelly R.L., Palumbo L.J. Atomic and Ionic Emission Lines. Below 2000 Angstroms (Hydrogen through Krypton). Washington, Naval Research Lab., 1973.
7. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. "Химия". Л., 1971, стр. 666.

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОДИТОВ НА СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ
ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ В ЭТАНОЛЕ

М.М. Карельсон, Х. Куура

Тартуский государственный университет, Лаборатория
химической кинетики и катализа, Тарту, Эстонская ССР

Поступило 15 августа 1983 г.

Измерен дифференциально-кондуктометрический эффект при добавлении разных органических неэлектролитов (метанола, изопропилового, изобутилового и изоамилового спиртов) и воды к растворам хлористого лития в этаноле. Вычислены соответствующие объемы переструктурирования растворителя V_S для молекул добавок. Обнаружена линейная зависимость между объемами V_S и собственными объемами молекул, вычисленными исходя из рефракций связей в молекуле.

По данным разных экспериментальных исследований, а также теоретических расчетов, вода и алифатические спирты, имеющие ажурный каркас водородных связей между гидроксильными группами соседних молекул, являются высокоструктурированными системами. Добавление к таким растворителям других химических соединений (состоящих как из нейтральных молекул, так и из ионов) может в принципе привести либо к упрочнению их структуры, либо к его разрушению.

Согласно развитой в работах^{1, 2} модели растворов электролитов, добавление какого-либо вещества к такому раствору вызывает изменение в его электропроводности. Увеличение структурных связей (в том числе и для ионов электролита)

приводит к снижению электропроводности раствора, а уменьшение числа структурных связей повышает электропроводность. Количественно этот эффект можно описывать молярным объемом добавки V_S ($\text{см}^3/\text{моль}$), который соответствует среднему объему в 1 литре раствора, попадая в которую ионы электролита изменяют свою проводящую активность (проводящие ионы становятся непроводящими, в случае положительных значений V_S , и наоборот, в случае отрицательных значений V_S).

Ранее было показано, что в случае водных растворов т.н. объемы переструктурирования V_S примерно пропорциональны собственным объемам молекул добавленного вещества для некоторых нейтральных органических соединений¹, а также алкиламмониевых ионов³. В ряде случаев величины V_S были определены независимо двумя методами -- исходя из электропроводности разных электролитов в смешанных растворителях, и по данным дифференциально-кондуктометрических измерений². В первом случае эквивалентная электропроводность электролита в смешанном растворителе описывается уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 \exp(-V_S C_S), \quad (1)$$

где λ_0 является предельной эквивалентной электропроводностью в чистом основном растворителе (в воде), а C_S обозначает концентрацию другого растворителя (в моль/л).

В методе дифференциальной кондуктометрии определяется величина

$$y = \frac{k \cdot 10^3}{C_S} \left(\frac{1}{R_0 + \Delta R} - \frac{1}{R_x} \right), \quad (2)$$

где k -- постоянная ячейки измерения (см^{-1}), C_S -- концентрация маленькой добавки неэлектролита (10^{-2} моль/л), а R_0 и R_x -- сопротивление раствора до и после добавления неэлектролита соответственно (в омах), ΔR -- поправочный член, учитывающий обусловленное разбавлением изменение сопротивления раствора. Величина y по существу является изменением удельной электропроводности раствора электролита

на 1 моль добавки -- $(\Delta \kappa / c_s)$. Нами показано¹, что эта величина просто связана с объемом переструктурирования V_s :

$$y = V_s \cdot \kappa \quad (3)$$

где κ является удельной электропроводностью раствора.

Следует отметить, что большой теоретический интерес представляет исследование влияния добавок различных неэлектролитов на электропроводность растворов электролитов в других структурированных растворителях, кроме воды. В настоящей работе с этой целью исследовано влияние некоторых гидроксилсодержащих соединений (вода, метанол, изопропиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты) на электропроводность хлористого лития в этаноле. Выбор такой системы обусловлен хорошей растворимостью хлористого лития в этаноле, позволяющей определить дифференциально-кондуктометрический эффект в возможно широком интервале концентраций электролита.

Экспериментальная часть

Метанол ("ч") очищался дистилляцией. Использовалась фракция с т. кип. $65,0^{\circ}\text{C}$ и имеющая значения $d_{25}^{25} = 0,7962 \text{ г/см}^3$ и $n_D^{20} = 1,3312$.

Этанол ("ч.д.а") осушили на окиси кальция и очистили дистилляцией. Использовалась фракция с т.п. $78,4^{\circ}\text{C}$ и имеющая значение $d_{25}^{25} = 0,7898$.

Изопропиловый спирт ("ч") очищался дистилляцией. Использовалась фракция с т. кип. $82,0^{\circ}\text{C}$ и имеющая значения $d_{25}^{25} = 0,7870$ и $n_D^{20} = 1,3780$.

Изобутиловый спирт ("ч.д.а.") очищался дистилляцией. Использовалась фракция с т.кип. $107,5^{\circ}\text{C}$ и имеющая значения $d_{25}^{25} = 0,8019$ и $n_D^{20} = 1,3960$.

Изоамиловый спирт ("ч") очищался дистилляцией. Использовалась фракция с т.кип. $130,5^{\circ}\text{C}$ и имеющая значения $d_{25}^{25} = 0,8123$ и $n_D^{20} = 1,4080$.

В качестве препарата жидкой воды использовался деионизованный бидистиллят.

Дифференциально-кондуктометрические измерения были

проведены в ранее описанной аппаратуре, установленной в лаборатории химической кинетики и катализа Тартуского ГУ⁴. Все измерения проводились при температуре $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, под-держиваемой с постоянной точностью $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$. Для предотвра-щения поглощения воды из воздуха измерительная ячейка была изолирована трубками с окисью кальция. Постоянная ячейки была $k = 19,60 \text{ см}^{-1}$. Для измерения сопротивления более раз-бавленных растворов с малыми значениями электропроводности использовалось постоянное параллельное сопротивление ($R_{\Omega} = 9907,0 \ \Omega$) к измерительной ячейке.

Величины λ вычислялись согласно формуле (2). Эффект разбавления R учитывался согласно нижеприведенной схеме.

Данные по эквивалентной электропроводности растворов хлористого лития в этаноле описывались уравнением

$$\lambda = \lambda_0 + A\sqrt[3]{c} + Bc \quad (4)$$

где c -- концентрация LiCl в моль/л, а постоянные

$$A = -27,13$$

$$B = 4,78$$

$$\lambda_0 = 26,94$$

Благодаря существованию зависимости (4), поправочные члены ΔR в формуле (2) можно вычислять аналитически:

$$\Delta R = \frac{dR}{dc} \cdot \Delta c, \quad (5)$$

где производная сопротивления по концентрации

$$\frac{dR}{dc} = -\frac{R^2}{k} \frac{d\lambda}{dc} = -\frac{R^2 \cdot 10^{-3}}{k} \left(\lambda_0 + \frac{4}{3} A \sqrt[3]{c} + 2Bc \right), \quad (6)$$

а изменение концентрации электролита, обусловленное разбавле-нием

$$\Delta c = \frac{c \Delta V}{V_0} \quad (7)$$

где ΔV равен объему добавленного в раствор вещества и V_0 является общим объемом раствора.

Обсуждение результатов

Вычисленные по формуле (2) значения U для разных гидроксилсодержащих добавок в широком интервале изменения концентрации хлористого лития в этаноле приведены в табл. I и 2. Обнаружено существование пропорциональности между величинами U и удельной электропроводностью растворов (см. рис. I), что позволяет вычислить значения объемов переструктурирования растворителя V_S согласно формуле (3):

$$V_S = \frac{U}{\kappa \epsilon} \quad (8)$$

Средние значения величин V_S для всех исследованных гидроксилсодержащих добавок приведены в табл. I. Обращаем внимание на факт, что найденные нами здесь величины V_S численно не равны соответствующим значениям в водных растворах. Более того, для водных растворов практически все исследованные вещества имели положительные значения объема переструктурирования V_S , т.е. они упрочняли структуру воды. Однако в этаноле влияние добавок воды и метанола на структуру растворителя характеризуется отрицательными значениями V_S , т.е. эти соединения разрыхляют структуру жидкого этанола.

В то же время обнаружена зависимость объемов V_S от собственных объемов молекул добавок, вычисленных как сумма рефракций связей в молекуле. В хорошем приближении эта зависимость линейна (см. рис. 2) и описывается следующим уравнением:

$$V_S(\text{EtOH}) = (-163,8 \pm 6,8) + (12,2 \pm 0,4) \sum R_D \quad (9)$$
$$r = 0,997; s = 7,65;$$

Интересно отметить, что зависимость (9) проходит ось абсциссы при значении $\sum R_D$ для этанола, т.е. для его молекулы $V_S = 0$. Последний результат вполне естествен, так как добавление этанола в его же раствор не вызывает никаких изменений

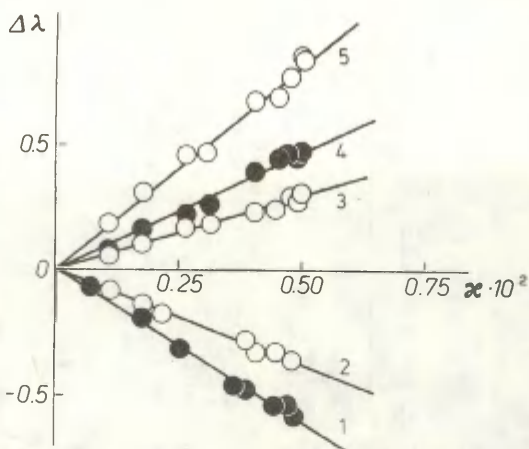


Рис. 1. Зависимость величины $\Delta\lambda$ от удельной электропроводности раствора хлористого лития в этаноле для некоторых гидроксильных соединений (1 -- H_2O , 2 -- CH_3OH , 3 -- $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 4 -- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, 5 -- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

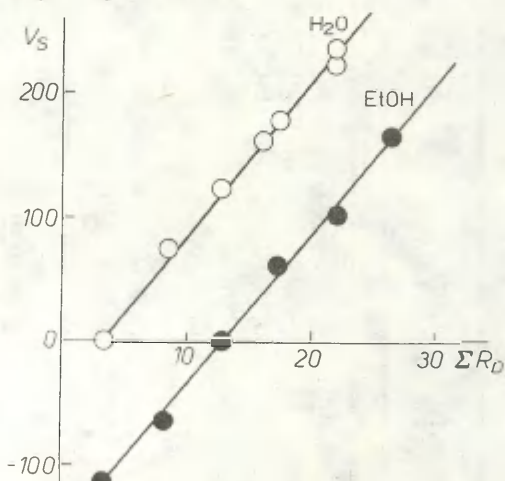


Рис. 2. Зависимость объемов переструктурирования V_s от собственных объемов молекул (ΣR_D) для гидроксильных соединений в воде и в этаноле.

Таблица I

Дифференциально-кондуктометрические величины U для добавок гидроксильных растворов телей на растворы литий хлорида в этиловом спирте

C_{LiCl} (M) $\times 10^2$ ($cm^{-1} \cdot I_{cm}^{-1}$)	$U = \Delta I$						
	H_2O	MeOH	1-PrOH	1-BuOH	1-AmOH		
I	2	3	4	5	6	7	
0,039	0,072	-0,065±0,006	-	-	-	-	-
0,072	0,114	-	-0,079±0,011	0,067	0,085	0,198	
0,136	0,177	-0,187±0,005	-0,145±0,008	-	-	-	
0,147	0,183	-	-0,178±0,003 ^a	0,107	0,168	0,316	
0,237	0,255	-0,314±0,007	-	-	-	-	
0,254	0,267	-	-	0,171±0,009	0,230±0,003	0,468±0,008	
0,350	0,318	-	-	0,185±0,048	0,264±0,015	0,468±0,015	
0,445	0,363	-0,457±0,010	-	-	-	-	
0,619	0,420	-	-0,336±0,009	-	-	-	
0,795	0,459	-	-	0,249±0,022	0,459±0,015	0,687±0,023	
0,882	0,476	-0,535±0,005	-	-	-	-	
0,932	0,482	-	-0,368±0,022	-	-	-	
1,292	0,503	-	-	0,302±0,005	0,472±0,008	0,844±0,005	
1,525	0,497	-	-	0,270±0,005	0,451±0,065	0,869±0,012	
1,744	0,489	-0,569±0,014	-	-	-	-	

Продолжение таблицы I

	2	3	4	5	6	7
I,879	0,477	-	-	0,290±0,020	0,478±0,002	0,774±0,032
2,160	0,450	-0,532±0,019	-0,325±0,060	-	-	-
2,506	0,408	-0,476±0,026	-0,273±0,026	0,231±0,019	0,398±0,095	0,666±0,010
V_s		-118,7±3,7	-72,4±4,8	56,8±2,3	98,6±4,0	162,8±7,1

$a_{C_{LiCl}} = 0,178 \text{ M}; \delta = 0,00216$

в структуре последнего. Напоминаем, что аналогичное явление обнаружено и в случае водных растворов для добавок самой воды^I.

Наклон зависимости (9) несколько, но сравнительно мало отличается от наклона аналогичной зависимости для $V_S \uparrow$ изменений в водных растворах (см. рис. 2). Для обобщения таких зависимостей, однако, необходимы дальнейшие экспериментальные измерения.

Поэтому дальнейшие исследования влияния добавок неэлектролитов на структуру растворов электролитов планируется нами в следующих направлениях. Во-первых, исследуется влияние неэлектролитов на электропроводность других электролитов кроме хлористого лития (йодистый натрий, роданид аммония) в растворах этанола. Во-вторых, будет исследовано влияние неэлектролитов на другие высокоструктурированные растворители (метанол, изоамиловый спирт). Несомненный интерес представляет также исследование влияния температуры на эффекты переструктурирования растворителей.

Литература

1. М.М. Карельсон, этот журнал, 13, вып. 4(48), 541 (1976).
2. М.М. Карельсон, этот журнал, 14, вып. 1(49), 79(1977).
3. Ю.Л. Халдна, Л.Р. Орасте, этот журнал, 14, вып. 3(51), 357(1977).
4. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм. Докл. АН СССР, 135, 667 (1960).

УДК 541.124-13+541.127+541.515

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

6. Попытка совместного учета энтропийного и энтальпийного составляющих в свободной энергии активации

Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм

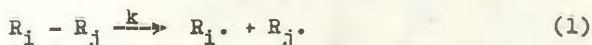
Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, г. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 20 сентября 1983 г.

Изложены результаты вычисления независимых друг от друга условных энтальпий образования ΔH_R^\ddagger и энтропий ΔS_R^\ddagger свободных радикалов в активированном состоянии. Показана невозможность одновременной параметризации значений ΔH_R^\ddagger и ΔS_R^\ddagger . Энтропийная и энтальпийная составляющие определены в рамках итерационной процедуры двумя путями: начиная эту процедуру исходя из литературных значений либо $\lg A$, либо E .

Параметризованы уравнения, отражающие влияние эффектов заместителей на условные энтальпии образования и энтропии замещенных метильных радикалов.

В предыдущих сообщениях¹⁻³ этой серии работ для оценки констант скорости газофазного гомолиза:



была осуществлена статистическая проверка изоэнтропийной и изокинетической моделей.

Однако даже не вдаваясь в подробности физических представлений о газофазном гомолизе, можно считать соблюдение изоэнтропийной и изокINETической моделей чисто формальными. Причиной этому является обстоятельство, согласно которому зависимость $\lg k$ от строения определяется главным образом изменениями в величине E , в то время как изменения $\lg A$ вносят существенно меньший вклад¹. Таким образом, имеется основание для попыток установить наличие и величину возможных реальных вариаций в величинах $\lg A$.

Теория мономолекулярных реакций имеет уже более чем полувековую историю развития. Основой для всех современных теорий служит схема Линдемана, которую можно представить следующим двухстадийным процессом:



При этом стадия (2) отвечает активации и дезактивации молекул и стадия (3) — распаду. Соотношение скоростей этих двух стадий и определяет макрокинетический закон, который описывает реакцию в целом. Имеются два предельных случая: области низкого и высокого давлений. В области высокого давления зависимость предельных констант скорости от температуры может быть представлена простым уравнением Аррениуса:

$$k_{\infty} = A_{\infty} \exp(-E_{\infty} / RT) \quad (4)$$

В рамках теории переходного состояния аррениусовские параметры связаны с энтропией и энтальпией активации⁴:

$$A_{\infty} = (ekT_{cp}/h) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \quad (5)$$

$$E_{\infty} = \Delta H^{\ddagger} + RT_{cp} \quad (6)$$

Поскольку нас интересуют константы скорости первого порядка

в области высокого давления, то стадией, определяющей общую скорость газофазного гомолиза, является мономолекулярное превращение (3). Сведения о теории мономолекулярных реакций и существующих методах расчета констант скорости газофазного гомолиза можно найти в литературе⁵⁻⁻³³.

Считается¹⁰, что несмотря на другие направления и критику, теория РРКМ занимает центральное место в теории мономолекулярных реакций. Однако при любых попытках оценки величин параметров активированного комплекса, некоторые из них неизбежно остаются неопределенными и являются подгоночными параметрами. Таким образом, теория РРКМ не позволяет вычислять аррениусовские параметры для области высокого давления, а наоборот, предполагает, что один из них должен быть заранее известен.

Исходя из такой оценки состояния проблемы, представляет интерес попытаться обнаружить некоторые количественные закономерности, которым подчиняются величины $\lg A$, пользуясь методом статистической обработки данных в рамках формальной модели.

Сводка использованных в настоящей работе активационных параметров реакций газофазного гомолиза (I) приведена в сообщении². Задаваясь целью выявления истинных вариаций величин $\lg A$, следует иметь в виду значительные погрешности соответствующих величин, вычисленных из экспериментальных данных согласно уравнению Аррениуса. Отсутствие параллельных данных для большого количества реакций приводит к тому, что неопределенность величин $\lg A$ для той или иной отдельной реакции сопоставима с общим диапазоном изменения наблюдаемых значений $\lg A$. По указанной причине трудно надеяться на выявление, исходя из существующих данных, полной картины зависимости $\lg A$ от строения гомолизирующихся молекул.

Основой при расчете условных энтальпий образования свободных радикалов в рамках изоэнтропийной или изокINETической моделей, исходя из экспериментальных энергий активации, служило следующее уравнение для энтальпии активации:

$$D_{ij} = \Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta H_{H_j}^\ddagger - \Delta H_{OBR_iR_j}^0 \quad (7)$$

предполагающее отсутствие взаимодействия образующихся свободных радикалов в активированном состоянии. Это уравнение предполагает также неизменность внутренних температурных составляющих для энтальпии в процессе активации.

В соответствии с процедурой, описанной в сообщении², вместо экспериментальных значений теплот образования исходных соединений, можно пользоваться соответствующими энергиями взаимодействия ($I_{R_1 R_j}$) между заместителями R_1 и R_j в этих соединениях. Тогда вместо уравнения (7) можно записать:

$$D_{ij} = \Delta\Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta\Delta H_{R_j}^\ddagger - I_{R_1 R_j} \quad (8)$$

где:

$$\Delta\Delta H_{R_1}^\ddagger = \Delta H_{R_1}^\ddagger - \Delta H_{OR_1}^\circ \quad (9)$$

$$\Delta\Delta H_{R_j}^\ddagger = \Delta H_{R_j}^\ddagger - \Delta H_{OR_j}^\circ \quad (10)$$

$$I_{R_1 R_j} = \varphi_{R_1} \varphi_{R_j} + \alpha^\infty \sigma_{R_1}^\infty \sigma_{R_j}^\infty \quad (11)$$

В рамках теории активированного состояния⁴ величина $\lg k$ (индекс ∞ опущен) для мономолекулярной реакции типа (I), учитывая выражения (5) и (6), дается следующим образом:

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg (k'T/h) + \Delta S^\ddagger/2,3R - \Delta H^\ddagger/2,3RT = \\ &= \lg (ek'T/h) + \Delta S^\ddagger/2,3R - E/2,3RT, \end{aligned} \quad (12)$$

где k' -- константа Больцмана, h -- константа Планка, E -- экспериментальная энергия активации, вычисленная в координатах уравнения Аррениуса, $\Delta H^\ddagger = E - RT$ -- энтальпия активации, ΔS^\ddagger -- энтропия активации.

Аналогично энтальпии активации для величины ΔS^\ddagger логично испытать гипотезу об аддитивности:

$$\Delta S_{R_1 R_j}^\ddagger = \Delta S_{R_1}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger, \quad ((13))$$

где $\Delta S_{R^{\cdot}}^{\ddagger} = S_{R^{\cdot}}^{\ddagger} - S_{R^{\cdot}}^{\circ}$, $S_{R^{\cdot}}^{\ddagger}$ -- энтропия свободного радикала в активированном состоянии, $S_{R^{\cdot}}^{\circ}$ -- аддитивный инкремент энтропии для заместителя R в исходном соединении. Аддитивность энтропии на разных уровнях рассмотрена, например, в работах Бенсона и сотрудников как для соединений³⁴⁻⁻³⁵, так и для свободных радикалов²⁴. Выделены три приближения: нулевое приближение на уровне атомов, первое приближение на уровне связей и приближение второго порядка на уровне групп. В такой же последовательности повышается точность описания. Для последнего случая средняя неопределенность величин S_{298}° для соединений равна 0,5--1,0 энтропийных единиц²⁷.

Для статистически поправленной величины константы скорости $\lg k^c$ получаем тогда следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \lg k^c &= \lg A_{ij} - \lg n_{ij} - E_{ij}/2,3RT = \\ &= \lg (k^{\cdot}T/h) + (\Delta S_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} + \Delta S_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger})/2,3R - \\ &- (\Delta H_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} + \Delta H_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger} - \Delta H_{OR_iR_j}^{\circ})/2,3RT \end{aligned} \quad (14)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение:

$$\begin{aligned} \lg A_{ij} - \lg n_{ij} - E_{ij}/2,3RT &= \lg (k^{\cdot}T/h) + \\ &+ (\Delta S_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} + \Delta S_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger})/2,3R - (\Delta H_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} + \Delta H_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger} - I_{R_iR_j})/2,3RT \end{aligned} \quad (15)$$

В уравнениях (14) и (15) величины $\Delta S_{R^{\cdot}}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{R^{\cdot}}^{\ddagger}$ или $\Delta H_{R^{\cdot}}^{\circ}$ рассматриваются как полностью независимые друг от друга. Для статистической обработки эти уравнения могут быть преобразованы следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} + \Delta H_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger} - T \Delta S_{O}^{\ddagger} - T \Delta S_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} - T \Delta S_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger} &= \\ = \Delta H_{OR_iR_j}^{\circ} + E_{ij} + 2,3RT (\lg n_{ij} - \lg A_{ij} + \lg (k^{\cdot}T/h)) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta \Delta H_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} + \Delta \Delta H_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger} - T \Delta S_{O}^{\ddagger} - T \Delta S_{R_i^{\cdot}}^{\ddagger} - T \Delta S_{R_j^{\cdot}}^{\ddagger} &= \\ = I_{R_iR_j} + E_{ij} + 2,3RT (\lg n_{ij} - \lg A_{ij} + \lg (k^{\cdot}T/h)) \end{aligned} \quad (17)$$

где $\lg(k'T/h) = 10,319 + \lg T$, ΔS_0^\ddagger -- неаддитивная составляющая энтропии активации, которая должна быть неотличимой от нуля.

Уравнения (16) и (17) могут быть также модифицированы с учетом эффектов заместителей в радикалах типа $X_1X_2X_3\dot{C}$ и в соответствующем исходном соединении³⁶. Величины ΔH^\ddagger и $\Delta\Delta H^\ddagger$ для замещенных метилов даются следующими выражениями:

$$\Delta H_{X_1X_2X_3\dot{C}}^\ddagger = \Delta H_{CH_3\dot{C}}^\ddagger + \sum_i \Delta H_{X_i}^\ddagger + \psi_C \cdot \sum_i \psi_{X_i} + \alpha^{\ddagger} \sigma_C^{\ddagger} \cdot \sum_i \sigma_{X_i}^{\ddagger} + z_C^{\ddagger} \cdot \sum_{1 < j} \left\{ \sigma_{X_i}^{\ddagger} \sigma_{X_j}^{\ddagger} \right\} + N_{=} \psi_{=} + N_{CN} \psi_{CN} + N_{NO_2} \psi_{NO_2}, \quad (18)$$

$$\Delta\Delta H_{X_1X_2X_3\dot{C}}^\ddagger = \Delta\Delta H_{CH_3\dot{C}}^\ddagger + (\psi_C - \psi_{CH_3}) \sum_i \psi_{X_i} - \Delta \sum_i \sum_j \left\{ \psi_{X_i} \psi_{X_j} \right\} - B \left\{ \psi_{X_1} \psi_{X_2} \psi_{X_3} \right\} + \alpha^{\ddagger} \sigma_C^{\ddagger} \cdot \sum_i \sigma_{X_i}^{\ddagger} + \alpha^{\ddagger} (z_C^{\ddagger} - z_C^{\ddagger}) \sum_{1 < j} \left\{ \sigma_{X_i}^{\ddagger} \sigma_{X_j}^{\ddagger} \right\} + N_{=} \psi_{=} + N_{ON} \psi_{CN} + N_{NO_2} \psi_{NO_2} \quad (19)$$

Произведения, взятые в фигурные скобки, приравниваются к нулю, если все заместители, константы ψ или σ^{\ddagger} для которых перемножаются, суть атомы галогена³⁷. Через $\psi_{=}$, ψ_{NO_2} и ψ_{NO_2} обозначены энергии резонанса π -электронных систем, циано- и нитрогруппы со свободнорадикальным центром $-\dot{C}$, $N_{=}$ и N_{CN} -- числа π -электронных систем или цианогрупп у такого центра. N_{NO_2} равно единице, если с центром $-\dot{C}$ связаны одна или несколько нитрогрупп, и нулю, если таковых нет. Этим косвенно учитываются стерические препятствия резонансу, вызванные взаимодействием нескольких нитрогрупп.

Зависимость величины ΔS^\ddagger для замещенных метилов от эффектов заместителей заранее неизвестна. При испытании разных мыслимых гипотез относительно формы такой зависимости следует иметь в виду довольно жесткие условия параметризации, вытекающие из требования иметь достаточное количество статистических степеней свободы. Например, заранее отпадает любая схема, требующая определения новых эмпирических параметров для каждого заместителя X, встречающегося у центра $-\dot{C}$ для рассматриваемой выборки данных. Поэтому приходится

ограничиваться схемами, учитывающими только число таких заместителей в данном радикале. Например, можно считать, что значимы составляющие, отражающие число таких заместителей и число их попарных взаимодействий:

$$\Delta S_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger} = \Delta S_{CH_3}^{\ddagger} + NQ + pY \quad (20)$$

где N -- число заместителей $X \neq H$, p -- число попарных взаимодействий между такими заместителями, Q и Y -- соответствующие постоянные.

Такая модель фактически предполагает, что "энтропийные" константы заместителей для всех заместителей, за исключением водорода, равны единице.

Конкретная обработка данных показала статистическую незначимость составляющей NQ , поэтому ниже эта величина в правой части уравнения (20) опущена.

В техническом аспекте возможна обработка данных согласно уравнениям (16) и (17) с использованием программы МЛРА, принимая за искомые параметры ΔB_R^{\ddagger} и ΔS_R^{\ddagger} или $\Delta \Delta B_R^{\ddagger}$ и ΔS_R^{\ddagger} . Результаты разных вариантов такой обработки приведены в таблицах 1 и 2. В качестве значений температуры используются, наряду со значением $T_{ср}$, также минимальные ($T_{мин.}$) и максимальные ($T_{макс.}$) значения для изученных диапазонов. Также как и раньше^{2,3}, обрабатывались не все данные, а лишь для наиболее представленных радикалов. Как видно из таблиц 1 и 2, при обработке данных достигается вполне удовлетворительная конечная (после исключения строк по критерию Стюдента) точность описания. Особенно это относится к результатам, полученным путем обработки данных для трех ($T_{мин.}$, $T_{ср}$ и $T_{макс.}$) температур из изученного температурного интервала для каждой реакции. Значение стандартного отклонения составляет при этом 0,54(2,05) ккал/моль, число учтенных строк -- 199(300), а число учтенных реакций 32(35). В случае использования данных только при $T_{ср}$ стандартное отклонение равно 1,35(2,22) ккал/моль, число учтенных строк -- 88(100) и число учтенных реакций -- 32(35). В скобках указаны соответствующие показатели для исходной выборки дан-

ных, до исключения значимо отклоняющихся строк.

Тем не менее конкретные результаты (величины ΔH_R^\ddagger и ΔS_R^\ddagger для свободных радикалов, приведенных в таблицах I и 2), полученные таким образом вряд ли с достаточной степенью точности отражают истинное положение вещей. Особенно это видно из соответствующих значений ΔS_R^\ddagger , зависимость которых от строения свободных радикалов лишена какой-либо логики. Например, для радикалов $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ при использовании данных при трех температурах для каждой независимой комбинации данных (общее число NE), с охватом комбинаций из 14 радикалов получаются, соответственно, следующие значения ΔS_R^\ddagger : $10,1 \pm 0,6$; $5,5 \pm 1,1$; $2,5 \pm 0,5$ и $11,4 \pm 0,7$ (см. табл. 2). Нелогичными представляются сильно неопределенные и в то же время высокие по абсолютной величине значения ΔS_R^\ddagger для атомов галогенов. Обращает на себя внимание также отличие от нуля формального постоянного составляющего энтропии активации $\Delta S_0^\ddagger = -6,3 \pm 0,5$, увеличившегося значительно в результате осуществления процедуры исключения строк. Эта величина появляется, если записать энтропийную составляющую в виде:

$$\Delta S_{R_1 R_j}^\ddagger = \Delta S_0^\ddagger + \Delta S_{R_1}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger \quad (21)$$

Наличие отличного от нуля значения ΔS_0^\ddagger равносильно внесению ничем не оправданной поправки в величину константы $\lg(k'/h)$. К перечисленным несуразностям можно добавить совершенно нелепые значения ΔS_R^\ddagger для галогенов при обработке данных при одной температуре $T_{\text{ср}}$ (для Br. 206 ± 126 , для I. $27,8 \pm 14$ после исключения строк и для Cl. $-18,3 \pm 25745$ до исключения строк). Кроме того, следует отметить значительную нестабильность решения в ходе исключения строк.

Все это легко объяснимо, если иметь в виду статистический эффект "перекачки" между парами искомым $\Delta H_{R_i}^\ddagger - \Delta S_{R_i}^\ddagger$. Коэффициенты перед искомыми $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ равны 0, 1 или 2 (для симметричных сочетаний $R_i - R_i$), а перед $\Delta S_{R_i}^\ddagger$ -- 0, T или 2T, соответственно. Поскольку величина T варьирует в ограниченных пределах, то имеет место значительная закоррелирован-

ность столбцов матрицы коэффициентов, соответствующих $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ и $\Delta S_{R_i}^\ddagger$, для каждого значения индекса i , что и является¹ непосредственной причиной указанной "перекачки". Известно, что значительные погрешности в исходных экспериментальных данных могут только способствовать такой "перекачке".

Из сказанного следует вывод, что одновременная параметризация величин $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ и $\Delta S_{R_i}^\ddagger$ для свободных радикалов, с использованием процедуры МЛРА, не может привести в данном случае к достаточно достоверным результатам в смысле разрешения энтропийной и энтальпийной составляющих.

Альтернативной процедурой является поочередная обработка энтропийной и энтальпийной составляющих в уравнениях (I6) и (I7) в рамках итерационной процедуры, направленной на получение самосогласованного результата. Конкретно это означает, что выражение (I6) заменяется следующими двумя уравнениями (при $\Delta S_{O_i}^\ddagger = 0$):

$$\Delta S_{R_i}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger = 2,3R (\lg A_{ij} - \lg n_{ij} - \lg (e^{k \cdot T_{cp}}/h)) \quad (22)$$

и

$$\Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger = E_{ij} - RT_{cp} + \Delta H_{OR_{ij}}^0 \quad (23)$$

В случае итерационной процедуры для уравнения (I7), энтальпийная составляющая выражается следующим образом:

$$\Delta \Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta \Delta H_{R_j}^\ddagger = E_{ij} - RT_{cp} + I_{R_i R_j} \quad (24)$$

Возможны две параллельные процедуры А) и Б), одна из которых исходит из литературных значений $\lg A_{ij}$, а другая -- из E_{ij} . Рассмотрим их ближе в рамках уравнений (22) и (23).

Процедура А).

В результате МЛРА в координатах уравнения (22) вычислялись нулевые приближения величин $\Delta S_{R_i}^\ddagger$ для свободных радикалов. Исходя из последних, рассчитывались скорректированные значения $\lg A_{ij}$ для всех рассматриваемых сочетаний индексов

i и j :

$$\lg A_{ij}(\text{корр.}) = \lg (ek'/h) + \lg T_{\text{ср}} + (\Delta S_{R_1}^{\ddagger} + \Delta S_{R_j}^{\ddagger})/2, 5R \quad (25)$$

Исходя из этих величин, рассчитывались скорректированные значения E_{ij} :

$$E_{ij}(\text{корр.}) = E_{ij} + 2, 5RT_{\text{ср}}(\lg A_{ij}(\text{корр.}) - \lg A_{ij} + \lg n_{ij}) \quad (26)$$

Затем вычислялись нулевые приближения величин $\Delta H_{R_1}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{R_j}^{\ddagger}$, осуществляя МЛРА в координатах уравнения: 1.

$$\Delta H_{R_1}^{\ddagger} + \Delta H_{R_j}^{\ddagger} = E_{ij}(\text{корр.}) - RT_{\text{ср}} + \Delta H_{\text{OR}_1 R_j}^{\circ} \quad (27)$$

Далее вычислялись новые значения $E_{ij}(\text{корр.})$:

$$E_{ij}(\text{корр.}) = \Delta H_{R_1}^{\ddagger} + \Delta H_{R_j}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{OR}_1 R_j}^{\circ} + RT_{\text{ср}} \quad (28)$$

Из этих величин вычислялись новые значения $\lg A_{ij}(\text{корр.})$:

$$\lg A_{ij}(\text{корр.}) = \lg A_{ij} + (E_{ij}(\text{корр.}) - E_{ij})/2, 5RT_{\text{ср}} \quad (29)$$

Полученные значения $\lg A_{ij}(\text{корр.})$ подставлялись в уравнение (22) вместо $\lg A_{ij}$ и вся процедура повторялась снова, получая первые приближения для $\Delta S_{R_1}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{R_j}^{\ddagger}$.

Процедура Б).

Осуществлялся МЛРА в координатах уравнения (23), в результате чего вычислялись нулевые приближения величин $\Delta H_{R_1}^{\ddagger}$ для свободных радикалов. Исходя из последних, согласно формуле (28), вычислялись значения $E_{ij}(\text{корр.})$, из которых, согласно (29), вычислялись значения $\lg A_{ij}(\text{корр.})$. Эти величины подставлялись вместо $\lg A_{ij}$ в уравнение (22) и в результате МЛРА в координатах этого уравнения, вычислялись нулевые приближения величин $\Delta S_{R_1}^{\ddagger}$ для свободных радикалов. Затем процедура продолжалась в соответствии с уравнениями (25), (26) и (27), получая в результате первые приближения

величин ΔH_R^\ddagger для свободных радикалов. Исходя из последних, с использованием уравнений (28), (29) и (22), вычислялись первые приближения величин ΔS_R^\ddagger для свободных радикалов.

Смысл обеих процедур сводится к устранению "шумового" фона в ходе реализации процедуры исключения значимо отклоняющихся строк в каждом цикле МПРА. Поскольку в таких циклах искомыми являлись либо ΔS_R^\ddagger , либо ΔH_R^\ddagger для свободных радикалов, возможность для вышеупомянутой "перекачки", по меньшей мере, существенно уменьшена.

Результаты применения описанных процедур А) и Б), согласно уравнениям (22) и (23) отражены в таблицах 3—6. Как видно, уже в результате двух циклов итерации, на уровне первых приближений, достигается высокая степень самосогласованности данных, причем применение процедур А) и Б) приводит к практически идентичным результатам. Для большинства радикалов, за исключением атомов галогенов, первые приближения практически совпадают с нулевыми. Это говорит о быстрой сходимости описанной итерационной процедуры.

Следует подчеркнуть, что в случае применения процедуры А), первые приближения ΔS_R^\ddagger для атомов галогенов Cl^\cdot , Br^\cdot и I^\cdot неотличимы от нуля, а для Br^\cdot и I^\cdot , представленных более, чем одним уравнением, значения ΔH_R^\ddagger близки к известным величинам ($\Delta H_O^\circ(Br^\cdot) = 28,18$ и $\Delta H_O^\circ(I^\cdot) = 25,63$ ккал/моль³⁸), оцененным из ΔH_O° для молекул Br_2 и I_2 и их энергий диссоциации D_O . Это представляется вполне разумным. Процедура Б) приводит к отрицательным значениям ΔS_R^\ddagger для атомов галогенов, а близость величин ΔH_R^\ddagger для Br^\cdot и I^\cdot с упомянутыми выше значениями сохраняется лишь принимая $\Delta S_{Br^\cdot}^\ddagger = \Delta S_{I^\cdot}^\ddagger = 0$ (см. табл. 6). При этом величины ΔS_R^\ddagger для остальных радикалов сохраняют свои значения, а точность описания остается на прежнем уровне. Если включить в число искомым также величину ΔS_H^\ddagger , то она также получает значение, неотличимое от нуля.

Включение в число искомым величины ΔH_H^\ddagger в случае нулевого приближения процедуры Б) приводит для исходной выборки данных (до исключения строк) к значению $51,6 \pm 1,6$ ккал/моль, точно совпадающему со значением из ΔH_O° и D_O для H_2^{38} . После

исключения строк значение $\Delta H_{\text{H}}^{\ddagger}$ снижается до $48,9 \pm 0,5$ ккал/моль. Исходя из этого, с самого начала величины $\Delta S_{\text{H}}^{\ddagger}$ для атомов галогенов можно приравнять нулю, а для водорода принять $\Delta S_{\text{H}}^{\ddagger} = 0$ и $\Delta H_{\text{H}}^{\ddagger} = 51,6$ ккал/моль.

Наибольшее расхождение между процедурами А) и Б) имеет место в случае метильного радикала, для которого значения $\Delta S_{\text{CH}_3}^{\ddagger}$ равны $3,1 \pm 0,2$ и $5,2 \pm 0,1$ энтр. ед. и значения $\Delta H_{\text{CH}_3}^{\ddagger}$ $32,0 \pm 0,1$ и $34,1 \pm 0,2$ ккал/моль, соответственно. Если рассмотреть всю группу радикалов типа $(\text{CH}_3)_n \text{H}_{3-n} \cdot$, то для соответствующих величин $\Delta H_{\text{H}}^{\ddagger}$ соблюдается уже известная линейность от n :

$$\Delta H_{\text{H}}^{\ddagger} = \Delta H_{\text{O}}^{\ddagger} + nx \quad (30)$$

Это уравнение может интерпретироваться как аддитивность ψ -взаимодействия^{2, 36}. Для величин $\Delta S_{\text{H}}^{\ddagger}$, полученных в результате применения процедуры А), превосходно ($s = 0,08$ энтр. ед.) соблюдается зависимость:

$$\Delta S_{\text{H}}^{\ddagger} = \Delta S_{\text{O}}^{\ddagger} + p\gamma \quad (31)$$

где p -- число взаимодействий между метильными группами: при $n = 0$ или 1 $p = 0$, при $n = 2$ $p = 1$ и при $n = 3$ $p = 3$.

От этих закономерностей явно отклоняются значения $\Delta H_{\text{CH}_3}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\text{CH}_3}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{(\text{CH}_3)_3\text{C}}^{\ddagger}$, полученные в результате применения процедуры Б).

В случае радикалов NH_2^{\cdot} , NO_2^{\cdot} , SH^{\cdot} , $\text{CH}_3\text{O}^{\cdot}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{\cdot}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^{\cdot}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{\cdot}$ результаты, полученные в рамках применения процедур А) и Б), совпадают в пределах комбинированных погрешностей.

Исходя из перечисленных результатов, в качестве более предпочтительных оценок ΔS^{\ddagger} и ΔH^{\ddagger} можно считать полученные в результате использования процедуры А).

Используя для алкильных радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{H}_{3-n} \cdot$ значения ΔS^{\ddagger} и ΔH^{\ddagger} , полученные в рамках процедуры А), для параметров линейных регрессий в координатах уравнений (30) и (31) получаются следующие значения:

$$\Delta H_0^\ddagger = \Delta H_{\text{CH}_3}^\ddagger = 31,7 \pm 0,2 \text{ ккал/моль} \quad (32)$$

$$x = \varphi_{\text{CH}_3} \varphi_{\text{C}} = 10,06 \pm 0,15 \quad (33)$$

$$\Delta S_0^\ddagger = \Delta S_{\text{CH}_3}^\ddagger = 3,2 \pm 0,02 \text{ энтр. ед.} \quad (34)$$

$$Y = 1,43 \pm 0,02 \quad (35)$$

Эти величины могут быть приняты за основу при вычислении значений ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для алкильных заместителей. Из (33) и $\varphi_{\text{CH}_3} = 3,94$ получаются значения $\varphi_{\text{C}} = 2,55$ и $(\varphi_{\text{C}} - \varphi_{\text{CH}_3}) = -1,39$, несколько превышающие величины³⁶, полученные в рамках использования изоэнтропийной и изокинетической моделей (φ_{C} в пределах 2,0--2,2).

Результаты применения итерационных процедур А) и Б) согласно уравнениям (22) и (24) приведены в таблицах 7--10. В общем они целиком аналогичны результатам, полученным используя экспериментальные энтальпии образования и для них соблюдаются выводы, сделанные выше. Так, процедура А) приводит практически к нулевым значениям ΔS^\ddagger для галогенов, а в результате применения процедуры Б) получаются значительные отрицательные значения. Также имеет место быстрая сходимость итерационной процедуры. В табл. 10 дополнительно к результатам нулевого и первого приближений приведены результаты обработки энтальпийной составляющей второго приближения. Однако результат остается идентичным. Для радикалов типа $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}\cdot$ соблюдается аналогичная уравнению (30) линейность от n :

$$\Delta H_n^\ddagger + n \varphi_{\text{CH}_3}^2 + pA \varphi_{\text{CH}_3}^2 + B \varphi_{\text{CH}_3}^3 = \Delta H_{\text{CH}_3}^\ddagger + n \varphi_{\text{C}} \varphi_{\text{CH}_3} \quad (36)$$

где p -- число взаимодействий между метильными группами, $A = -0,2$ и $B = 0,02$ -- постоянные, определяющие вклады взаимодействий высшего порядка через атом C в энергию φ -взаимодействия для полизамещенных алканов³⁷. Величина $\varphi_{\text{CH}_3} \varphi_{\text{C}}$ получает также значение около 10. Для величин ΔS_n^\ddagger хорбшей

линейности согласно уравнению (31) не наблюдается, однако, они группируются вокруг прямой, основанной на значениях (34) и (35). Процедура А) остается также несколько более предпочтительной.

Таким образом, мы имеем значения $\Delta S_{R_i}^\ddagger$ и $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ или $\Delta \Delta H_{R_i}^\ddagger$ для 15 наиболее представленных радикалов. Для всех остальных, не охваченных в рамках итерационной процедуры, значения ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger или $\Delta \Delta H^\ddagger$ могут быть вычислены по формулам:

$$\Delta S_{R_i}^\ddagger = 2,3R(\lg A_{ij} - \lg n_{ij} - \lg (e k' T_{cp}/h)) - \Delta S_{R_j}^\ddagger \quad (37)$$

и

$$\Delta H_{R_i}^\ddagger = E_{ij} - RT_{cp} + \Delta H_{OR_i R_j}^\circ - \Delta H_{R_j}^\ddagger \quad (38)$$

или

$$\Delta \Delta H_{R_i}^\ddagger = E_{ij} - RT_{cp} + I_{R_i R_j} - \Delta \Delta H_{R_j}^\ddagger \quad (39)$$

где индексом j обозначен свободный радикал, для которого значения ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger или $\Delta \Delta H^\ddagger$ известны либо в результате осуществления итерационной процедуры (первичные значения), либо получены ранее по формулам (37) -- (39). В случае наличия параллельных оценок средние значения вычислялись после исключения значимо отклоняющихся строк, согласно критерию Стюдента на доверительном уровне 0,95. Сводка полученных таким образом результатов для 15 радикалов, встречающихся более чем в одной комбинации типа $R_i R_j$, приведена в табл. II. Для сравнения приводятся значения $\Delta H_{R_i}^\ddagger$, вычисленные на основе изоэнтропийной модели согласно уравнениям:

$$\Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger = D_{ij} + \Delta H_{OR_i R_j}^\circ \quad (39)$$

где

$$D_{ij} = E_{ij} + 2,3RT_{cp} (14,64 - \lg A_{ij} + \lg n_{ij}) \quad (40)$$

В табл. 5 также сопоставляются оценки $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ для наиболее представленных радикалов, полученные в результате итера-

ционной процедуры А) и на основе изозентропийной модели, принимая $\lg A_0 = 14,64$. В работе² за основу, в качестве оценки верхней границы стандартного отклонения для обработки данных в координатах уравнения (39) и аналогичной обработки, используя значения D_{1j} , согласно уравнению (8), было принято 1,5 ккал/моль. Видно, что для 7 радикалов из табл. 5, а также 7 радикалов из табл. II (подчеркнуты), оценки $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ с учетом вариации значений $\lg A$, обусловленных непостоянством величин $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$ с одной стороны, и полученных исходя из величины $\lg A_0 = 14,64$, с другой стороны, различаются более чем на указанные 1,5 ккал/моль. Интересно отметить, что в их число входят все радикалы, имеющие отрицательные значения $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$. В общем, для реакции газофазного гомолиза трудно представить активированный комплекс, менее "рыхлый", чем исходное соединение. Поэтому вообще вряд ли оправданы отрицательные значения $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$. В число других подчеркнутых радикалов входят разные алкильные радикалы (кроме $\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), имеющие более высокие значения $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$, отличающиеся от эффективного среднего значения в 2,3 энтр. ед., соответствующего величине $\lg A_0 = 14,64$ при 750°К. Эти оценки могут, очевидно, считаться статистически обоснованными и находящимися в соответствии с теорией активированного состояния. К сожалению, большая неопределенность единичных значений $\lg A$ лишает нас возможности реальной оценки значений $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$ для тех радикалов, которые представлены лишь одной единственной комбинацией типа R_1R_2 .

Таким образом, при вычислении величин $\lg k$ могут быть использованы либо величины $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$, полученные путем использования эффективного среднего значения $\lg A_0 = 14,64$ (обозначим эти величины через $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$), либо вычисленные в данной работе значения $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$, сопряженные с соответствующими величинами $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$. Хотя последние, в принципе, более предпочтительны, они не могут быть уточнены для ряда радикалов из-за нехватки и недостаточной точности соответствующих экспериментальных данных.

Можно показать, что значения $\Delta H_{R.}$ и $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ связаны друг с другом посредством следующей зависимости:

$$\Delta H_{R.} = \Delta H_{R.}^{\ddagger} + T_e \cdot 10^{-3} (\Delta S_o - \Delta S_{R.}^{\ddagger}), \quad (41)$$

где $\Delta S_o = 2,3R (\lg A_o - \lg (ek'/h) - \lg T_e)/2$

равна половине энтропии активации, соответствующей эффективному среднему значению $\lg A_o$, T_e -- некая усредненная температура для выборки данных, исходя из которой оценена величина $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$. Следует отметить, что в случае принятия универсального значения $\lg A_o$, оценки $\lg k$ будут тем менее достоверными, чем дальше лежит рассматриваемая температура T от того интервала температур, по данным для которого параметризованы соответствующие $\Delta H_{R.}$.

Учет эффектов заместителей в случае замещенных метилов

Как уже отмечалось, из уравнения (33) следует $\psi_{C.} = 2,55$, что несколько больше величин, полученных в рамках использования изоэнтропийной модели³⁶. Учитывая эту величину $\psi_{C.}$, распространяя формулы (30) и (31) на любые замещенные метилы и комбинируя уравнения (16) и (18) или (17) и (19), можно получить следующие уравнения для обработки первичных данных для гомолиза соединений $X_1X_2X_3C-X_4$:

$$\begin{aligned} pY - \left(\alpha^{\ddagger} \sigma_{C.}^{\ddagger} \sum_{i=1}^3 \sigma_{X_i}^{\ddagger} + \gamma \sum_{i < j}^2 \sum_{i < j}^3 \left\{ \sigma_{X_i}^{\ddagger} \sigma_{X_j}^{\ddagger} \right\} + \right. \\ \left. + N_{H} \psi_{H} + N_{CN} \psi_{CN} + N_{NO_2} \psi_{NO_2} \right) 10^3/T = F_{X_1X_2X_3C} - X_4 \quad (42) \end{aligned}$$

В случае комбинации уравнений (16) и (18):

$$\gamma = \alpha^{\ddagger} z_{C.}^{\ddagger} \quad (43)$$

и

$$\begin{aligned} F_{X_1X_2X_3C} - X_4 = 2,3R (\lg A_{1j} - \lg n_{1j} - 10,319 - \lg T) - \\ - \Delta S_{CH_3}^{\ddagger} - \Delta S_{X_4}^{\ddagger} + (\Delta H_{CH_3}^{\ddagger} + \Delta H_{X_4}^{\ddagger} + \sum_{i=1}^3 \Delta H_o^{\circ}(X_{1-})) + (44) \\ + \psi_{C.} \sum_{i=1}^3 \psi_{X_i} - \Delta H_o^{\circ}(X_1X_2X_3C - X_4) - E_{1j} 10^3/T \end{aligned}$$

Для комбинации уравнений (I7) и (I9)

$$\gamma = \alpha^{\#} (z_{C^{\#}}^{\#} - z_{C^{\#}}^{\#}) \quad (45)$$

и

$$\begin{aligned} F_{X_1 X_2 X_3 - X_4} &= 2,3R (\lg A_{ij} - \lg n_{ij} - 10,319 - \lg T) - \\ &- \Delta S_{CH_3}^{\#} - \Delta S_{X_4}^{\#} + (\Delta \Delta H_{CH_3}^{\#} + \Delta \Delta H_{X_4}^{\#} + (\psi_{C^{\#}} - \psi_{CH_3}) \sum_{i=1}^3 \psi_{X_i} - \\ &- A \sum_i \sum_j \left\{ \psi_{X_i} \psi_{X_j} \right\} - B \left\{ \psi_{X_1} \psi_{X_2} \psi_{X_3} \right\} - I_{ij} - E_{ij}) 10^3/T \quad (46) \end{aligned}$$

Индекс i относится к радикалу $X_1 X_2 X_3 C^{\bullet}$, индекс j -- к X_4 (кроме заместителей X_i и X_j), I_{ij} вычислялось по формуле (II) при $\alpha^{\#} = 1,37$ и $\sigma_{NO_2}^{\#} = 4,5$ (см. 37).

Величина F в правой части уравнения (42) может быть вычислена либо по (44), либо по (46). Искомыми являются γ , $\alpha^{\#} C_{C^{\#}}^{\#}$, $\psi_{C^{\#}}$, ψ_{CN} и ψ_{NO_2} . Число строк для каждого независимого комплекта $\lg A_{ij}$, E_{ij} и $\Delta H_{O(X_1 X_2 X_3 C - X_4)}^{\#}$ или I_{ij} зависело от изученного температурного интервала. При интервалах температур в несколько сот градусов использовались данные через каждые сто градусов. При интервалах менее 150° использовались два предельных значения T_{\min} и $T_{\max}^{\#}$. Таким образом, охватывается весь изученный температурный интервал для каждой реакции.

Результаты обработки данных согласно уравнению (42) приведены в таблицах I2 и I3.

Результаты из табл. I2 и для варианта I из табл. I3 сопоставимы в смысле идентичности использованных выборок реакций. Видно, что использование экспериментальных энтальпий образования соединений $R_i - R_j$ приводит к несколько худшим статистическим показателям (стандартное отклонение s больше при меньших числах учтенных строк и реакций, а устойчивость решения при переходе от доверительного уровня 0,99 к уровню 0,95 заметно ниже), чем это имеет место при вычисле-

^{xx} Если температурный интервал в источнике не был указан, использовались данные, относящиеся только к одной температуре.

нии $F_{X_1, X_2, X_3, C-X}$ согласно уравнению (46), привлекая вычисленные значения взаимодействия (I_{ij}) между заместителями R_1 и R_j в исходных соединениях.

С точки зрения получаемого значения $z_{C_1}^*$ в обоих указанных случаях получается вполне хорошее согласие -- 0,360 и 0,346, соответственно. В пределах комбинированных погрешностей неотличимы также значения $\alpha^* \sigma_{C_1}^*$, равные 1,60±0,09 и 1,75±0,09, соответственно. Однако резонансные вклады $\psi = (-11,2 \pm 0,2$ и $-10,0 \pm 0,2)$ и $\psi_{NO_2} = (-8,0 \pm 0,4$ и $-6,5 \pm 0,4)$ различаются значимо и лишь в случае $\psi_{CN} (-9,6 \pm 0,7$ и $-8,0 \pm 0,8)$ можно говорить о неразличимости в пределах большого диапазона неопределенности самих сравниваемых значений.

Наибольшие различия наблюдаются, однако, для значений Y ($0,95 \pm 0,29$ и $1,94 \pm 0,22$), причем в первом случае имеет место заметная неустойчивость решения (падение со значения $2,54 \pm 0,45$ до значения $0,95 \pm 0,29$ при изменении доверительного уровня с 0,99 до 0,95).

Однако сравнение результатов для вариантов I и II из табл. I3 убеждает в том, что отличие разности $(z_{C_1}^* - z_{C_2}^*)$ от нуля вряд ли может считаться вполне достоверным. Приравнивание $\gamma = \alpha^*(z_{C_1}^* - z_{C_2}^*) = 0$ лишь незначительно повышает значение γ , причем это различие исчезает после исключения четырех строк для двух реакций. При этом имеет место значительное изменение величин Y и $\alpha^* \sigma_{C_1}^*$, что указывает на существенную закоррелированность шкал p , $\sum_i \sigma_{X_i}^*$ и $\sum_i \sum_{j < i} \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^*$.

В случае значительно более представительной выборки реакций (вариант III из табл. I3) параметр γ оказывается статистически незначимым, а значения всех остальных искомых параметров неотличимы от таковых для варианта II из той же таблицы. По этой причине имеется основание считать результаты для варианта III из табл. I3 наиболее достоверными. При этом следует особо отметить практическую неразличимость значений параметра Y из (35) и для указанного варианта из табл. I3 ($1,43 \pm 0,02$ и $1,19 \pm 0,18$, соответственно). Это свидетельствует в пользу общей применимости формулы (31) в целях расчета величин ΔS^\ddagger для замещенных метильных радикалов.

Если сравнить результат для варианта III из табл. I3 с

аналогичным результатом, полученным в рамках использования изоэнтروпийной модели, то в последнем случае точность описания характеризуется значением $\nu = 1,07$ ккал/моль для 62 строк при $T_{\text{ср}}$ для 52 реакций³⁶ (см. табл. 4 из³⁶, вариант 2.4). В случае рассматриваемого варианта из табл. I3 $\nu = 1,97$ энтр. ед. для I30 строк, относящихся к 5I реакции. В ккал/моль указанное значение ν для $T = 800^\circ\text{K}$ выражается величиной $\sim 1,6$. Это значит, что в формально-статистическом смысле при изоэнтропийном подходе как будто бы достигается бо́льшая точность описания. В действительности это является результатом охвата строк, относящихся к разным температурам, что находит свое отражение в большем числе данных, включенных в обработку (I30 строк против 62). На самом деле изоэнтропийная модель становится менее адекватной, если для отдельных реакций принимаются во внимание имеющиеся данные, относящиеся к существенно разным температурам. В этой связи следует еще раз подчеркнуть, что параметр Y , отражающий эффект замещения атомов водорода в метиловом радикале, также как и величины $\Delta S_{\text{CH}_3}^\ddagger$ и $\Delta S_{X_4}^\ddagger$ для тех радикалов X_4^\cdot , которые были охвачены выборкой реакций для варианта III из табл. I3, статистически значимы без всякого на то сомнения.

Таблица I

Результаты обработки данных в координатах уравнения (I6) при $T_{\text{ср}}$, $\Delta H_{R.}^{\#}$ -- в ккал/моль, $\Delta S_{R.}^{\#}$ -- в энтр. един., принимая заранее $\Delta S_0^{\#} = 0$.

NE -- число независимых уравнений (строк)

NRN -- число разных реакций (сочетаний R_i и R_j)

σ -- стандартное отклонение в ккал/моль

В скобках приведено число независимых уравнений (строк), на основе которых определен данный параметр.

R.	Выборка данных			
	Исходная		После исключения строк	
	$\Delta H_{R.}^{\#}$	$\Delta S_{R.}^{\#}$	$\Delta H_{R.}^{\#}$	$\Delta S_{R.}^{\#}$
01	11,5+23689	-18,3+25749(1)	-	-
Br	-12,3+137,9	-48,2+170,0(4)	-140,9+1027	-206,4+126(3)
I	44,8+17,6	19,8+21,5(9)	51,2+11,4	27,8+14(9)
NH ₂	51,9+3,5	8,0+2,9(5)	51,9+2,1	8,0+1,8(5)
NO ₂	9,0+1,1	16,4+1,8(16)	8,8+0,7	7,2+1,1(14)
SH	10,8+13,1	-7,7+14,0(4)	8,6+7,9	-10,1+8,5(4)
OCH ₃	5,8+2,1	7,7+4,3(7)	5,9+1,3	8,2+2,6(6)
CO ₂ H ₅	-10,0+2,1	-13,2+4,5(15)	-10,1+1,3	-13,5+2,7(15)
CH ₃	30,3+1,4	1,0+1,4(44)	31,8+0,9	2,8+1,0(37)
C ₂ H ₅	10,0+9,9	-13,1+10,6(13)	6,9+6,1	-16,5+6,5(13)
CH(CH ₃) ₂	13,3+3,2	-0,5+3,2(9)	16,1+2,0	1,1+2,0(7)
C(CH ₃) ₃	16,9+4,6	9,7+4,6(10)	16,2+2,8	8,9+2,8(10)
CH ₂ CH=CH ₂	47,8+6,8	10,0+7,2(10)	60,3+7,5	23,1+7,6(7)
CH ₂ C ₆ H ₅	43,6+11,1	-5,0+11,5(12)	46,5+6,8	-1,9+7,0(11)
NE		100		88
NRN		35		32
σ		2,22		1,35

Таблица 2

Результаты обработки данных в координатах уравнения (16) при трех температурах $T_{\text{мин}}$, $T_{\text{ср}}$ и $T_{\text{макс}}$, при включении ΔS_0^{\neq} в число искомым.

Обозначения те же, что и в табл. I.

R.	Выборка данных			
	Исходная		После исключения строк	
	$\Delta H_{R.}^{\neq}$	$\Delta S_{R.}^{\neq}$	$\Delta H_{R.}^{\neq}$	$\Delta S_{R.}^{\neq}$
Cl	15,8 \pm 22,7	-7,9 \pm 24,6(3)	27,0 \pm 6,0	5,3 \pm 6,5(3)
Br	23,0 \pm 10,7	-3,2 \pm 13,0(12)	31,2 \pm 3,2	6,4 \pm 3,9(9)
I	28,1 \pm 4,9	1,4 \pm 6,0(27)	21,7 \pm 2,5	-4,3 \pm 3,4(13)
NH ₂	45,5 \pm 1,3	3,9 \pm 1,2(15)	47,8 \pm 0,5	6,9 \pm 0,5(5)
NO ₂	8,8 \pm 0,6	7,5 \pm 1,0(48)	8,2 \pm 0,2	8,7 \pm 0,3(36)
SH	9,5 \pm 5,6	-7,3 \pm 6,0(12)	6,9 \pm 1,5	-8,9 \pm 1,6(10)
OCH ₃	5,9 \pm 1,1	9,3 \pm 2,3(21)	2,9 \pm 0,4	5,6 \pm 0,8(9)
CC ₂ H ₅	-8,7 \pm 1,0	-9,0 \pm 2,2(45)	-7,7 \pm 0,3	-5,6 \pm 0,7(36)
SH ₃	31,9 \pm 0,8	4,2 \pm 1,3(132)	35,5 \pm 0,4	10,1 \pm 0,6(82)
C ₂ H ₅	20,0 \pm 3,2	-1,3 \pm 3,5(39)	24,7 \pm 1,0	5,5 \pm 1,1(33)
CH(CH ₃) ₂	12,5 \pm 1,6	0,1 \pm 1,6(27)	13,8 \pm 0,6	2,5 \pm 0,5(17)
C(CH ₃) ₃	15,9 \pm 2,3	10,1 \pm 2,3(30)	15,3 \pm 0,6	11,4 \pm 0,7(29)
CH ₂ CH=CH ₂	44,6 \pm 3,0	8,1 \pm 3,2(30)	33,3 \pm 1,1	-1,5 \pm 1,2(15)
CH ₂ C ₆ H ₅	48,1 \pm 4,0	1,2 \pm 4,3(36)	44,1 \pm 1,2	-1,8 \pm 1,3(28)
ΔS_0^{\neq}	-2,8 \pm 1,0		-6,3 \pm 0,5	
NE	300		199	
NRN	35		32	
s	2,05		0,54	

Таблица 3

Значения ΔS_{R}^{\ddagger} для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры А) в рамках уравнений (22) и (23)

- а -- результаты для исходной выборки на стадии мультилинейной регрессирной обработки
 б -- результаты для выборки, оставшейся после исключения строк
 Остальные обозначения имеют тот же смысл, что и в предыдущих таблицах.

R.	Нулевое приближение		Первое приближение	
	а	б	а	б
H [•]	0,0	0,0	0,0	0,0
OH	-1,7+5,8(I)	-1,7+3,4(I)	0,2+3,1(I)	-0,02+1,2(I)
Br	-2,1+4,1(2)	-3,6+2,5(2)	1,4+1,7(4)	-0,06+0,7(3)
I	-2,4+2,8(5)	-0,8+1,8(4)	-1,1+1,2(9)	0,3+0,5(6)
NH ₂	-3,2+1,2(5)	-3,2+0,7(5)	-4,8+0,7(5)	-3,2+0,3(3)
NO ₂	2,5+1,4(I4)	3,8+1,0(I0)	3,0+0,7(I6)	3,6+0,3(I0)
SH	-2,9+3,3(3)	-3,9+2,0(3)	-3,7+1,6(4)	-3,8+0,6(4)
OCH ₃	4,6+1,7(5)	3,9+1,1(4)	3,9+0,7(7)	2,9+0,3(3)
OC ₂ H ₅	1,6+1,2(9)	-1,6+0,9(5)	-1,0+0,4(I5)	-1,6+0,2(II)
CH ₃	4,1+0,7(42)	3,2+0,5(30)	3,2+0,4(44)	3,1+0,2(28)
C ₂ H ₅	2,2+1,8(9)	3,3+1,1(7)	3,2+0,9(I3)	3,3+0,4(I0)
CH(CH ₃) ₂	8,2+1,8(7)	4,6+1,3(4)	6,7+0,9(9)	4,5+0,4(5)
C(CH ₃) ₃	7,2+1,6(I0)	7,5+1,0(9)	7,3+0,9(I0)	7,5+0,3(I0)
CH ₂ CH=CH ₂	-0,9+1,5(I0)	-0,9+1,0(8)	-1,1+0,8(I0)	-0,9+0,5(6)
CH ₂ C ₆ H ₅	-1,0+2,0(9)	1,9+1,4(7)	1,8+1,0(I2)	1,9+0,4(II)
NE	82	64	100	70
NRN	35	34	35	30
з	5,58	3,3I	2,98	1,05

* Заранее закреплено $\Delta S_{II}^{\ddagger} = 0$

Таблица 4

Значения ΔS_R^\ddagger для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры Б) в рамках уравнений (22) и (23)

Обозначения те же, что и в таблице 3.

R.	Нулевое приближение		Первое приближение	
	а	б	а	б
H [•]	0,0	0,0	0,0	0,0
Cl	-4,5 _± 3,3(I)	-4,6 _± 1,1(I)	-4,2 _± 3,3(I)	-4,3 _± 1,1(I)
Br	-3,8 _± 1,8(4)	-5,3 _± 0,6(3)	-3,9 _± 1,8(4)	-5,4 _± 0,6(3)
I	-2,6 _± 1,2(9)	-1,3 _± 0,5(6)	-2,6 _± 1,2(9)	-1,2 _± 0,5(6)
NH ₂	-3,5 _± 0,7(5)	-2,1 _± 0,3(3)	-3,6 _± 0,7(5)	-2,1 _± 0,3(3)
NO ₂	5,9 _± 0,7(16)	6,5 _± 0,2(12)	5,9 _± 0,7(16)	6,5 _± 0,2(12)
SH	-4,0 _± 1,7(4)	-4,1 _± 0,5(4)	-4,7 _± 1,7(4)	-4,8 _± 0,5(4)
OCH ₃	4,6 _± 0,7(7)	4,6 _± 0,3(3)	5,0 _± 0,7(7)	5,1 _± 0,3(3)
OC ₂ H ₅	-0,8 _± 0,5(15)	-1,4 _± 0,2(11)	-0,8 _± 0,5(15)	-1,4 _± 0,2(11)
OH ₃	5,3 _± 0,4(44)	5,2 _± 0,1(27)	5,3 _± 0,4(44)	5,2 _± 0,1(27)
C ₂ H ₅	3,4 _± 0,9(13)	3,5 _± 0,3(10)	3,4 _± 0,9(13)	3,5 _± 0,3(10)
CH(CH ₃) ₂	8,5 _± 0,9(9)	5,3 _± 0,3(5)	8,3 _± 0,9(9)	5,2 _± 0,3(5)
C(CH ₃) ₃	5,6 _± 0,9(10)	5,9 _± 0,3(10)	5,5 _± 0,9(10)	5,8 _± 0,3(10)
CH ₂ CH=CH ₂	1,9 _± 0,8(10)	2,0 _± 0,5(6)	1,5 _± 0,8(10)	1,6 _± 0,5(6)
CH ₂ C ₆ H ₅	1,2 _± 1,1(12)	1,4 _± 0,3(11)	1,5 _± 1,1(12)	1,7 _± 0,3(11)
NE	100	70	100	70
NRN	35	30	35	30
в	3,15	0,95	3,15	0,95

* Заранее закреплено $\Delta S_H^\ddagger = 0$.

Таблица 5

Значения $\Delta E_{\text{R}}^{\text{A}}$ для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры А) в рамках уравнений (22) и (23) и на основе изозентропной модели², согласно уравнениям (39) и (40)

Обозначения те же, что и в табл. 3.

Подчеркнуты радикалы, для которых оценки $\Delta E_{\text{R}}^{\text{A}}$ в результате итерационной процедуры А) отличаются от оценок согласно уравнениям (39) и (40) более, чем на 1,5 ккал/моль.

R.	Нулевое приближение		Первое приближение		Согласно уравн. (39), D_1 по D_1, J		Согласно $\Delta E_{\text{O}}^{\text{O}}$ уравн. (40) и D_{O} для двух-атомных молекул	
	а	б	а	б	а	б	а	б
<u>H[#]</u>	<u>5I,6</u>	<u>5I,6</u>	<u>5I,6</u>	<u>5I,6</u>	<u>5I,6</u>	<u>5I,6</u>	5I,63	5I,63
Cl	24,4±2,5(I)	24,4±1,0(I)	24,4±2,5(I)	24,4±1,0(I)	24,4±1,0(I)	24,4±1,0(I)	27,4±1,2	28,59
Br	26,7±1,4(4)	27,8±0,6(3)	26,7±1,4(4)	27,8±0,6(3)	27,8±0,6(3)	27,8±0,6(3)	30,0±0,7	28,18
I	27,1±1,0(9)	26,3±0,4(2)	27,1±1,0(9)	26,3±0,4(2)	26,3±0,4(2)	26,3±0,4(2)	29,3±0,5	25,63
<u>NH₂</u>	<u>38,7±0,5(5)</u>	<u>37,1±0,3(3)</u>	<u>38,7±0,5(5)</u>	<u>37,1±0,3(3)</u>	<u>37,1±0,3(3)</u>	<u>37,1±0,3(3)</u>	44,8±0,3	-
<u>NO₂</u>	<u>7,6±0,5(15)</u>	<u>7,4±0,2(12)</u>	<u>7,4±0,5(16)</u>	<u>7,3±0,2(12)</u>	<u>7,3±0,2(12)</u>	<u>7,3±0,2(12)</u>	7,2±0,3	-
<u>SH</u>	<u>13,4±1,3(4)</u>	<u>13,5±0,5(4)</u>	<u>13,5±1,3(4)</u>	<u>13,6±0,5(4)</u>	<u>13,6±0,5(4)</u>	<u>13,6±0,5(4)</u>	18,7±0,7	-
<u>OCH₃</u>	<u>4,0±0,6(7)</u>	<u>4,1±0,2(5)</u>	<u>3,5±0,6(7)</u>	<u>3,6±0,2(5)</u>	<u>3,6±0,2(5)</u>	<u>3,6±0,2(5)</u>	4,2±0,3	-
<u>OC₂H₅</u>	<u>-4,7±0,4(15)</u>	<u>-4,5±0,2(11)</u>	<u>-4,7±0,4(15)</u>	<u>-4,5±0,2(11)</u>	<u>-4,5±0,2(11)</u>	<u>-4,5±0,2(11)</u>	-2,2±0,2	-

Продолжение таблицы 5

I	2	3	4	5	6	7
CH_3	32, 3+0, 3(44)	32, 1+0, 1(28)	32, 2+0, 3(44)	32, 0+0, 1(28)	31, 9+0, 2	-
C_2H_5	25, 8+0, 7(13)	25, 7+0, 3(11)	25, 8+0, 7(13)	25, 7+0, 3(11)	25, 2+0, 4	-
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	17, 9+0, 7(9)	19, 4+0, 3(6)	17, 8+0, 7(9)	19, 3+0, 3(6)	17, 1+0, 3	-
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	14, 7+0, 7(10)	14, 7+0, 3(10)	14, 7+0, 7(10)	14, 7+0, 3(10)	10, 4+0, 3	-
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	37, 5+0, 6(10)	37, 4+0, 4(6)	37, 5+0, 6(10)	37, 4+0, 4(6)	40, 9+0, 5	-
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	50, 1+0, 8(12)	50, 1+0, 3(11)	50, 1+0, 8(12)	50, 1+0, 3(11)	51, 8+0, 4	-
NE	100	74	100	74	231	-
NRN	35	31	35	31	125	-
в	2,44	0,91	2,44	0,91	1,10	-

421

* Заранее закреплено $\Delta H_{\text{H}}^{\text{H}} = 51,6^{\text{36}}$.

Таблица 6

Значения $\Delta E_{\text{гр}}^{\text{I}}$ для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры Б) в рамках уравнений (22) и (23)
 Обозначения те же, что и в табл. 3.

R.	Нулевое приближение					Первое приближение					I ^{жк}		
	а	б	3	4	а	б	5	6	а	б	а	б	
H ^{жк}	5I,6		5I,6		5I,6		5I,6		5I,6		5I,6		5I,6
Cl	23,0 \pm 3,9(I)	20,1 \pm 1,4(I)	20,1 \pm 1,4(I)	24,4 \pm 2,6(I)	24,4 \pm 2,6(I)	24,4 \pm 0,8(I)	24,4 \pm 0,8(I)	20,1 \pm 2,6(I)	20,1 \pm 2,6(I)	20,1 \pm 2,6(I)	20,4 \pm 0,7(I)	20,4 \pm 0,7(I)	20,4 \pm 0,7(I)
Br	25,6 \pm 2,1(4)	23,5 \pm 0,8(4)	23,5 \pm 0,8(4)	26,8 \pm 1,4(4)	26,8 \pm 1,4(4)	27,8 \pm 0,6(3)	27,8 \pm 0,6(3)	22,4 \pm 1,4(4)	22,4 \pm 1,4(4)	22,4 \pm 1,4(4)	23,4 \pm 0,4(3)	23,4 \pm 0,4(3)	23,4 \pm 0,4(3)
I	24,9 \pm 1,5(9)	24,9 \pm 0,6(7)	24,9 \pm 0,6(7)	27,0 \pm 1,0(9)	27,0 \pm 1,0(9)	26,0 \pm 0,4(6)	26,0 \pm 0,4(6)	25,8 \pm 1,0(9)	25,8 \pm 1,0(9)	25,8 \pm 1,0(9)	24,9 \pm 0,3(6)	24,9 \pm 0,3(6)	24,9 \pm 0,3(6)
NH ₂	38,7 \pm 0,8(5)	38,8 \pm 0,4(3)	38,8 \pm 0,4(3)	40,0 \pm 0,6(5)	40,0 \pm 0,6(5)	38,6 \pm 0,2(3)	38,6 \pm 0,2(3)	40,0 \pm 0,6(5)	40,0 \pm 0,6(5)	40,0 \pm 0,6(5)	38,5 \pm 0,2(3)	38,5 \pm 0,2(3)	38,5 \pm 0,2(3)
NO ₂	6,6 \pm 0,8(16)	8,6 \pm 0,4(6)	8,6 \pm 0,4(6)	9,0 \pm 0,6(16)	9,0 \pm 0,6(16)	8,7 \pm 0,2(13)	8,7 \pm 0,2(13)	8,9 \pm 0,6(16)	8,9 \pm 0,6(16)	8,9 \pm 0,6(16)	8,6 \pm 0,1(12)	8,6 \pm 0,1(12)	8,6 \pm 0,1(12)
SH	14,8 \pm 2,0(4)	13,3 \pm 0,7(4)	13,3 \pm 0,7(4)	13,6 \pm 1,3(4)	13,6 \pm 1,3(4)	13,0 \pm 0,5(3)	13,0 \pm 0,5(3)	13,3 \pm 1,3(4)	13,3 \pm 1,3(4)	13,3 \pm 1,3(4)	12,6 \pm 0,4(3)	12,6 \pm 0,4(3)	12,6 \pm 0,4(3)
CCH ₃	4,4 \pm 0,9(7)	4,4 \pm 0,3(6)	4,4 \pm 0,3(6)	4,3 \pm 0,6(7)	4,3 \pm 0,6(7)	4,4 \pm 0,2(5)	4,4 \pm 0,2(5)	4,3 \pm 0,6(7)	4,3 \pm 0,6(7)	4,3 \pm 0,6(7)	4,6 \pm 0,2(4)	4,6 \pm 0,2(4)	4,6 \pm 0,2(4)
OC ₂ H ₅	-3,5 \pm 0,6(15)	-4,4 \pm 0,2(11)	-4,4 \pm 0,2(11)	-4,6 \pm 0,4(16)	-4,6 \pm 0,4(16)	-4,5 \pm 0,1(11)	-4,5 \pm 0,1(11)	-4,6 \pm 0,4(16)	-4,6 \pm 0,4(16)	-4,6 \pm 0,4(16)	-4,4 \pm 0,1(11)	-4,4 \pm 0,1(11)	-4,4 \pm 0,1(11)
CH ₃	33,1 \pm 0,5(44)	34,1 \pm 0,2(25)	34,1 \pm 0,2(25)	34,2 \pm 0,3(44)	34,2 \pm 0,3(44)	34,0 \pm 0,1(27)	34,0 \pm 0,1(27)	34,2 \pm 0,3(44)	34,2 \pm 0,3(44)	34,2 \pm 0,3(44)	34,1 \pm 0,1(23)	34,1 \pm 0,1(23)	34,1 \pm 0,1(23)
C ₂ H ₅	24,8 \pm 1,1(13)	26,1 \pm 0,4(10)	26,1 \pm 0,4(10)	24,9 \pm 0,7(13)	24,9 \pm 0,7(13)	24,8 \pm 0,3(10)	24,8 \pm 0,3(10)	26,2 \pm 0,7(13)	26,2 \pm 0,7(13)	26,2 \pm 0,7(13)	26,1 \pm 0,2(10)	26,1 \pm 0,2(10)	26,1 \pm 0,2(10)

Продолжение таблицы 6

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20, 7+1, 1(9)	20, 8+0, 4(7)	18, 6+0, 7(9)	20, 7+0, 3(5)	18, 6+0, 7(9)	20, 7+0, 2(5)	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	14, 3+1, 1(10)	13, 1+0, 4(7)	13, 1+0, 7(10)	13, 2+0, 2(10)	13, 1+0, 7(10)	13, 0+0, 2(10)	
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	37, 3+1, 0(10)	40, 2+0, 5(7)	37, 4+0, 7(10)	37, 5+0, 4(6)	40, 2+0, 7(10)	39, 8+0, 3(5)	
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	47, 7+1, 3(12)	49, 6+0, 5(10)	49, 8+0, 9(12)	49, 9+0, 3(11)	49, 6+0, 9(12)	49, 9+0, 2(10)	
NE	100	69	100	72	100	66	
NRN	35	34	35	29	35	29	
s	3,76	1,34	2,51	0,76	2,50	0,60	

* Заранее закреплено $\Delta\text{N}_H^{\text{I}} = 51,638$.

** В варианте I первого приближения для H, Cl, Br и I принято $\Delta\text{E}_R^{\text{I}} = 0$ (см. табл. 3).
 В варианте II только $\Delta\text{E}_H^{\text{I}} = 0$, а для остальных радикалов использованы значения из табл. 4.

Таблица 7

Значения $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$ для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры А) в рамках уравнений (22) и (24).

I и II различаются разным числом закрепленных к нулю значений $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$.

Значения $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$ нулевого приближения взяты из табл. 3. Обозначения те же, что и в табл. 3.

R.	Первое приближение			
	I		II	
	а	б	а	б
H	0*	0*	0*	0*
Cl	1,2+2,1(2)	0,5+1,1(2)	0*	0*
Br	1,3+2,1(2)	0,5+1,1(2)	0*	0*
I	0,3+1,4(5)	0,3+0,7(5)	0*	0*
NH ₂	-2,3+1,9(3)	-2,8+1,0(3)	-2,6+1,8(3)	-2,9+0,9(3)
NO ₂	2,8+1,0(9)	4,3+0,6(7)	2,8+1,0(9)	4,4+0,6(7)
SH	-3,6+1,7(3)	-3,7+0,8(3)	-3,7+1,6(3)	-3,7+0,8(3)
OCH ₃	4,0+2,0(2)	4,1+1,0(2)	4,0+2,0(2)	4,1+1,0(2)
OC ₂ H ₅	-1,8+3,0(1)	-1,6+1,5(1)	-1,9+3,0(1)	-1,7+1,5(1)
CH ₃	3,2+0,4(43)	3,1+0,2(33)	3,2+0,4(43)	3,1+0,2(33)
C ₂ H ₅	3,5+1,0(9)	3,3+0,5(9)	3,6+0,0(9)	3,4+0,4(9)
CH(CH ₃) ₂	6,8+0,9(8)	3,8+0,5(4)	6,8+0,8(8)	3,8+0,5(4)
C(CH ₃) ₃	7,9+0,8(10)	8,1+0,4(10)	7,9+0,8(10)	8,1+0,4(10)
CH ₂ CH=CH ₂	-2,7+0,7(10)	-1,8+0,6(7)	-2,5+0,7(10)	-1,0+0,4(8)
CH ₂ C ₆ H ₅	1,1+1,0(13)	1,6+0,5(13)	1,3+0,9(13)	1,7+0,5(13)
NE	70	58	70	59
NRN	3I	29	3I	30
в	2,79	1,40	2,74	1,40

* Заранее закреплено нулевое значение.

Таблица 8

Значения ΔS_R^\ddagger для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры Б) в рамках уравнений (22) и (24)

Обозначения те же, что и в табл. 3.

R.	Нулевое приближение		Первое приближение	
	а	б	а	б
H [•]	0	0	0	0
Cl	-4,5 ₊₂ ,3(2)	-5,5 ₊₁ ,1(2)	-4,6 ₊₂ ,1(2)	-5,7 ₊₁ ,2(2)
Br	-4,6 ₊₂ ,3(2)	-5,6 ₊₁ ,1(2)	-4,7 ₊₂ ,1(2)	-5,7 ₊₁ ,2(2)
I	-2,6 ₊₁ ,5(5)	-2,6 ₊₀ ,7(5)	-2,3 ₊₁ ,4(5)	-2,5 ₊₀ ,8(5)
NH ₂	-4,9 ₊₂ ,1(3)	-5,7 ₊₁ ,0(3)	-5,3 ₊₁ ,9(3)	-5,9 ₊₁ ,1(3)
NO ₂	2,3 ₊₁ ,1(9)	4,1 ₊₀ ,6(7)	3,4 ₊₁ ,0(9)	4,5 ₊₀ ,6(8)
SH	-4,5 ₊₁ ,8(3)	-4,6 ₊₀ ,9(3)	-4,4 ₊₁ ,7(3)	-4,5 ₊₀ ,9(3)
OCH ₃	5,3 ₊₂ ,2(2)	5,6 ₊₁ ,1(2)	5,8 ₊₂ ,1(2)	6,0 ₊₁ ,1(2)
OC ₂ H ₅	-4,1 ₊₃ ,2(1)	-3,8 ₊₁ ,6(1)	-4,0 ₊₃ ,0(1)	-3,8 ₊₁ ,7(1)
CH ₃	4,9 ₊₀ ,4(43)	4,6 ₊₀ ,2(32)	4,4 ₊₀ ,4(43)	4,3 ₊₀ ,2(34)
C ₂ H ₅	4,2 ₊₁ ,1(9)	3,9 ₊₀ ,5(9)	3,9 ₊₁ ,0(9)	3,8 ₊₀ ,5(9)
CH(CH ₃) ₂	8,8 ₊₀ ,9(8)	4,5 ₊₀ ,9(3)	6,7 ₊₀ ,9(8)	3,6 ₊₀ ,6(4)
C(CH ₃) ₃	4,8 ₊₀ ,9(10)	5,2 ₊₀ ,4(10)	5,8 ₊₀ ,8(10)	6,0 ₊₀ ,5(10)
CH ₂ CH=CH ₂	2,2 ₊₀ ,8(10)	3,4 ₊₀ ,5(7)	1,9 ₊₀ ,8(10)	3,4 ₊₀ ,5(8)
CH ₂ C ₆ H ₅	0,8 ₊₁ ,1(13)	1,6 ₊₀ ,5(13)	1,2 ₊₁ ,0(13)	1,8 ₊₀ ,6(13)
NE	70	57	70	60
NRN	31	29	31	30
s	3,06	1,49	2,85	1,58

* Заранее закреплено $\Delta S_H^\ddagger = 0$.

Таблица 9

Значения $\Delta\Delta H_R^\ddagger$ для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры А) в рамках уравнений (22) и (24)

Обозначения те же, что и в табл. 3.

В.	Нулевое приближение		Первое приближение	
	а	б	а	б
H [•]	5I,6	5I,6	5I,6	5I,6
Cl	46,3 \pm I,8(2)	47,2 \pm I,1(2)	46,3 \pm I,8(2)	46,8 \pm I,1(2)
Br	34,2 \pm I,8(2)	35,1 \pm I,1(2)	34,2 \pm I,8(2)	34,6 \pm I,1(2)
I	21,9 \pm I,2(5)	22,2 \pm 0,7(5)	21,9 \pm I,2(5)	22,0 \pm 0,7(5)
NH ₂	46,2 \pm I,7(3)	46,6 \pm I,0(3)	46,5 \pm I,7(3)	46,7 \pm 0,9(3)
NO ₂	29,5 \pm 0,9(9)	28,9 \pm 0,5(8)	30,0 \pm 0,9(9)	29,5 \pm 0,5(8)
SH	32,5 \pm I,5(3)	32,7 \pm 0,8(3)	32,7 \pm I,5(3)	32,8 \pm 0,8(3)
OCH ₃	5I,9 \pm I,8(2)	5I,9 \pm I,0(2)	52,0 \pm I,8(2)	52,2 \pm I,0(2)
OC ₂ H ₅	56,2 \pm 2,6(I)	56,1 \pm I,5(I)	56,0 \pm 2,6(I)	56,0 \pm I,5(I)
CH ₃	48,3 \pm 0,3(43)	48,2 \pm 0,2(35)	48,2 \pm 0,3(43)	48,1 \pm 0,2(36)
C ₂ H ₅	42,2 \pm 0,9(9)	42,3 \pm 0,5(9)	42,3 \pm 0,9(9)	42,4 \pm 0,5(9)
CH(CH ₃) ₂	37,9 \pm 0,8(8)	39,8 \pm 0,5(5)	37,2 \pm 0,8(8)	38,7 \pm 0,5(6)
C(CH ₃) ₃	39,1 \pm 0,7(10)	39,1 \pm 0,4(10)	39,7 \pm 0,7(10)	39,7 \pm 0,4(10)
CH ₂ CH=CH ₂	29,7 \pm 0,7(10)	28,2 \pm 0,5(8)	29,6 \pm 0,6(10)	28,9 \pm 0,6(7)
CH ₂ C ₆ H ₅	33,8 \pm 0,9(13)	33,4 \pm 0,5(13)	33,6 \pm 0,9(13)	33,4 \pm 0,5(13)
NE	70	6I	70	6I
NRN	3I	3I	3I	30
с	2,49	I,4I	2,46	I,39

ж Заранее закреплено значение $\Delta\Delta H_R^\ddagger = 5I,6$.

Значения $\Delta \ln \frac{K}{K^0}$ для свободных радикалов, полученные в результате итерационной процедуры Б) в рамках уравнений (22) и (24).

При переходе от нулевого приближения к первому, использованы ненулевые значения энтропий галогенов (Cl, Br, I), при переходе от первого ко второму закреплено для

$$\text{Cl, Br, I } \Delta S_{R,0}^{\ddagger} = 0$$

R.	Нулевое приближение			Первое приближение			Второе приближение		
	a	b	a	a	b	a	a	b	
H [#]	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	
Cl	49,6±3,1(2)	41,9±1,9(1)	41,1±1,9(2)	41,9±1,1(2)	46,4±1,9(2)	47,2±1,1(2)	47,2±1,1(2)	47,2±1,1(2)	
Br	32,7±3,1(2)	30,2±1,4(2)	29,4±1,9(2)	30,2±1,1(2)	34,3±1,9(2)	35,1±1,1(2)	35,1±1,1(2)	35,1±1,1(2)	
I	19,9±2,1(5)	19,8±1,0(4)	19,7±1,3(5)	20,0±0,7(5)	21,8±1,3(5)	22,1±0,7(5)	22,1±0,7(5)	22,1±0,7(5)	
NH ₂	49,8±2,9(3)	44,1±1,5(2)	43,6±1,7(3)	43,8±1,0(3)	43,5±1,7(3)	43,8±1,0(3)	43,8±1,0(3)	43,8±1,0(3)	
NC ₂	26,1±1,5(9)	28,4±0,8(6)	29,5±0,9(9)	29,2±0,5(8)	30,2±0,9(9)	29,8±0,6(8)	29,8±0,6(8)	29,8±0,6(8)	
SH	33,1±2,5(3)	32,0±1,1(3)	31,9±1,5(3)	32,1±0,9(3)	32,5±1,5(3)	32,5±1,5(3)	32,5±1,5(3)	32,5±1,5(3)	
OCH ₃	53,4±3,0(2)	53,0±1,3(2)	53,1±1,8(2)	53,4±1,0(2)	53,4±1,8(2)	53,6±1,1(2)	53,6±1,1(2)	53,6±1,1(2)	
OC ₂ H ₅	55,1±4,5(1)	54,0±1,9(1)	54,1±2,7(1)	54,1±1,5(1)	54,8±2,7(1)	54,8±1,6(1)	54,8±1,6(1)	54,8±1,6(1)	
CH ₃	49,4±0,6(43)	49,7±0,3(30)	49,7±0,3(43)	49,3±0,2(35)	49,4±0,3(43)	49,2±0,2(36)	49,2±0,2(36)	49,2±0,2(36)	
C ₂ H ₅	41,9±1,5(9)	43,0±0,7(7)	42,9±0,9(9)	42,8±0,5(9)	42,0±0,9(9)	42,0±0,5(9)	42,0±0,5(9)	42,0±0,5(9)	
CH(CH ₃) ₂	41,1±1,3(8)	40,8±0,6(8)	37,7±0,8(8)	39,1±0,5(6)	36,8±0,8(8)	38,3±0,5(6)	38,3±0,5(6)	38,3±0,5(6)	
C(CH ₃) ₃	38,6±1,2(10)	36,9±0,6(7)	36,9±0,7(10)	37,8±0,5(9)	37,9±0,7(10)	38,0±0,4(10)	38,0±0,4(10)	38,0±0,4(10)	

Продолжение таблицы 10

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	29,2+1,1(10)	32,6+0,6(7)	33,6+0,7(10)	32,3+0,5(8)	29,7+0,7(10)	28,3+0,5(8)
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	31,4+1,5(13)	33,0+0,8(9)	33,5+0,9(13)	32,3+0,5(13)	33,6+0,9(13)	33,3+0,5(13)
NE	70	51	70	60	70	62
NRN	31	30	31	30	31	31
s	4,23	1,83	2,56	1,44	2,52	1,60

*Заранее закреплено значение $\Delta \text{H}_{\text{H}}^{\text{H}}$ = 51,6.

Таблица II

Значения $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$ и разные оценки величин $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ для менее представленных радикалов, встречающихся более чем в одной комбинации типа R_1R_j .

Подчеркнуты радикалы, для которых оценки $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ с учетом вариации энтропийной составляющей отличаются от оценок, полученных исходя из величины $\lg A_0 = 14,64$, более чем на 1,5 ккал/моль.

№№ пп	R.	Вторичные значения исходя из результатов применения итерационной процедуры A) для наиболее представленных радикалов из табл. 3 и 5		Ур. (39), D_{ij} по	Вторичные значения, исходя из результатов для 15 радикалов
				Ур. (40) Полная выборка данных	
		$\Delta S_{R.}^{\ddagger}$, энтр. ед.	$\Delta H_{R.}^{\ddagger}$, ккал/моль		
1.	FO	4,8+0,4	28,3+0,1	28,2+0,8	28,3+0,1
2.	C ₃ H ₇ O	0,8+0,3	-8,5+0,1	-8,0+0,7	-10,9+0,1
3.	(OH ₂) ₃ CO	5,7+0,1	-15,1+0,1	-15,9+0,2	-15,9+0,2
4.	F ₂ N	3,9+0,4	8,8+0,2	8,6+0,4	8,6+0,0
5.	C ₆ H ₅ NH	-4,6+1,0	55,0+1,5	60,0+0,6	59,8+1,4
6.	NO	3,8+0,6	20,5+0,3	21,2+0,4	24,3+1,5
7.	CH ₃ Cd	-12,5+1,5	41,1+0,6	53,8+0,6	53,7+1,3
8.	CH ₃ Hg	-1,5+0,9	47,5+0,7	51,1+0,3	51,2+0,9
9.	C ₃ H ₇	6,2+3,3	22,9+2,8	20,7+0,7	19,5+2,7
10.	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH	4,9+0,3	16,6+0,6	14,0+0,5	13,9+0,3
11.	C ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ C	7,1+0,4	11,0+0,1	7,0+0,8	7,7+0,4
12.	CF ₃	5,4+3,2	-121,5+2,6	-122,7+0,5	-121,4+7,4
13.	CCl ₃	-1,6+0,5	11,2+0,4	15,3+1,0	15,1+0,4
14.	C ₆ H ₅	3,0+1,2	73,2+0,8	73,4+0,6	74,1+0,6
15.	CH ₃ CO	-0,8+0,6	-8,8+0,7	-5,8+0,4	-7,7+3,5

Таблица 12

Результаты обработки данных в рамках уравнений (42) и (44), охватывая весь изученный температурный интервал.

t -- доверительный уровень при исключении строк.

Размерность ν и Y в энтр. ед., других параметров - в ккал/моль. Число строк (NE) и число реакций (NRN) для исходной выборки указаны в скобках.

Параметры	З н а ч е н и я	
	$t = 0,99$	$t = 0,95$
Y	2,54 \pm 0,45	0,95 \pm 0,29
$\alpha = \frac{\partial C_p}{\partial C_p}$	1,98 \pm 0,14	1,60 \pm 0,09
$\gamma = \alpha \frac{\partial H}{\partial C_p}$	0,46 \pm 0,02	0,50 \pm 0,01
γ_{H_2}	-12,5 \pm 0,4	-11,2 \pm 0,2
γ_{CH_4}	-9,6 \pm 1,5	-9,6 \pm 0,7
γ_{NO_2}	-8,4 \pm 0,7	-8,0 \pm 0,4
NE	132(150)	94
NRN	43(47)	33
ν	4,00	1,88

Таблица 13

Результаты обработки данных в рамках уравнений (42) и (46), охватывая весь изученный температурный интервал ($\Delta T_{NO_2} = 4,5$)

- Варианты: I -- Выборка реакций точно такая же, как в табл. 12.
 II -- Предложение решения для варианта I после закрепления значения $\alpha^m(x_C^m - z_C^m) = 0$, без восстановления исключенных строк.
 III -- Выборка реакций для варианта I дополнена теми, для которых неизвестны эн-тальпии образования исходных соединений, однако возможно вычисление $I_{i,j}$.
 Обозначения те же, что и в табл. 12.

Значения параметров в вариантах

Параметры	I			II			III		
	t = 0,99	t = 0,95	t = 0,99	t = 0,95	t = 0,95	t = 0,99	t = 0,95	t = 0,99	t = 0,95
γ	2,12±0,33	1,94±0,22	1,24±0,18	0,89±0,18	1,96±0,29	1,19±0,18			
$\alpha^m(x_C^m - z_C^m)$	1,81±0,14	1,75±0,09	1,39±0,05	1,34±0,04	1,39±0,07	1,34±0,04			
$\gamma = \alpha^m(x_C^m - z_C^m)$	-0,07±0,02	-0,06±0,01	(0)	(0)					
γ_{CN}	-11,5±0,3	-10,0±0,2	-9,9±0,3	-9,7±0,2	-10,9±0,4	-9,5±0,2			
γ_{NO_2}	-8,5±1,2	-8,4±0,7	-8,0±0,8	-8,2±0,7	-5,8±1,3	-7,3±0,7			
γ_{H_2}	-6,7±0,7	-6,5±0,4	-5,6±0,4	-5,2±0,4	-5,4±0,6	-5,1±0,3			
γ_{H_2O}	124(130)	97	97	93	175(184)	130			
σ	44(47)	36	36	34	66(69)	51			
σ	2,89	1,73	1,92	1,72	3,72	1,97			

Параметр γ исключен в ходе обработки данных как статистически незначимый.

Литература

- I. Пальм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орг. соед., 19, III (1982).
2. Хиоб Р.Я., Пальм В.А. Реакц. способн. орг. соед., 20, 147 (1983).
3. Хиоб Р.Я., Пальм В.А. Реакц. способн. орг. соед., 20, 253 (1983).
4. Глеестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Гос. изд-во иностр. лит. М., 1948.
5. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. "Наука". М., 1981.
6. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. "Мир", М., 1975.
7. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. "Наука", М., 1982.
8. J.D. Doll, J; Chem. Phys., 73, 2760 (1980).
9. H.O. Pritchard, G.M. Diker, and A.W. Yau, Can. J. Chem., 58, 1516 (1980).
10. H. M. Frey, R. Walsh, Gas Kinet. Energy Transfer, No 3, 1 (1978).
- II. P.J. Robinson, in "Reaction Kinetics", ed. P.G. Ashmore (Special Periodical Reports), The Chemical Society, London, 1, 93 (1975).
12. A.W. Yau, H.O. Pritchard, Can. J. Chem., 56, 1389 (1978).
13. E. B. Grant, D.L. Bunker, J. Chem. Phys., 68, 628 (1978).
14. Скоробогатов Г.А. Докл. АН СССР, 247, II32 (1979).
15. M. Quack, J. Troe, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 81, 329 (1977).
16. J. Troe, J. Chem. Phys., 75, 226 (1981).
17. W.L. Hase in "Aspects Kinet. and Dyn. Surface React. Workshop, La Jolla, Calif., 1979", New York, 109 (1980).
18. K.G. Kay, J. Chem. Phys., 64, 2112 (1976).
19. K.G. Kay, J. Chem. Phys., 65, 3813 (1976).
20. K.G. Kay, J. Chem. Phys., 69, 434 (1978).
21. R.W. Numrich, K.G. Kay, J. Chem. Phys., 71, 5352 (1979).
22. Бенсон С. Термохимическая кинетика. "Мир". М., 1971.
23. S.W. Benson, H.E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Uni-

molecular Reactions. NSRD - NBS 21, 1970.

24. H.E. O'Neal, S.W. Benson, Thermochemistry of Free Radicals, chap. 17 in Free Radicals, ed. by J.K. Kochi, John Wiley and Sons, N. Y. , 1973.
25. S.W. Benson, Thermochemical Kinetics. 2nd Ed., John Wiley and Sons, N.Y. (1976).
26. S.W. Benson, J. chim. phys. et phys.- chim. biol., 76, 791 (1979).
27. S.W. Benson, Pure Appl. Chem., 52, 1767 (1980).
28. Орлов Ю.Д., Павлинов Л.И., Шуклов А.Д. -- В сб.: "Вопр. физ. формообраз. и фазов. превращений". Калинин, 25 (1980).
29. Исаев П.И., Орлов Ю.Д., Шуклов А.Д. -- В сб.: "Вопр. физ. формообраз. и фазов. превращений". Калинин, 30 (1980).
30. T. Bércses, L. Seres, F. Márta, Acta chim. Acad. sci. hung., 71, 31 (1972).
31. Шейх-Заде Л.А., Папулов Ю.Г., Павлов А.С. -- В сб.: "Свойства веществ и строение молекул". Вып. 2, Калинин, 103 (1975).
32. Тарынина Н.В., Шейх-Заде Л.А. -- В сб.: "Свойства веществ и строение молекул", Калинин, 103 (1977).
33. Шейх-Заде Л.А. -- В сб.: "Свойства веществ и строение молекул". Калинин, 112 (1977).
34. S.W. Benson, J.H. Buss, J. Chem. Phys., 29, 546 (1958).
35. S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, et al., Chem. Rev., 69, 279 (1969).
36. Пальм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орг. соед., 18, 317 (1983).
37. Пальм В.А., Хиоб Р.Я. Реакц. способн. орг. соед., 18, 445 (1981).
38. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. "Наука". М., 1974.

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
КАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ ТИТАНАЛКОГОЛЯТАМИ

Ш. Переэтерификация эфиров алифатических кислот

А. У р и

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

Поступило 4 августа 1983 г.

Исследована кинетика переэтерификации десяти бутиловых эфиров алифатических карбоксильных кислот втор-бутилортотитанатом в гептане. Определены параметры активации реакций. Вычислены параметры корреляционного уравнения, описывающего влияние заместителя в ацильной части эфира и температуры на скорость переэтерификации. Определены составляющие пространственной свободной энергии активации. Обсужден механизм реакции.

Во второй статье этой серии^I были опубликованы результаты исследования кинетики переэтерификации бутиловых эфиров трех мета-замещенных бензойных кислот втор-бутилортотитанатом в гептане в интервале температур 25--75°C. Там же были определены параметры активации реакции и найдена двухфакторная регрессионная модель, включающая перекрестный член, адекватно описывающая влияние строения эфира и температуры на реакционную способность бутилбензоатов в данной реакции.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции переэтерификации бутиловых эфиров алифатических карбоксильных кислот втор-бутилортотитанатом. Переэтерификация 10 сложных эфиров $RC(O)OBu$ ($R=H, Me, Bu, t-Bu, C_1_2CH, C_1_3C, BrCH_2,$

PhOCH_2 , SiCH_2CH_2 и Ph_2CH изучалась в гептане в широком интервале изменения температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Очистка и осушка гептана описаны ранее¹.

Приготовление, очистка и определение концентрации втор-бутилоортотитаната описаны в первой статье этой серии².

Бутиловые эфиры алифатических кислот готовились из бутилового спирта и соответствующей кислоты или использовались продукты фирмы "Реахим". Перед использованием все эфиры фракционировались или перекристаллизовались ($\text{Ph}_2\text{CHC}(\text{O})\text{OBy}$). Содержание основного вещества, по данным ГЛХ, было не ниже, чем 98%.

Кинетические измерения. Методика проведения реакции, ГЛХ анализа проб и расчета констант скорости описаны ранее².

При анализе реакционной смеси методом ГЛХ применялась стеклянная колонка 0,3x300 см, которая содержала 7% фторсиликонового эластомера СКТФТ-100 на носителе Chromaton-N Supar. В качестве внутреннего стандарта использовались нормальные алканы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения скорости перэтерификации бутиловых эфиров алифатических кислот втор-бутилоортотитанатом проведены в мономолекулярных условиях при большом (не менее, чем 20-кратном) избытке ортотитаната. Константы скорости псевдопервого порядка рассчитывались из зависимости $\ln \varphi - t$ (φ — соотношение высот пиков исходного эфира и внутреннего стандарта, t — время реакции) по методу наименьших квадратов. Поскольку константы скорости первого порядка k_I для перэтерификации втор-бутилоортотитанатом строго пропорциональны концентрации ортотитаната в широком интервале ее изменения^{1, 2}, то измерения скоростей проводились только при двух — трех концентрациях ортотитаната, и константы скорости второго порядка рассчитывались из соотношения $k_{II} = k_I / c_{Ti}$. Величины k_{II} приведены в табл. I.

По результатам кинетических измерений, выполненных при

Таблица I

Константы скорости k_{II} переэтерификации бутиловых эфиров алифатических кислот $RC(O)OBu$ втор-бутилортотитаном в гептane

№ пп	R	t, °C	$10^3 \cdot (k_{II} \pm s), M^{-1} \cdot s^{-1}$
I	2	3	4
I.	H	0,0	1,79 \pm 0,16
2.	H	25,0	7,98 \pm 0,30
3.	H	50,0	25,3 \pm 2,1
4.	Me	25,0	0,552 \pm 0,030
5.	Me	50,0	2,09 \pm 0,08
6.	Me	75,0	6,34 \pm 0,60
7.	n-Bu	25,0	0,260 \pm 0,023
8.	n-Bu	50,0	0,968 \pm 0,077
9.	n-Bu	75,0	2,93 \pm 0,30
10.	t-Bu	25,0	0,0223 \pm 0,0012
11.	t-Bu	50,0	0,0913 \pm 0,0043
12.	t-Bu	75,0	0,265 \pm 0,015
13.	ClCH ₂ ⁺	0,0	2,32 \pm 0,11
14.	ClCH ₂ ⁺	25,0	8,59 \pm 0,29
15.	ClCH ₂ ⁺	55,0	30,9 \pm 1,3
16.	Cl ₂ CH	0,0	4,45 \pm 0,57
17.	Cl ₂ CH	25,0	12,7 \pm 0,5
18.	Cl ₂ CH	50,0	32,8 \pm 1,9
19.	Cl ₃ C	0,0	2,61 \pm 0,04
20.	Cl ₃ C	25,0	8,30 \pm 0,42
21.	Cl ₃ O	50,0	20,2 \pm 0,8
22.	BrCH ₂	0,0	2,52 \pm 0,02
23.	BrCH ₂	25,0	9,34 \pm 0,51
24.	BrCH ₂	50,0	24,7 \pm 1,1
25.	PhOCH ₂	0,0	1,27 \pm 0,16
26.	PhOCH ₂	25,0	4,85 \pm 0,17

Продолжение таблицы I

I	2	3	4
27.	PhOCH ₂	50,0	14,6 ± 0,8
28.	ClCH ₂ CH ₂	25,0	0,641 ± 0,015
29.	ClCH ₂ CH ₂	50,0	2,27 ± 0,05
30.	ClCH ₂ CH ₂	75,0	6,53 ± 0,42
31.	Ph ₂ CH	25,0	0,0293 ± 0,0055
32.	Ph ₂ CH	50,0	0,126 ± 0,007
33.	Ph ₂ CH	75,0	0,370 ± 0,049

* Данные взяты из нашей работы².

различных температурах, рассчитаны параметры активации реакции. Значения этих параметров приведены в табл. 2.

Статистическая обработка данных выполнена на ЭВМ "Найри-3" с использованием программы для мультилинейного регрессионного анализа, описанной ранее¹. В табл. 3 приведены значения констант заместителей, использованных при корреляционной обработке данных.

В условиях нашего эксперимента варьировались два фактора — строение заместителя при карбонильном углероде R и температура. В случае эфиров алифатических кислот первый фактор охватывает по меньшей мере два формальных типа взаимодействия — стерическое и индукционное. Если исключить влияние второго фактора, температуры, то влияние строения заместителя на скорость данного процесса должно описываться уравнением Тафта³:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* E_s + \rho^* \sigma^*$$

где E_s и σ^* — параметры, характеризующие стерическое и полярное влияние заместителя R. Допуская неаддитивный характер влияния строения R и температуры на скорость данного процесса, можно ожидать, что соответствующие величины

Таблица 2

Параметры активации перэтерификации бутиловых эфиров алифатических кислот $RC(O)OBu$ втор-бутилортотитанатом в гептане^a

R	$\lg A$	E, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔH^\ddagger , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS^\ddagger , энтр. ед.	ΔG^\ddagger , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
H	4,73±0,13	9,34±0,17	8,75	38,89	20,35
Me	4,13±0,12	10,08±0,18	9,49	41,65	21,91
Bu	3,74±0,18	10,01±0,26	9,41	43,41	22,35
tBu	2,87±0,12	10,26±0,18	9,67	47,11	23,72
$ClCH_2$ (b)	4,08±0,07	8,40±0,09	7,81	41,85	20,29
Cl_2CH	3,26±0,17	7,03±0,23	6,44	45,60	20,04
Cl_3C	3,17±0,09	7,18±0,12	6,59	46,05	20,32
$BrCH_2$	3,81±0,11	8,00±0,15	7,41	43,08	20,26
$PhOCH_2$	3,97±0,14	8,58±0,19	7,99	42,38	20,63
$ClCH_2CH_2$	3,85±0,08	9,61±0,12	9,02	42,92	21,82
Ph_2CH	3,20±0,29	10,54±0,43	9,95	45,89	23,63
Ph	4,70±0,06	12,14±0,09	11,55	39,0	23,18

а) Значения $\lg A$ и E определены из уравнения Аррениуса методом наименьших квадратов (использованы $\lg k_{II}$ отдельных измерений); ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger вычислены из значений $\lg A$ и E (при 25°C).

б) Данные взяты из работы².

с) Данные взяты из работы¹.

$\lg k$ будут удовлетворять уравнению (I):

$$\lg k = \lg k_0 + a_1 E_s + a_2 \beta^* + a_3 \cdot 1000/T + a_4 E_s \cdot 1000/T + a_5 \beta^* \cdot 1000/T \quad (I)$$

Результаты обработки данных по уравнению (I) приведены в табл. 4. Поскольку во всех корреляциях члены с коэффициен-

Таблица 3

Константы заместителей, использованные при обработке кинетических данных по уравнениям (1) и (2)

R	E_s (a)	E_s (b)	ν (c)	E_s^{iso} (d)	n_{HC} (e)	σ^+ (f)	σ^+ (g) Alk=0
H (R)	0	0	0	0	0	0	0
Me	-1,24	-0,25	0,52	-1,24	3	-0,49	0
Bu	-1,63	-0,84	0,68	-1,63	2,4	-0,62	0
tBu	-2,78	-2,39	1,24	-2,78	1,2	-0,79	0
CH ₂ Cl	-1,48	-0,82	0,60	-1,31	2	0,52	1,01
CHCl ₂	-2,78	-2,45	0,81	-1,71	1	1,52	2,01
CCl ₃	-3,30	-3,30	1,38	-2,78	0	1,99	2,48
CH ₂ Br	-1,51	-0,85	0,64	-1,31	2	0,59	1,08
CH ₂ OPh	-1,57	-0,91	0,74	-1,63 ⁽ⁱ⁾	2	0,43	0,92
CH ₂ CH ₂ Cl	-2,14	-1,35	0,97	-1,60	2,4	-0,11	0,38
CHPh ₂	-3,00	-2,67	1,25	-3,22 ^(j)	1	-0,03	0,46

- а) Стерические постоянные Тафта³, смещенные на 1,24 единицы в сторону более отрицательных величин по сравнению с оригинальной шкалой Тафта (H в качестве стандартного заместителя).
- б) "Очищенные" от предполагаемого вклада гиперконъюгации стерические постоянные Пальма²², связанные с величинами E_s Тафта соотношением $E_s^0 = E_s + 0,33 (n_H + 0,4 n_e)$. Пересчитаны с принятием H в качестве стандартного заместителя.
- с) Стерические постоянные Чарттона^{21, 22}, определенные как разности ван-дер-ваальсовых радиусов заместителя R и водорода.
Изостерные значения стерических постоянных E_s , полученные заменой гетероатома на метильную группу.

- e) $\rho_{\text{HC}} = \rho_{\text{H}} + 0,4 \rho_{\text{C}}$, где ρ_{H} и ρ_{C} — числа С-Н и С-С связей, участвующих в гиперконъюгации.
- f) Объединенная шкала индукционных постоянных^{II} для атома водорода, насыщенных алкильных радикалов и их замещенных производных (более подробное описание шкалы приведено в тексте).
- g) Шкала индукционных постоянных^{II} для замещенных производных алкильных радикалов (более подробное описание шкалы приведено в тексте).
- h) Стандартный заместитель.
- i) Изостерный заместитель — $n\text{-C}_4\text{H}_9$
- j) Изостерный заместитель — $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

тами a_2 и a_4 оказались статистически незначимыми^I, эти члены в табл. 4 не приводятся. Такой результат соответствует изоэнтропийности по индукционному эффекту и изоэнтальпийности по стерическому эффекту заместителя в ациальной части сложного эфира.

Сравнение корреляций с использованием альтернативных шкал индукционных постоянных $\sigma^{\text{Alk=O}}$ [шкала констант заместителей^{II} для замещенных производных алкильных радикалов, величины σ^{H} для атома водорода и насыщенных алкильных радикалов приравнены нулю, значения $\sigma^{\text{Alk=O}}$ в основном рассчитаны исходя из рКа (25°C, вода) замещенных уксусных кислот $\text{RCN}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$] и σ^{H} [шкала индукционных постоянных^I для совместного рассмотрения атома водорода, насыщенных алкильных радикалов и их замещенных производных; для алкилов использованы оригинальные значения σ^{H} Тафта, значения σ^{H} для замещенных производных алкильных радикалов в основном рассчитаны исходя из рКа (25°C, вода) замещенных уксусных кислот $\text{RCN}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$; все значения σ^{H} в этой шкале смещены на 0,49 единиц в сторону более отрицательных по сравнению с Тафтовой оригинальной шкалой/, приведенных в табл. 3, подтверждает мнение некоторых авторов⁴⁻⁹, что значения σ^{H} для неза-

Результаты обработки данных по уравнениям (1) и (2)а

№ кор- реля- ции	$\lg K_0$	$a_1(\bar{K}_B)^{(b)}$	$a_3(1000/\Gamma)$	$a_5(\bar{\sigma} \cdot 1000/\Gamma)^{(a)}$	$R(d)$	$s(e)$	$s(f)$
IA	5,63±0,46	0,949±0,039(\bar{K}_B)	-2,28±0,13	0,387±0,014	I--II	0,161	0,192
IB	5,28±0,10	0,902±0,009(\bar{K}_B)	-2,21±0,03	0,405±0,003	I--6, 8, 9	0,030	0,037
IB	5,37±0,08	0,892±0,009(\bar{K}_B)	-2,24±0,02	0,407±0,003	2--6, 8, 9	0,024	0,029
IIГ	5,09±0,11	0,90±0,008(\bar{K}_B)	-2,15±0,03	-	I--4	0,024	0,029
IIД	5,27±0,08	0,898±0,066(\bar{K}_B)	-2,21±0,03	-	2--4	0,016	0,021
2A	5,39±0,43	0,944±0,036(\bar{K}_B) -0,237±0,033(\bar{m}_{HC})	-2,25±0,12	0,395±0,013	I--II	0,150	0,178
2E	5,31±0,10	0,898±0,009(\bar{K}_B) -0,307±0,007(\bar{m}_{HC})	-2,21±0,03	0,404±0,003	I--6, 8, 9	0,029	0,036
2Б	5,11±0,12	0,898±0,008(\bar{K}_B) 0,300±0,007(\bar{m}_{HC})	-2,15±0,04	-	I--4	0,025	0,030
3	5,06±0,67	0,737±0,052(\bar{K}_B)	-2,03±0,19	0,343±0,019(\bar{m}_{HC})	I--II	0,241	0,287
4	4,87±0,43	0,889±0,034($\bar{K}_B^{(100)}$)	-2,06±0,12	0,290±0,011	I--II	0,154	0,183
5	5,05±0,70	-2,04±0,13 (V)	-2,12±0,20	0,322±0,019	I--II	0,248	0,295
6	-2,11±0,03	0,914±0,009(\bar{K}_B)	(298,2K)	1,366±0,011	I--6, 8, 9	0,019	0,021
7	-2,10±0,03	0,911±0,009(\bar{K}_B) -0,309±0,008(\bar{m}_{HC})	(298,2K)	1,362±0,011	I--6, 8, 9	0,020	0,021

- a) Поскольку незначимыми оказались члены с коэффициентами a_2, a_4 / по уравнению (1)/ и a_2, a_4, a_7 / по уравнению (2)/, то в таблице приведены коэффициенты и статистики для уравнения $\lg k = \lg k_0 + a_1 E_s + a_3 \cdot 1000/T + a_5 \cdot 1000/T \cdot \sigma_{\text{HС}}^{\text{H}} + (a_6 \rho_{\text{HС}})$.
- b) В скобках за коэффициентом a_1 приведена шкала стерических постоянных (см. табл. 3), использованная в корреляции.
- c) Во всех корреляциях использована шкала индукционных постоянных $\sigma_{\text{Alk=O}}^{\text{H}}$ (см. табл. 3), кроме корреляции /3/, где использована шкала σ^{H} .
- d) Порядковые номера заместителей R в эфирах RC(O)OR , использованных в корреляции: H(1), Me(2), Bu(3), t-Bu(4), CH_2Cl (5), CHCl_2 (6), CCl_3 (7), CH_2Br (8), CH_2OPh (9), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (10), CPh_2 (11).
- e) Стандартно отклоненные от гиперповерхности регрессии в масштабе коррелируемой величины, $\lg k_{\text{II}}$
- f) Стандартное отклонение от гиперповерхности регрессии в нормированном масштабе (нормирующими единицами служат квадратные корни от дисперсий для коррелируемой величины и шкал аргументов).

мещенных алкильных заместителей могут быть приравнены нулю (по крайней мере в реакциях ацильного переноса): статистические показатели регрессии /3/ значительно хуже соответствующих величин для регрессии /1А/ (табл. 4).

Из шкал стерических постоянных менее подходящей оказалась шкала χ Чартона (статистические показатели регрессии /5/ значительно хуже, чем регрессии /1А/ и /4/).

При включении в обработку по уравнению (1) всех 33 значений k_{II} из табл. I и при использовании шкал E_s и $\sigma_{\text{Alk=O}}^{\text{H}}$ (наиболее часто применяемых для обработки данных по реакциям ацильного переноса) получается только удовлетворительная адекватность описания процесса (регрессия /1А/ в табл. 4). В ходе обработки данных на уровне значимости 0,95 были исклю-

чены значимо отклоняющиеся точки для $R=CH_2CH_2Cl$, $CHPh_2$ и CCl_3 (при всех температурах). После этого статистические показатели значительно улучшились (регрессии /1Б/ и /6/ в табл. 4). Полученное уравнение адекватно описывает влияние строения ацильной части эфира и температуры на скорость данного процесса. При этом значения констант $lg k_0$, a_1 и a_3 не отличаются от соответствующих значений из регрессии /1Д/ (в обработку включены только алкильные заместители $R=Me$, Bu и $t-Bu$).

В табл. 4 под номером /2/ приведены результаты обработки данных с учетом гиперконъюгации заместителей по уравнению (2):

$$lg k = lg k_0 + a_1 E_{\#}^{\circ} + a_2 \delta^{\#} + a_3 1000/T + a_4 E_{\#}^{\circ} 1000/T + a_5 \delta^{\#} 1000/T + a_6 n_{HC} + a_7 n_{HC} \cdot 1000/T \quad (2)$$

где $n_{HC} = n_H + 0,4 n_C$,
 n_H и n_C — числа C-H и C-C связей, участвующих в гиперконъюгации.

Члены с коэффициентами a_2 , a_4 и a_7 в корреляциях /2/ оказались незначимыми. Сравнение статистических показателей в регрессиях /1/ и /2/ (табл. 4) показывает, что несмотря на один добавочный член в регрессиях по уравнению (2), статистические показатели для последних значимо не отличаются от таковых для результатов обработки данных согласно уравнению (1). При этом в этих регрессиях (под номерами /1/ и /2/ в табл. 4) коэффициенты a_I совпадают, а соотношение коэффициентов a_6/a_I в регрессиях /2Б/ и /2В/ не отличается от соотношения, используемого при вычислении $E_{\#}^{\circ}$:

$$E_{\#}^{\circ} = E_{\#} + 0,33(n_H + 0,4 n_C),$$

то есть, соотношение чувствительностей обсуждаемого процесса в гептане (в условиях отсутствия специфической сольватации) к предполагаемым гиперконъюгационному и стерическому эффектам такое же, как при кислотном гидролизе сложных эфиров в водно-этанольных растворах.

В связи с вышесказанным, представляет интерес сравнить поведение бутилового эфира муравьиной кислоты ($R = H$) с эфирами других кислот. Часто соединения с водородом в качестве заместителя выпадают из корреляций при использовании шкалы $\sigma_{\text{с}}^{4,10}$. В случае обсуждаемого процесса в ходе корреляционной обработки данных точки для $R=H$ на уровне значимости 0,95 не были исключены (при использовании значения $\sigma^{\text{H}}=0$ для водорода). Однако тенденция отклонения точек для водорода от гиперповерхности, описываемой уравнением $/IB/$ (в одну сторону при более низких температурах и в другую при более высоких температурах), а также несовпадение значений $\lg A$ (см. табл. 2) и $\lg k_0$ из регрессий $/IB/$, $/IV/$ и $/IG/$, возможно, указывают на определенную долю исключительности эффекта атома водорода в качестве заместителя.

Ранее нами было показано^I, что переэтерификация бутиловых эфиров мета-замещенных бензойных кислот втор-бутилорто-титанатом в гептане адекватно описывается уравнением (3):

$$\lg k = (4,37 \pm 0,07) - (2,55 \pm 0,02) \cdot 1000/T + (0,329 \pm 0,004) \cdot 1000/T \cdot \sigma^{\circ}$$

$$s = 0,024; \quad s_0 = 0,040$$

Заметим, что вследствие изоэнтروпийности индукционного влияния как в этой ароматической, так и в изученной в данной работе алифатической сериях, коэффициенты перед произведениями $\sigma^{\circ} \cdot 1000/T$ и $\sigma^{\text{H}} \cdot 1000/T$ (0,329 и 0,407, соответственно), эквивалентны соответствующим значениям ρ° и ρ^{H} при одной и той же температуре. Отношение $(0,407 \pm 0,003)/(0,329 \pm 0,004) = 1,24 \pm 0,03$ ($\approx \rho^{\text{H}}/\rho^{\circ}$) значительно отличается от единицы. Как известно, равенство величин ρ^{H} и ρ° для одной и той же реакционной серии в общем случае не соблюдается, свидетельствуя о невозможности построения единой шкалы индукционных постоянных для функциональных групп и алифатических заместителей, с одной стороны, и замещенных фенилов, с другой стороны¹².

Рассмотрим теперь эффекты заместителей на энтропию и энтальпию активации, наблюдаемые в этой работе. Значения параметров активации для переэтерификации втор-бутилорто-тита-

натом приведены в табл. 2.

Нами было найдено уравнение /IV/ (табл. 4), адекватно описывающее (после исключения точек для эфиров с заместителями $R=CPh_2$, CCl_3 и CH_2CH_2 в ацильной части) влияние строения заместителей и температуры на скорость обсуждаемого процесса. Полученный результат соответствует изоэнтропийности по индукционному и изоэнтальпийности по стерическому эффектам заместителей в ацильной части сложного эфира. Изоэнтропийность по индукционному эффекту предполагает линейную зависимость между энергией активации (E_a) и константами заместителей σ^{\ddagger} . Сопоставление экспериментальных значений E_a (см. табл. 2) с индукционными постоянными σ^{\ddagger} представлено на рис. I. Из сравнения экспериментальных и вычисленных по уравнению /IV/:

$$(E_{\text{внч.}} = 2,303 \cdot R \cdot a_3 - 2,303 \cdot R \cdot a_5 \cdot \sigma^{\ddagger} = 10,25 - 2,303 \cdot R \cdot a_5 \cdot \sigma^{\ddagger})$$

значений энергии активации следует, что между ними имеются значимые различия в случае эфиров с заместителями $R=CCl_3$, CPh_2 и $CHCl_2$ (см. табл. 5). Это несоответствие ($E_a - E_{\text{внч.}} \neq 0$) может быть обусловлено либо ошибочными значениями σ^{\ddagger} для этих заместителей, либо влиянием других, кроме индукционного, типов взаимодействий на величину энергии активации. Первое допущение вряд ли обосновано, поскольку оно требует (см. рис. I) неправдоподобно малых значений σ^{\ddagger} для этих заместителей (например, $\sigma^{\ddagger} < 0$ для $R=CPh_2$). С другой стороны, причиной повышения энергии активации для этих трех эфиров с объемистыми заместителями может служить отличие от нуля энергической составляющей пространственного эффекта (стерическое напряжение). Тафтом предложена модель^{3, 13}, в рамках которой пространственная составляющая свободной энергии активации может быть разбита на члены, соответствующие кинетическому (препятствия внутримолекулярному движению) и потенциально-энергическому (стерическое напряжение) слагаемым. Из этого следует, что появления члена "стерического напряжения" можно ожидать в случае всех эфиров с разветвленными заместителями. В случае данной реакционной серии для бутилпивалата

Таблица 5

Значения составляющих пространственной свободной энергии активации (см. текст) реакций переэтерификации втор-бутилортотитанатом в гептане

R	σ^* Alk=0	E_a , ккал/моль	(a)		
			$E_{\text{выч.}}$, ккал/моль	$E_a - E_{\text{выч.}}$, ккал/моль	$-T \Delta \Delta S^\ddagger$ (25°C), ккал/моль
H	0(0,49)	9,34 \pm 0,17	10,25(9,36)	-0,90 (0,0)	0,0 ^(b)
Me	0	10,08 \pm 0,18	10,25	-0,2	0,8
Bu	0	10,01 \pm 0,26	10,25	-0,2	1,4
t-Bu	0	10,26 \pm 0,18	10,25	0,0	2,5
CH ₂ Cl	1,01	8,40 \pm 0,09	8,37	0,0	0,9
CHCl ₂	2,01	7,03 \pm 0,23	6,51	0,5	2,0
CCl ₃	2,48	7,18 \pm 0,12	5,63	1,6	2,1
CH ₂ Br	1,08	8,00 \pm 0,15	8,24	0,2	1,3
CH ₂ OPh	0,92	8,58 \pm 0,19	8,54	0,0	1,0
CH ₂ CH ₂ Cl	0,38	9,61 \pm 0,12	9,54	0,1	1,2
CHPh ₂	0,46	10,54 \pm 0,43	9,39	1,2	2,1
Ph	0,60	12,14 \pm 0,09	9,10	3,0 ^c	0,0

а) Вычисленные по уравнению /IV/ (табл. 4) значения энергии активации ($E_{\text{выч.}} = 2,303 \cdot R \cdot a_3 - 2,303 \cdot R \cdot a_5 \cdot \sigma^*$)

б) Значение для стандартного эфира

с) Значение, характеризующее величину резонансного эффекта фенильного заместителя E_ψ (см. текст).

(R=t-Bu), эфира со сравнительно объемистым заместителем в ацильной части, мы такого эффекта не наблюдаем ($E_a - E_{\text{выч.}} = 0$).

Как видно из данных, приведенных в табл. 5, применение значения $\sigma^* = 0$ для бутилформиата (R=H) приводит к не-

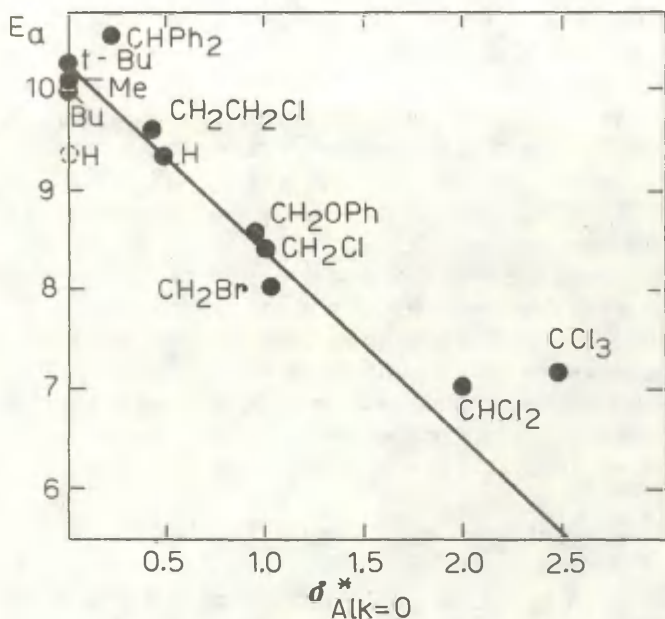


Рис. 1. Зависимость энергии активации E_a от индукционных постоянных $\sigma^*_{Alk=0}$. Линия соответствует уравнению $E_{Выч.} = 10,25 - 2,303 \cdot R \cdot a_5 \cdot \sigma^*$, где $a_5 = 0,407$ (по уравнению /IB/ в табл. 4).

правдоподобному значению энергии "стерического напряжения" ($E_a - E_{Выч.} = 9,34 - 10,25 = -0,91$ ккал/моль), применение же оригинального значения Тафта $\sigma^* = 0,49$ приводит к ожидаемому результату ($E_a - E_{Выч.} = 0,0$).

Подставляя значение $\sigma^* = 0,49$ в уравнение /IB/, получим новое значение $E_B(H) = -0,71$.

Точки для эфира с заместителем $R = CH_2CH_2Cl$ тоже (наряду с $R = CHPh_2$ и CCl_3 обсужденными выше) не ложатся на гиперповерхность, описываемую уравнением /IB/, но экспериментальное значение E_a для этого эфира не отличается от со-

ответствующего значения $E_{\text{Выч}}$ (см. табл. 5 и рис. 1). Поскольку заместитель $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ охарактеризован очень большим (по сравнению с изостерическим, $R = \text{Pr}$) значением E_s [$E_s(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}) = -2,14$; $E_s(\text{Pr}) = -1,60$], то отклонение точек для этого эфира от гиперповерхности, описываемой уравнением /IB/, может быть обусловлено неточностью значения E_s . Вычисленное по уравнению /IB/ (или по /6/) уточненное значение $E_s(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}) = -1,76(-1,75)$ мало отличается от изостерического значения.

Для оценки величины резонансного эффекта (E_ψ) фенильного заместителя бутилбензоата на скорость обсуждаемого процесса можно исходить из допущения³, что влияние пространственного эффекта на величину E_a незначительно (поскольку член $-\tau \Delta \Delta S^\ddagger$ мало отличается от нуля, см. табл. 5). Поэтому величину E_ψ для бутилбензоата в данной реакции можно вычислить из следующего соотношения:

$$E_\psi = E_a - E_{\text{Выч}} = 12,1 - 9,1 = 3,0 \text{ ккал/моль}$$

Приблизительно такое же значение энергии резонансного взаимодействия получается в результате использования другой альтернативной процедуры. Поскольку значение $\lg A$ ($\tau \Delta \Delta S^\ddagger$) для бутилформиата ($R=\text{H}$) и бутилбензоата ($R=\text{Ph}$) совпадают в пределах точности их определения, то допуская изоэнтропийность данной реакционной серии по индукционному и резонансному эффектам, можно утверждать, что стерические эффекты этих двух заместителей одинаковы и определенное выше значение стерического постоянного водорода применимо и для фенила (E_s , водород = $E_{s,\text{Ph}} = -0,71$)^{*}. Подстановка этого

* Приблизительно такие же значения E_s для $R=\text{H}$ и Ph дает подстановка соответствующих значений $\lg A$ в уравнение /IB/ (при $T \rightarrow \infty$): $(\lg A - \lg k_0)/a_1$, где $\lg k_0 = 5,37$,

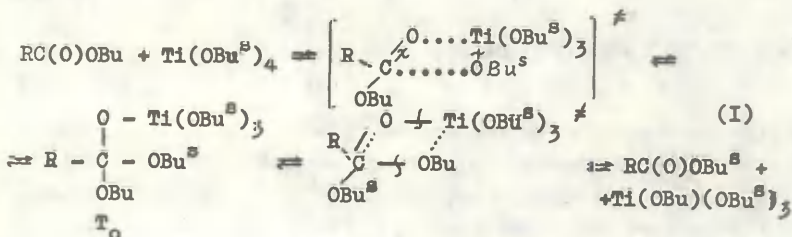
и $a_1 = 0,892$. Полученные данные $E_s(\text{H}) = -0,72$ и $E_s(\text{C}_6\text{H}_5) = -0,75$ в пределах точности их определения не отличаются от стерического постоянного, приведенного выше ($E_s = -0,71$).

значения $E_{s, Ph}$ в уравнение /IB/ позволяет оценить величину резонансного эффекта в случае бутилбензоата:

$$E = -2,303 R.T (\lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{выч.}}) = 3,12 \text{ ккал/моль,}$$

где $\lg k_{\text{выч.}}$ вычисляется по уравнению /IB/, используя $E_{s, Ph} = -0,71$; $\sigma_{Ph} = 0,64$; $\lg k_{\text{эксп}}^{25^\circ C} = -4,19$ (константа скорости взята из работы¹).

Полученное значение $E_{\psi} = 3,0$ ккал для реакции переэтерификации бутилбензоата втор-бутилортотитанатом ниже соответствующих значений для кислотного ($E_{\psi} = 4,6$ ккал) и щелочного ($E_{\psi} = 5,0$ ккал гидролиз³ сложных эфиров. В случае реакций гидролиза, протекающих с образованием тетраэдрических промежуточных соединений предполагается³ почти полное исключение резонанса ароматического заместителя с карбонильной группой в переходном состоянии. Меньшее значение E_{ψ} для переэтерификации втор-бутилортотитанатом может служить признаком более "раннего" (реагентоподобного) переходного состояния. Для переэтерификации по такому механизму предложена¹⁴ следующая схема реакции (I):

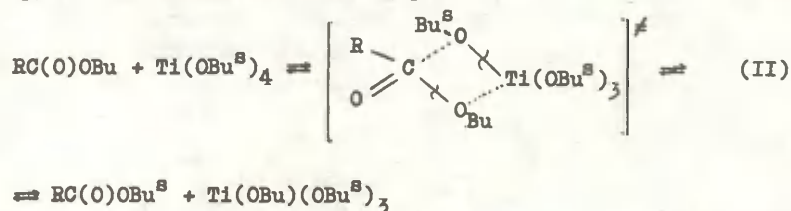


На этой схеме в переходных состояниях пунктирами обозначены образующиеся, а перечеркнутыми линиями -- разрывающиеся связи (при движении от реагентов к продуктам).

С другой стороны, для реакции некаталитического амнолиза сложных эфиров в неполярных апротонных растворителях предполагается^{15, 16} синхронный механизм, при котором одновременно с разрывом связи карбонильный углерод -- уходящая

алкоксигруппа и с образованием связи карбонильный углерод -- азот осуществляется перенос протона от нуклеофила к уходящей группе. При этом тетраэдрического промежуточного продукта с локальным минимумом на координате реакции не образуется. Сходные выводы сделаны ДеТаром¹⁷, опираясь на данные по эффектам заместителей в ацильной и уходящей группах сложных эфиров на скорость их аминолиза. По мнению указанного автора, механизм аминолиза сложных эфиров не включает кинетически существенного тетраэдрического интермедиата, а происходит прямое замещение при карбонильном углероде (типа S_N2).

Поскольку полученные нами значения E_ψ = 3,0 ккал/моль существенно уступают энергии резонанса между карбонильной группой и ароматическим заместителем (E^{I8} = 7--11 ккал/моль), исчезающего при образовании тетраэдрического интермедиата, то и для переэтерификации титаналкоголятами можно допустить механизм реакции, аналогичный с предложенным Олейником с со-труд.¹⁸ для анализа сложных эфиров:



Малая степень стабилизации исходного состояния по сравнению с переходным, вызванная сопряжением фенильной группы с карбонильной, свойственна также аминолизу¹⁹. На аналогию с реакцией аминолиза указывает и малое значение ϕ (ϕ = 1,0 для реакции пирролидина²⁰ с замещенными п-нитрофенилбензоатами и п-хлорфенилбензоатами в ацетонитриле при 25°C), а также¹⁹ малые значения ΔH[‡] и большие отрицательные значения ΔS[‡].

Однако поскольку и в случае первого механизма реакции (I) переэтерификация протекает с образованием неполярного циклического переходного состояния, не требующего значительного разделения зарядов, то найденные значения ϕ[‡], ΔH[‡] и ΔS[‡] не противоречат и такому механизму. На основе имеющихся дан-

ных мы пока не можем отдать предпочтение одному из этих механизмов.

ЛИТЕРАТУРА

- I. А. Ури, А. Туулметс, В. Пальм. Реакц. способн. орг. соед., 20, 117 (1983).
2. А. Ури, А. Туулметс. Реакц. способн. орг. соед., 18, 177 (1981).
3. Р.У. Тафт, гл. 13 в кн.: "Пространственные эффекты в органической химии". ИЛ, М., (1960).
4. C.D.Ritchie, W.F. Sager, Prog. Phys. Org. Chem., 2, 323-400 (1964).
5. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 97, 3691(1975).
6. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 99, 5687(1977).
7. D. F. DeTar, J. Am. Chem. Soc., 102, 7988(1980).
8. D.F. DeTar, J. Org. Chem., 45, 5166(1980).
9. Б.И. Истомин, В.Л. Финкельштейн, Г.Д. Елисеева. Ж. орг. хим., 16, 2268 (1980).
10. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Химия, Л. (1977), стр. 231.
11. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Ред. В.А. Пальм. ВИНТИ АН СССР. М., т. 5(2), (1979), стр. 161.
12. Ссылка¹⁰, стр. 173.
13. R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 75, 4534(1953).
14. D.C. Bradley, B.C. Mehrotra, and D.P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, London, 1978, p. 35.
15. Н.М. Олейник, Л.М. Литвиненко, Л.П. Курченко. Укр. хим. журн., 41, 918 (1975).
16. Н.М. Олейник, Л.М. Литвиненко, Ю.С. Садовский и др. Ж. орг. хим., 16, 1469 (1980).
17. D.F. DeTar, J. Am. Chem. Soc., 104, 7205(1982).
18. J. Fastrez, J. Am. Chem. Soc., 99, 7004(1977).
19. Н.М. Олейник, Л.М. Литвиненко, Л.П. Курченко. Укр. хим. журн., 41, 918(1975).

20. F.M. Menger, J.H. Smith, J. Am. Chem. Soc., 94, 3824(1972).
21. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 97, 1552(1975).
22. M. Charton, J. Org. Chem., 41, 2217(1976).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

В.М. Н у м м е р т. Исследование зависимости величин pK_a^0 органических кислот от среды. I. Проверка применимости постулата Бренстеда.	275
В.И. Ма ку р и н а, А.Н. Г а й д у к е в и ч, Ю.В. С ы ч, Д.К. О с и п е н к о, А.А. К р а в ч е н к о, И.С. Ш у л ь г а. Исследование кислотно-основных равновесий в водно-диоксановых растворах производных фенилантрапиловой кислоты...	307
В.И. Ма ку р и н а, В.В. Б о л о т о в, И.В. Б о р о д а й, М. Б а ч о в а. Кислотно-основные равновесия в растворах ариламидов и аренсульфониламидов 2-оксоиндолин-3-глиоксидовой кислоты...	312
В.А. П а л ь м, Р.Я. Х и о б. Количественная статистическая интерпретация кинетических данных по газофазному гомолизу. 5. Учет эффектов заместителей на условные энтальпии образования замещенных метильных радикалов исходя из изоэнтропийной и изокинетической моделей.	317
У.Х. М ё л ь д е р, Р.Й. Ц и к в е р, И.А. К о п п е л ь. Фотоэлектронные спектры молекул. 4. Амины.	349
Р.А. Д е й н б о к, В.А. П а л ь м. Нелинейная параметризация уравнений для атомных спектральных термов. I. Уточнение общего вида зависимости от констант орбиталь-орбитального экранирования.....	365
М.М. К а р е л ь с о н, Х. К у у р а. Влияние незлектролитов на структуру растворов хлористого лития в этаноле.	388

Р.Я. Х и о б, В.А. П а л ь м. Количественная статистическая интерпретация кинетических данных по газофазному гомолизу. 6. Попытка совместного учета энтропийного и энтальпийного составляющих в свободной энергии активации.	397
А. У р и. Перезтерификация сложных эфиров карбоксильных кислот титаналкоголятами. Ш. Перезтерификация эфиров алифатических кислот.	434

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.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XX. Вып. 3(71). Сентябрь 1983.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

СССР, 202400, г.Тарту, ул.Пяксона, 18.

Ответственный редактор В. Палль.

Подписано к печати 20.10.1983.

ИВ 07760.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 10,70.

Учетно-издательских листов 9,18.

Печатных листов II,5.

Тираж 400.

Заказ № 1125.

Цена I руб. 40 коп.

Типография ТГУ, СССР, 202400, г.Тарту, ул.Пяксона, 14.

Г руб. 40 коп.