

ISSN 0494-7304
0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIII
ВЫП. 4(84)
Декабрь 1986

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIII
ВЫП. 4(84)
Декабрь 1986

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

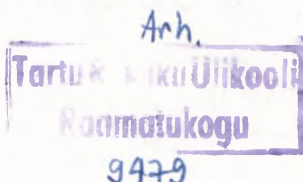
В.А. Палым (отв. редактор)

В.И. Минкин

А.Ф. Попов

И.А. Коппель

М.М. Карельсон



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XIII. Вып. 4(84). Декабрь 1986.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор В. Палым.

Подписано к печати 25.03.1987.

МВ 03951

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,21.

Учетно-издательских листов 6,70. Печатных листов 7,75.

Тираж 400.

Заказ № 306.

Цена 1 руб.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

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 и 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. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника, а название статьи следует писать, отступив 6 см сверху от начала листа.
3. Математические символы, напр. \log , \max , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прилагать четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (напри-

мер, 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.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 г., название сборника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. — "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 547.233:541.127:541.6

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ К АКТИВИРОВАННОЙ
ЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ
Iу*). СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ТРАНС-ФУРИЛНИТРОЭТИЛЕНУ

А.Ф. Попов, Л.И. Костенко, И.Ф. Перепичка

Институт физико-органической химии и углеродных
АН УССР, г. Донецк

Поступило 22 октября 1986 г.

Исследована кинетика присоединения алифатических аминов к транс-фурилнитроэтилену в ацетонитриле и определены константы скорости некаталитического (k) и катализируемого второй молекулой исходного амина (k_b) потоков образования соответствующих 2-(1-амино-2-нитроэтил)фуранов. Для первичных аминов определены также константы скорости стадии нуклеофильной атаки амина на транс-фурилнитроэтилен (k_1). Реакционная способность аминов для обоих потоков реакции (k и k_b) и стадий k_1 описывается модифицированным уравнением Тафта. На основании полученных результатов сделан вывод о единстве механизма взаимодействия первичных и вторичных аминов в рассматриваемом процессе и высокой степени образования C-N связи в переходном состоянии первой стадии реакции. Вычислена константа E_N для метил-*n*-бутиламина (1,19±0,09).

Влияние структуры алифатических аминов на их реакционную способность в присоединении к активированной этиленовой связи было изучено на примере взаимодействия с акрилонитри-

*) Сообщение III см. I.

лом^{2,3}, акриламидом и акриланилидом⁴, фенилвинилкетон⁵ и п-метоксифенилвинилкетон³, п-метилфенилвинилсульфон⁶. Для количественной оценки одновременного влияния индукционного и стерического эффектов амина в реакциях присоединения к активированным олефинам было использовано²⁻⁴ предложенное ранее⁷ уравнение (1):

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N . \quad (1)$$

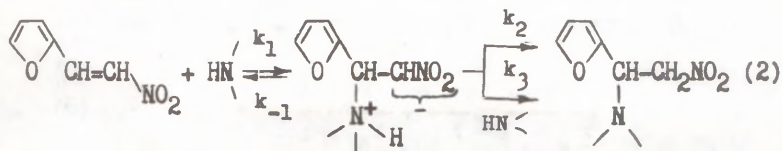
Здесь $\Sigma \sigma^*$ характеризует индукционное влияние заместителей у атома азота, E_N — стерическую доступность этого атома, а ρ^* и δ — чувствительность реакции к указанным эффектам.

Во всех случаях реакционная способность первичных и вторичных аминов описывалась единой корреляционной зависимостью. Кинетика присоединения аминов к указанным субстратам изучалась в водных²⁻⁴ или водно-спиртовых³ средах, где общепринятым считается⁸ стадийный механизм реакции со скоростью определяющей стадией атаки нуклеофила на β -углеродный атом (по отношению к активирующей группе) олефина и реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов.

В апротонных средах подобных исследований не проводилось. В то же время, как было показано^{1,9,10}, в полярных апротонных средах наряду с некаталитическим потоком реакции имеет место и поток, катализируемый второй молекулой исходного амина. Это обусловлено тем, что в этом случае стадия переноса протона важна для общей скорости процесса и вторая молекула исходного амина выполняет роль общесосновного катализатора.

В предыдущем сообщении¹ нами было показано, что в реакции алифатических аминов с транс-фурилнитроэтиленом в ацетонитриле переход от вторичных аминов к первичным сопровождается изменением кинетических закономерностей реакции (зависимость наблюдаемой константы скорости второго порядка от концентрации амина из линейной переходит в гиперболическую). Тем не менее, анализ влияния различных факторов на кинетику процесса позволил¹ выдвинуть единый (для первичных и вторичных аминов) механизм реакции (см. уравнение (2)).

С целью подтверждения и дальнейшей детализации предло-



женного¹ механизма этой реакции в настоящей работе исследовано влияние структуры аминов на скорость некаталитического и катализируемого второй молекулой исходного амина потоков реакции.

В рамках схемы (2) при соблюдении принципа квазистационарности выражение для наблюдаемой константы скорости второго порядка (k_{H}) имеет вид (3), где b — концентрация амина.

$$k_{\text{H}} = \frac{k_{\text{I}}(k_2 + k_3 \cdot b)}{k_{-1} + k_2 + k_3 \cdot b}, \quad (3)$$

Для вторичных аминов в доступных измерению концентрационных пределах наблюдаемая константа скорости второго порядка является линейной функцией концентрации амина. Исходя из схемы (2) следует, что такие закономерности могут наблюдаться лишь в случае, когда $k_{-1} \gg k_3 \cdot b$:

$$k_{\text{H}} = \frac{k_{\text{I}}(k_2 + k_3 \cdot b)}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_{\text{I}}k_2}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_{\text{I}}k_3}{k_{-1} + k_2} \cdot b = k + k_b \cdot b; \quad (4)$$

здесь k и k_b — константы скорости некаталитического и катализируемого второй молекулой амина потоков соответственно.

Для первичных аминов зависимость k_{H} от b в общем случае имеет форму гиперболы, а уравнение (4) выполняется лишь при малых концентрациях амина. В рамках схемы (2) это означает, что $k_{-1} \approx k_3 \cdot b$ и наблюдаемая константа скорости второго порядка описывается выражением (3). В этом случае для определения констант k , k_b и k_{I} использовали два метода (см.¹).

А. На линейном участке зависимости k_{H} от b в области малых концентраций амина ($k_{-1} \gg k_3 \cdot b$) использовали урав-

нение (4). Константу скорости нуклеофильной атаки амина на транс-фурилнитроэтилен (k_I) находили из приближения (5):

$$\frac{I}{k_H - k} \approx \frac{I}{k_I} + \frac{I}{k_b} \cdot \frac{I}{b} \quad (5)$$

Б. Зависимость (3) приводили к полилинейному виду (6) и обрабатывали методом линейной регрессии.

$$k_H = k + k_b \cdot b - \frac{k_b}{k_I} (k_H \cdot b) \quad (6)$$

Для большинства аминов результаты, получаемые обоими методами, хорошо совпадают между собой¹. Для стерически затрудненных аминов (трет.-бутиламин, трет.-октиламин) применялся метод Б, так как в этом случае, с одной стороны, экспериментально трудно достичь условия $k_{-I} \gg k_3 \cdot b$, а с другой стороны, расчет по уравнению (5) приводит к большим ошибкам (приближение (5) дает удовлетворительные результаты лишь при $k_I \geq 10 k$ (см.¹)).

Полученные константы k , k_b и k_I (табл. I и 2) были обработаны по уравнению (I). Как видно из данных табл. 3 (серии № I и 4), реакционная способность аминов по обоим потокам (k и k_b) хорошо подчиняется зависимости (I). Исключением наиболее отклоняющейся точки для циклогексиламина приводит к улучшению статистических показателей корреляции (серии № 2 и 5). Заслуживает внимания тот факт, что при использовании предложенного нами¹³ значения $\Sigma \sigma^* = 0,62$ точка для морфолина (по обоим потокам) хорошо укладывается на зависимость (I) (рис. I, точка 8).

Из зависимостей (I) для некаталитического и каталитического потоков, используя значение $\Sigma \sigma^* = 0,36$, была вычислена стерическая константа для метил-н-бутиламина. Определенные из серий № 2 и 5 значения E_N в пределах ошибки совпадают между собой и равны $1,27 \pm 0,12$ и $1,14 \pm 0,07$ соответственно; среднее значение $1,19 \pm 0,09$.

Таблица I

Константы скорости присоединения вторичных аминов к транс-фурилнитроэтилену в ацетонитриле при 25°C^{а)}

| № п/п | Амин | $b \cdot 10^{26}$, М | k , М ⁻¹ ·с ⁻¹ | k_b , М ⁻² ·с ⁻¹ | $s \cdot 10^2$ | r | $N^B)$ | $\Sigma \sigma^{\text{II}}$ | E_N^{II} |
|-------|--------------------|-----------------------|---|---|----------------|-------|--------|-----------------------------|---------------------|
| 1 | Пиперидин | 0,18-1,41 | 1,02±0,05 | 392±7 | 7,8 | 0,999 | 9 | 0,31 | -0,79 |
| 2 | Гексаметиленамин | 0,7-3,7 | 0,472±0,035 | 20,7±1,6 | 4,2 | 0,986 | 7 | 0,29 | -1,10 |
| 3 | Диметиламин | 0,15-2,47 | 0,282±0,012 | 106±1 | 1,7 | 1,000 | 6 | 0,49 | -0,47 |
| 4 | Диэтиламин | 5,5-21,9 | 0,192±0,005 | 0,763±0,031 | 0,65 | 0,992 | 12 | 0,29 | -1,98 |
| 5 | Ди-н-бутиламин | 1,8-14,3 | 0,129±0,001 | 0,305±0,010 | 0,11 | 0,997 | 8 | 0,23 | -2,04 ^{г)} |
| 6 | Метил-н-пропиламин | 0,36-8,7 | 0,224±0,008 | 11,9±0,2 | 1,7 | 0,999 | 12 | 0,37 | -1,07 ^{г)} |
| 7 | Метил-н-бутиламин | 0,28-9,0 | 0,238±0,009 | 15,2±0,2 | 2,0 | 0,999 | 9 | 0,36 | |
| 8 | Морфолин | 0,22-14,0 | 0,0720±0,0008 | 12,39±0,15 | 2,2 | 0,999 | 15 | 0,62 ^{д)} | -0,79 ^{д)} |

а) Рассчитаны по уравнению (4). б) Пределы варьирования концентрации амина. в) N — количество кинетических кривых. г) Взято из 12. д) Взято из 13.

Таблица 2

Константы скорости присоединения первичных аминов к транс-фурилнитроэтилену в ацетонитриле при 25°C

| № п/п | Амин | $b \cdot 10^2, a)$ M | $k \cdot 10^3$ M ⁻¹ ·c ⁻¹ | k_b M ⁻² ·c ⁻¹ | $k_{I \cdot \delta}$ M ⁻¹ ·c ⁻¹ | № ^{b)} | Метод г) | $\Sigma \sigma^{II}$ | E_N^{II} |
|-------|------------------|-------------------------|--|---|--|-----------------|-------------|----------------------|---------------------|
| 1 | Метиламин | 0,18-8,5 | 43,2 \pm 12,2 | 27,1 \pm 1,1 | 6,47(26,5%) | 11 | А | 0,98 | -0,07 |
| 2 | Этиламин | 0,14-15,4 | 62,1 \pm 4,1 | 10,2 \pm 0,2 | 3,56(6,6%) | 26 | Б | 0,88 | -0,36 |
| 3 | n-Пропиламин | 0,34-28,8 | 55,3 \pm 3,7 | 8,33 \pm 0,28 | 2,63(7,1%) | 10 | А | 0,86 | -0,39 |
| 4 | изо-Пропиламин | 0,8-56 | 42,3 \pm 2,7 | 1,77 \pm 0,04 | 0,706(4,0%) | 32 | Б | 0,79 | -0,93 |
| 5 | n-Бутиламин | 0,3-19 | 60,5 \pm 2,4 | 9,02 \pm 0,11 | 3,74(7,5%) | 18 | А | 0,85 | -0,40 |
| 6 | изо-Бутиламин | 1,25-20,0 | 38,2 \pm 3,8 | 3,72 \pm 0,09 | 4,31(14,9%) | 10 | Б | 0,86 | -0,35 |
| 7 | трет.-Бутиламин | 8,5-137 | 16,8 \pm 0,1 | 0,0485 \pm 0,0012 | 0,0537(3,5%) | 8 | Б | 0,68 | -1,74 |
| 8 | Циклогексидиамин | 0,6-73,5 | 45,6 \pm 2,4 | 2,17 \pm 0,05 | 0,903(2,9%) | 27 | Б | 0,83 | -0,98 |
| 9 | трет.-Октиламин | 11-88,4 | 7,08 \pm 0,07 | 0,0087 \pm 0,0011 | 0,0171(21,6%) | 6 | Б | 0,68 ^{д)} | -1,91 ^{д)} |
| 10 | Аллиламин | 0,6-74 | 8,86 \pm 0,68 | 1,15 \pm 0,01 | 1,13(3,0%) | 25 | А | 1,14 ^{д)} | -0,2 ^{д)} |
| 11 | Бензиламин | 1,0-31,5 | 4,26 \pm 0,49 | 0,87 \pm 0,02 | 0,731(6,6%) | 24 | А | 1,20 | -0,38 |

а) Пределы варьирования концентрации амина. б) В скобках приведены относительные стандартные ошибки в определении величин $1/k_1$ и $1/k_b$ по уравнениям (5) и (6) (метод А и Б) соответственно. в) N — количество кинетических кривых. г) См. текст. д) Взято из ¹².

Таблица 3

Параметры корреляции констант скорости алифатических аминов с транс-фурилнитроэтиленом в ацетонитриле по уравнению (1)

396

| № п/п | Коррелируемая константа | $\lg k_0$ | ρ^* | δ | S | $R^a)$ | N ^{a)} |
|-------|-------------------------|-----------------|------------------|-----------------|------|--------|-----------------|
| 1 | k | $1,26 \pm 0,18$ | $-2,69 \pm 0,18$ | $0,71 \pm 0,08$ | 0,17 | 0,969 | I8 |
| 2 | k б) | $1,31 \pm 0,16$ | $-2,76 \pm 0,16$ | $0,74 \pm 0,07$ | 0,15 | 0,977 | I7 |
| 3 | k в) | $2,00 \pm 0,47$ | $-3,36 \pm 0,45$ | $0,87 \pm 0,12$ | 0,16 | 0,942 | II |
| 4 | k_b | $5,04 \pm 0,33$ | $-3,71 \pm 0,32$ | $2,21 \pm 0,15$ | 0,30 | 0,968 | I8 |
| 5 | k_b б) | $5,13 \pm 0,30$ | $-3,83 \pm 0,30$ | $2,25 \pm 0,14$ | 0,27 | 0,976 | I7 |
| 6 | k_b в) | $4,79 \pm 0,98$ | $-3,47 \pm 0,95$ | $2,17 \pm 0,25$ | 0,33 | 0,959 | II |
| 7 | k_1 в) | $3,20 \pm 0,47$ | $-2,31 \pm 0,45$ | $1,68 \pm 0,12$ | 0,16 | 0,985 | II |
| 8 | k_1 б) | $3,18 \pm 0,32$ | $-2,31 \pm 0,31$ | $1,71 \pm 0,08$ | 0,11 | 0,994 | IO |

а) R — Множественный коэффициент корреляции, N — количество аминов. б) В сериях № 2,5,8, по сравнению с сериями № 1,4,7, исключен циклогексиламин. в) Обработка данных для первичных аминов (табл.2).

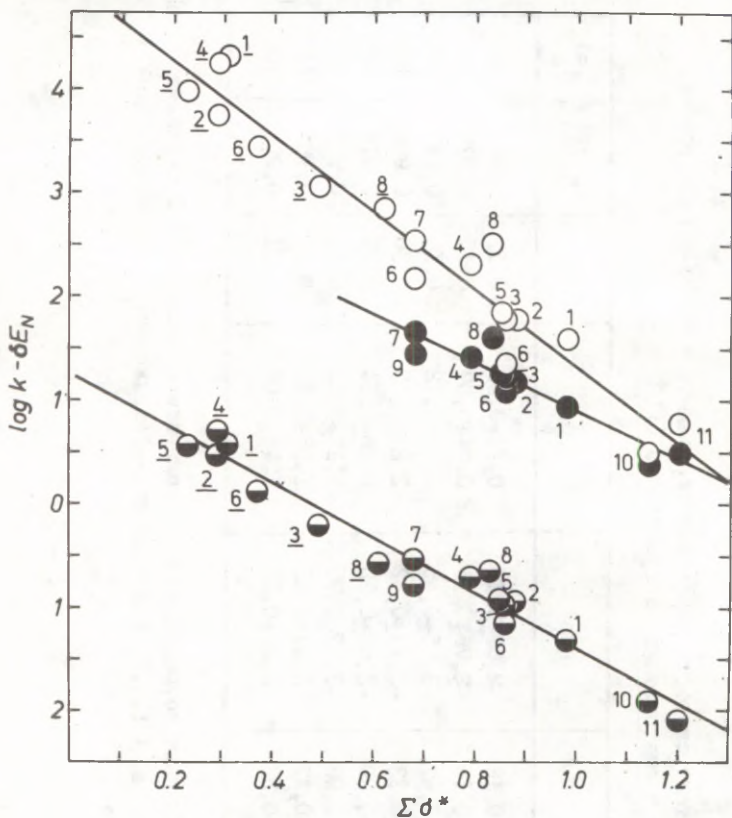


Рис.1. Сопоставление значений $(\lg k - \delta E_N)$ с величинами $\Sigma \delta^*$ для реакции аминов с транс-фурилнитроэтиленом в ацетонитриле, 25° . Нумерация точек соответствует таблицам I и 2 (данные табл. I подчеркнуты).

- — некаталитический поток ($\lg k - 0,71E_N$);
- — каталитический поток ($\lg k_b - 2,21E_N$);
- — нуклеофильная атака ($\lg k_1 - 1,68E_N$).

Корреляционная обработка по уравнению (1) констант скорости k и k_b только для первичных аминов (серии № 3,6) в пределах ошибки не изменяет значений параметров чувствительности ρ^* и δ . Это свидетельствует о том, что реакционная способность первичных и вторичных аминов описывается единой корреляционной зависимостью как для некаталитического, так и для каталитического потока, и согласуется с предположением¹ о единстве механизма их присоединения к транс-фурилнитроэтилену.

Для первичных аминов были получены также константы скорости первой стадии реакции k_I . Необходимо отметить, что максимальные значения наблюдаемых констант скорости k_H при наибольших, доступных измерению концентрациях амина составляли 20–60% от величины k_I . Таким образом, величина k_I , определяемая по уравнениям (5) или (6), является результатом довольно дальней экстраполяции и, следовательно, она должна быть весьма чувствительной к выбору уравнения экстраполяции. Тот факт, что значения k_I подчиняются зависимости (1), свидетельствует, хотя и косвенно, о правильности предложенного механизма реакции (2), уравнения скорости процесса (3) и подхода (см. уравнения (5)–(6)) для расчета констант. Высокие абсолютные значения коэффициентов ρ^* (–2,31) и δ (1,68) для нуклеофильной атаки амина на транс-фурилнитроэтилен свидетельствуют о значительной степени образования C–N связи в переходном состоянии первой стадии реакции (2). Аналогичный вывод был сделан ранее¹⁰ на основании влияния полярности среды на скорость процесса.

Экспериментальная часть

Очистку транс-фурилнитроэтилена¹⁰, аминов^{1,10} и ацетонитрила⁹ проводили, как описано ранее. Кинетические измерения проводили спектрофотометрически (по убыли субстрата, $\lambda = 350$ нм) на приборе СФ–26 в условиях псевдомомолекулярности (избыток амина). Методика кинетических измерений и расчета констант скорости изложена в¹⁰.

Литература

1. А.Ф.Попов, И.Ф.Перепичка, Л.И.Костенко. ЖурХ (в печати).
2. Г.И.Денис, Л.-Д.Д.Кунскайте, А.К.Вайткевичус. ДАН СССР, 216, 1300 (1974).
3. Г.И.Денис, Л.-Д.Д.Кунскайте, А.К.Вайткевичус, А.В.Климавичус. Реакц.способн.орган.соедин., 12, 275 (1975).
4. М.В.Данилевичюте, Г.И.Денис, О.К.Адоменене. Реакц.способн.орган.соедин., 16, 439 (1979).
5. I.Šestáková, V.Horák, P.Zuman. Coll.Czech.Chem.Comm., 31, 3889 (1966).
6. S.T.McDowell, C.J.M.Stirling. J.Chem.Soc.(B), 343 (1967).
7. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко. Реакц.способн.орган.соедин., 6, 1011 (1969).
8. С.Патай, Ц.Раппопорт. В кн.: Химия алкенов, Л., "Химия", 1969, с.271,274.
9. Л.И.Костенко, А.Ф.Попов, В.В.Кравченко, И.Ф.Перепичка. ЖурХ, 22, 245 (1986).
10. И.Ф.Перепичка, Л.И.Костенко, А.Ф.Попов, А.Ю.Червинский. ЖурХ (в печати).
11. Справочник химика, т.3, изд."Химия", М.-Л., 1964, с.954.
12. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина. ДАН СССР, 203, 343 (1972).
13. И.Ф.Перепичка, А.Ф.Попов, Л.И.Костенко, Ж.П.Пискунова. Реакц.способн.орган.соедин., 23, 320 (1986).

УДК 534.23:541.127:547.254.6 + 66.084:547.254.6

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО УСКОРЕНИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА

А. Туулметс, М. Хырак, К. Кауби

Тартуский госуниверситет, кафедра органической химии,
202400, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 26 ноября 1986 г.

Изучена кинетика образования *n*-бутилмагний-бромида в толуоле в присутствии малых добавок этилового эфира (от 0,17 до 0,68 молей на моль бутилбромида) в поле ультразвука (44 кГц, 100 Вт) и без озвучивания. При облучении ультразвуком индукционный период процесса значительно сокращается и скорость реакции заметно увеличивается. Константа скорости медленной стадии реакции возрастает около двух раз. Зависимость константы скорости от мольной доли эфира и выход реактива Гриньяра от воздействия ультразвука не зависят.

Известно, что ультразвук облегчает протекание разных химических реакций, в частности процессов гетерогенного характера¹. Так, например, ультразвуковое облучение применялось для ускорения образования некоторых металлоорганических соединений, а также их реакций²⁻⁹. Сообщалось, что при изготовлении реактива Гриньяра в ультразвуковом поле индукционный период существенно сокращается, однако выход реактива не изменяется¹⁰. Ультразвук инициирует реакцию Гриньяра даже в присутствии значительного количества воды и этанола^{2, 10}. О проведении более детальных, тем более кинетических, исследований влияния ультразвука на реакцию Гриньяра нам неизвестно.

Мы исследовали влияние ультразвука на кинетику изученной нами ранее модельной реакции *n*-бутилбромида с магнием в толуоле в присутствии малых добавок (менее одного моля на моль галогенида) этилового эфира^{II}. Выбор такой модельной системы обусловлен, с одной стороны, применением оснований в каталитических количествах при промышленном магнии-органическом синтезе, а с другой — тем, что скорость реакции в таких условиях позволяет следить за кинетикой процесса простыми и надежными методами.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители

Толуол, этиловый эфир и *n*-бутилбромид очищали так, как описано ранее^{II}.

Магний применяли в виде гранул диаметром 1,6—2,5 мм.

Аппаратура

Реакцию проводили в плотно закрываемой трехгорлой колбе емкостью около 30 мл. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось при помощи механической мешалки. Скорость перемешивания регулировалась напряжением тока, подаваемого на электрический привод. Один из боковых тубусов колбы закрывался пробкой из тефлона, снабженной шайбой из силиконового каучука.

Источником ультразвука служил диспергатор УЗДН-2Т, насадка излучателя которого была погружена в реакционную смесь через второй тубус колбы. Коническая насадка из титана БТЗ-1 имела на конце круглый пятак диаметром 15 мм. Прибор имеет рабочие частоты 22 и 44 кГц, номинальная выходная электрическая мощность генератора 400 Вт.

Акустическая мощность системы определялась при помощи тестовой системы^I (0,15 М водный раствор хлоруксусной кислоты в атмосфере аргона) по продукту сонолиза, хлорид-иону. Средняя акустическая мощность в условиях проведения кинетического эксперимента оказалась равной около 100 Вт.

Реакционная колба была помещена в стеклянный сосуд, в котором поддерживалась постоянная температура при помощи ультратермостата У-10. Кинетические измерения проводились при температуре 30°C, которая в условиях применения ультра-

звукового облучения достигалась так, что температура термостата поддерживалась при 20°C. Термическое равновесие системы достигалось через несколько минут после включения ультразвукового источника.

Проведение кинетических измерений

Перед опытом в реакционный сосуд помещали 4,0 г магния (0,165 г-атома, общая поверхность около 70 см²) и при помощи калиброванных пипеток вносили соответствующее количество толуола и этилового эфира, всего 20 мл. Включали мешалку и, если предусмотрено, ультразвуковое облучение, после достижения системой термического равновесия через силиконовую шайбу вводили при помощи калиброванного шприца 3,0 мл н-бутилбромида (0,028 г-моля).

В ходе реакции в определенные моменты времени брали пробы по 1 мл, которые анализировали ацидиметрически на содержание основного магния. При необходимости из той же пробы определяли количество галогенида по методу Фольгарда.

Результаты и обсуждение

Для выяснения эффекта ультразвука кинетические измерения проводили в строго одинаковых условиях при облучении и без облучения ультразвуком. Так как предварительные опыты не выявляли существенного эффекта при озвучивании с частотой 22 кГц, в дальнейшем применялась рабочая частота 44 кГц.

Как известно¹¹, в случае добавок органического основания менее одного моля на моль органического галогенида, реакция Гриньяра протекает в несколько стадий. Индукционному периоду различной длительности следует быстрая стадия образования моносольтватированного реактива Гриньяра. Затем идет медленная реакция нулевого кинетического порядка, катализуемая, по-видимому, сольватированным магнием органическим соединением.

Ультразвук оказывает заметное ускоряющее влияние на все стадии процесса. Наиболее существенно сокращается индукционный период, что было отмечено и ранее¹⁰. В наших опытах, при мольных соотношениях эфир - бутилбромид 0,17 - 0,68, в условиях облучения ультразвуком реакция начиналась практически без индукционного периода. При отсутствии ультразвука индук-

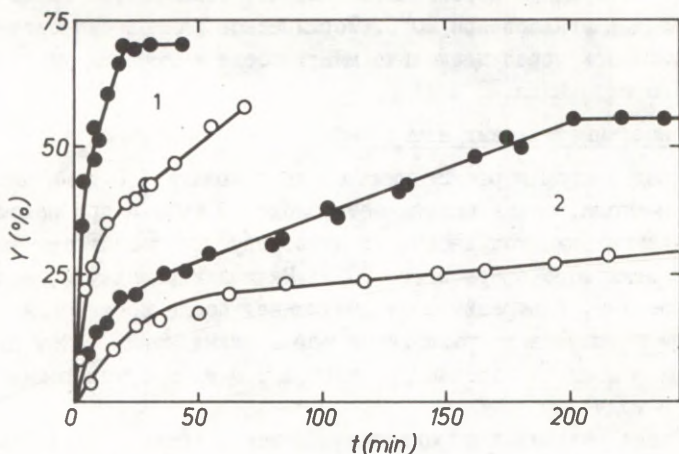


Рис. 1. Зависимость выхода реактива Гриньяра от времени реакции (индукционный период исключен) без облучения (o) и при облучении ультразвуком (●), при мольных отношениях эфир - бутилбромид: 1 — 0,51; 2 — 0,34.

ционный период длился от 5 минут (мольное отношение 0,68) до 3 часов (мольное отношение 0,1).

Как видно из рис. 1, скорости обеих стадий реакции в ультразвуковом поле заметно выше, по сравнению с процессом, проведенным без озвучивания. Заслуживает внимания факт, что конечный выход реактива Гриньяра при облучении не повышается. В таблице приведены сравнительные данные о константах нулевого порядка второй стадии реакции. Оказывается, что при ультразвуковом воздействии значения констант в среднем, в два раза выше, чем без облучения, однако зависимость величин констант скорости от мольного отношения эфир - галогенид описывается той же квадратичной зависимостью, которая была обнаружена нами ранее¹¹ (рис. 2).

Как постоянно выхода бутилмагнийбромида при облучении и без облучения ультразвуком, так и результаты определе-

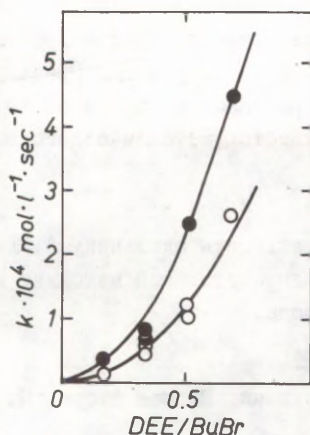


Рис. 2. Зависимость константы скорости медленной стадии реакции от мольного отношения эфира и бутилбромидом без облучения (o) и при облучении ультразвуком (●).

Таблица I

Константы скорости медленной стадии реакции (k , моль.л⁻¹.сек⁻¹) без облучения и при облучении ультразвуком (44 кГц, 100 Вт) при 30° С

| Относительное содержание эфира | $k \cdot 10^4$ | |
|--------------------------------|----------------|---------------|
| | без облучения | при облучении |
| 0,17 | 0,114±0,007 | 0,371±0,047 |
| | 0,123±0,009 | 0,378±0,028 |
| | | 0,389±0,013 |
| 0,34 | 0,450±0,011 | 0,672±0,002 |
| | 0,548±0,024 | 0,674±0,019 |
| | | 0,848±0,045 |
| 0,51 | 1,06 ±0,20 | 2,42 ±0,24 |
| | 1,26 ±0,21 | 2,59±0,14 |
| 0,68 | 2,71±0,30 | 4,47±0,25 |

ния содержания бромистого магния в реакционной смеси свидетельствуют о том, что в данных условиях проведения реакции

ультразвук не влияет на относительные скорости образования реактива Гриньяра и продуктов типа Вюрца.

Из вышеприведенных фактов следует, что ультразвуковое поле данной мощности не изменяет механизм реакции Гриньяра, но благоприятно действует на гетерогенное взаимодействие органического галогенида с поверхностью металлического магния.

ж ж ж ж

Авторы выражают свою признательность школьнику А. Давурсону за участие в разработке воспроизводимой методики изучения кинетики в ультразвуковом поле.

Литература

- I. М. А. Маргулис. Основы звукохимии. Высшая школа. М., 1984.
2. J.L. Luche, J.C. Damiano, J. Am. Chem. Soc., 102, 7926 (1980).
3. В.Н. Хан, Р. Boudjouk, J. Org. Chem., 47, 751 (1982).
4. J.L. Luche, C. Petrier, J. Org. Chem., 47, 3805 (1982).
5. В.Н. Хан, Р. Boudjouk, J. Org. Chem., 47, 5030 (1982).
6. А.В. Кучин, Р.А. Нурушев, Г.А. Толстиков. ЖОХ, 53, 2519 (1983).
7. J.L. Luche, C. Petrier, J. Org. Chem., 48, 3837 (1983).
8. C. Petrier, J.L. Luche, C. Dupuy, Tetrahedron Lett., 25, 3463 (1984).
9. К.Ф. Idou, P.H. Yang, Y.T. Lin, J. Organometal. Chem., 294, 145 (1985).
10. J.D. Sprich, G.S. Lewandos, Inorg. Chim. Acta, 76, L241 (1983).
- II. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Пилль, А. Рийкоя. Реакц. способн. орган. соедин., 22, вып. I(77), 93 (1985).

УДК 547.95

ИЗМЕНЕНИЕ КООПЕРАТИВНЫХ СВОЙСТВ МУСКАРИНОВОГО
РЕЦЕПТОРА ПРИ ЕГО СОЛЮБИЛИЗАЦИИ

А.Х. Кыйв, А.А. Ринкен, Я.Л. Ярв
Лаборатория биоорганической химии
Тартуского государственного университета

Поступило 9 декабря 1986 г.

Изучена кинетика связывания L-[³H] хинок-
лидинилбензилата с солубилизированным мускарино-
вым рецептором коры больших полушарий мозга крыс
(0.05 М К-фосфатный буфер, 0,3% дигитонина, рН =
= 7.40, 25°C). При избытке лиганда в реакционной
среде (0.7—19.1 нМ) измерялись псевдомономолеку-
лярные константы скорости этого процесса, $k_{\text{набл.}}$.
Показано, что зависимость констант скорости
 $k_{\text{набл.}}$ от концентрации лиганда описывается ги-
перболой, свидетельствующей о протекании реакции
комплексобразования в двух стадиях: за быстрым
равновесным связыванием антагониста с рецептором
следует медленный процесс конформационной изме-
ризации рецептор-лигандного комплекса. Скорость
последнего процесса при этом не поддается коопе-
ративной регуляции, как это характерно для мем-
бранно-связанного мускаринового рецептора мозга
крыс. Кроме того, скорость конформационной изме-
ризации рецептор-лигандного комплекса солубилизи-
рованного белка значительно ниже по сравнению со
скоростью этого процесса в случае мембранного ре-
цептора. Эти результаты свидетельствуют о значи-
тельной роли мембранного окружения рецепторного

белка при определении конформационной динамики и кооперативных свойств его лиганд-связывающих центров.

Кооперативная регуляция скорости связывания антагонистов L - [3H] хинуклидинилбензилата и [3H]- N -метилпиперидинилбензилата с мускариновым рецептором мозга крыс^{1, 2} свидетельствует о комплексном строении этого рецептора, содержащего несколько взаимодействующих между собой центров связывания лиганда. С целью выявления роли мембранного окружения рецептора в формировании такого сложного комплекса кооперативно взаимодействующих активных центров в настоящей работе проводилось кинетическое исследование процесса взаимодействия L - [3H] хинуклидинилбензилата с солюбилизованным мускариновым рецептором мозга крыс. Для выделения рецепторного белка из мембран использовался природный детергент дигитонин, который допускает солюбилизацию компонента, способного специфически взаимодействовать с мускариновыми лигандами³.

Экспериментальная часть

Методика приготовления мембранного препарата мускаринового рецептора коры больших полушарий мозга крыс в 0.05 М К-фосфатном буфере (рН = 7.4) описана в работе⁴. Методика солюбилизации рецептора коммерческим препаратом дигитонина ("Merck", ФРГ, партия № 3193823) описана в работе³. Солюбилизованными считались белки, не осаждающиеся после обработки мембран 0.3%-ным раствором дигитонина и центрифугирования раствора при 100 000 g в течение 1 часа (ультрацентрифуга К 32М, СССР). Полученный супернатант использовался без дополнительной очистки в кинетических измерениях. Концентрация рецепторных участков в препаратах определялась по специфическому связыванию L - [3H] -хинуклидинилбензилата с молярной радиоактивностью 38 Ки/ммоль ("Amersham", Англия). Радиохимическая чистота препарата L - [3H] хинуклидинилбензилата контролировалась методом ТСХ на пластинках Силуфол UV 254, используя смесь метанол:хлороформ (9:1) в качестве элюента. Количество связанного с солюбилизованным

ным рецептором радиоактивного лиганда определялось отделением белковой фракции от избытка лиганда методом гель-фильтрации на колонках Сефадекс Г-50, как описано в работе³.

Кинетика связывания L - [³H]-хиноклидинилбензилата с солблизированным рецептором измерялась методом отбора проб. Все опыты проводились в 0.05 М К-фосфатном буфере (рН = 7.4) при температуре 25°C. В заданные моменты времени к пробам добавляли большой избыток нерадиоактивного хиноклидинилбензилата до 10 мкМ концентрации. Препарат нерадиоактивного антагониста синтезирован в Институте элементоорганической химии АН СССР, Москва и любезно предоставлен проф. Н.Н. Годовиковым и Н.А. Кардановым для проведения описанных опытов.

Добавление избытка хиноклидинилбензилата к реакционной смеси привело к сильному уменьшению удельной радиоактивности лиганда в реакционной смеси, что позволяло остановить процессы включения радиоактивности в белковую фракцию. Вытеснением радиолиганда добавленным в реакционную смесь избытком хиноклидинилбензилата во время проведения анализа можно пренебречь в связи с медленной скоростью диссоциации этого рецептор-лигандного комплекса³.

Кинетические опыты проводились в псевдомомолекулярных условиях при избытке радиолиганда, когда скорость реакции описывается уравнением кинетики первого порядка⁵:

$$V_t = V_{нс} + V_{\infty}(1 - e^{-k_{набл} t}), \quad (I)$$

где V_t — концентрация связанного с белковой фракцией радиолиганда в момент времени t , V_{∞} — общая концентрация рецепторных участков и $V_{нс}$ — неспецифическое связывание лиганда. Неспецифическое связывание было определено также из отдельных опытов в присутствии избытка нерадиоактивного лиганда — хиноклидинилбензилата (10 мкМ) или атропина (100 мкМ). Показано, что уровень неспецифического связывания достигается до отбора первой пробы и не меняется во времени.

Определение значений V_t по результатам гель-фильтрации проб по описанной методике³ и обработка кинетических

данных по уравнению (I) проводились методом нелинейных наименьших квадратов на ЭВМ Норд-100 (Норвегия) и "Commodore Plus 4" (Канада).

Результаты и обсуждение

Добавление L - [^3H] хинуклидинилбензилата к препарату солбилизованного мускаринового рецептора приводит к экспоненциальному увеличению во времени связанной с белком радиоактивности, что отражает изменение концентрации рецептор-лигандного комплекса (рис. I). Получаемые при этом зависи-

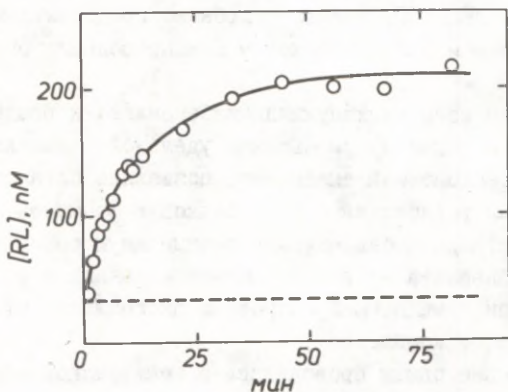


Рис. I. Кинетика связывания L - [^3H] хинуклидинилбензилата с солбилизованным мускариновым рецептором мозга крыс (0.05 М К-фосфатный буфер, 0,3% дигитонина, pH 7.4, 25°C), концентрация рецептора 170 пМ, концентрация лиганда 6.7 нМ. Пунктирная линия -- уровень неспецифического связывания.

мости V_t от t хорошо описываются уравнением (I), что допускает расчет параметров $k_{\text{набл}}$, V_{∞} и $V_{\text{нс}}$. Величина $V_{\text{нс}}$ характеризует неспецифическое связывание радиолиганда с компонентами высокомолекулярной фракции, элюируемой с колонки Сефадекс Г-50 вместе с солбилизованным рецептором. Кроме связывания радиолиганда с белками также возможно его включение в состав мицелл из детергента и компонентов липидных мембран. Обнаружено, что уровень неспецифического

связывания зависит от концентрации радиоактивного лиганда в пробе.

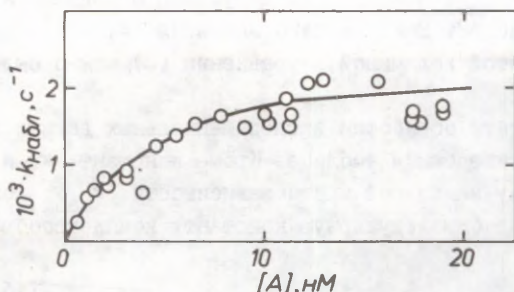
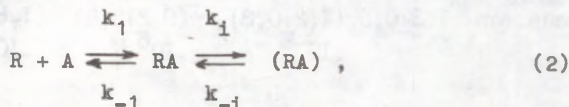


Рис. 2. Зависимость $k_{\text{набл.}}$ от концентрации L - [^3H] хиноклидинилбензилата для солбидилизованного мускаринового рецептора мозга крыс.

Зависимость констант скорости $k_{\text{набл.}}$ от концентрации L - [^3H] хиноклидинилбензилата в реакционной среде описывается равнобочной гиперболической функцией (рис. 2). Такой зависимости соответствует двухстадийная схема связывания лиганда с рецептором⁵:



где первая стадия соответствует быстрому образованию рецептор-лигандного комплекса, а вторая описывает конформационную изомеризацию образовавшегося комплекса.

В условиях, когда экспериментальному определению поддается только медленно диссоциирующий комплекс (RA) наблюдаемая константа скорости комплексообразования зависит от концентрации антагониста по следующему уравнению⁶:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{k_i [A]}{K_A + [A]} + k_{-i}, \quad (3)$$

где $K_A = \frac{k_{-1}}{k_1}$.

Малая скорость диссоциации комплекса (RA) по сравнению со скоростью комплексообразования в изученных экспериментальных условиях ($k_{\text{набл.}} \gg k_{-1}$) не допускала определения k_{-1} по данным на рис. 2. Ввиду малого значения $k_{-1} = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ этой величиной в уравнении (3) можно было пренебречь.

Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (3) приведены в таблице. Кроме констант k_{-1} и K_A можно по наклону начальной части зависимости $k_{\text{набл.}}$ от $[A]$ оценить также бимолекулярную константу комплексообразования k_{II} .

Таблица

Кинетические параметры взаимодействия L - [³H]-хиноклидинилбензилата с мускариновым холинорецептором.

| Препарат рецептора | $K_A, \text{нМ}$ | $k_1, \text{с}^{-1}$ | $k_{II}, \text{с}^{-1}\text{М}^{-1}$ | $k_x, \text{с}^{-1}$ | $K_x, \text{нМ}$ |
|-------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------|
| Сольбили- зированный рецептор | $3,8 \pm 0,8$ | $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ | $(4,7 \pm 1,0) \cdot 10^5$ | - | - |
| Мембранный рецептор | $1,3 \pm 0,5$ | $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ | $(9,2 \pm 5,8) \cdot 10^6$ * | $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ | $4,4 \pm 0,8$ |

* рассчитана из соотношений констант k_1 и K_A .

Содержание этой величины дается соотношением:

$$k_{II} = \frac{k_1}{K_A} \quad (4)$$

Как видно из таблицы, бимолекулярная константа скорости k_{II} согласуется с величиной, вычисляемой из отношения экспериментально определяемых констант k_1 и K_A .

Сопоставление данных настоящей работы с ранее опубликованными результатами кинетического анализа связывания L - [³H] хиноклидинилбензилата с мембранным мускариновым рецептором мозга крыс выявляет существенные различия в поведе-

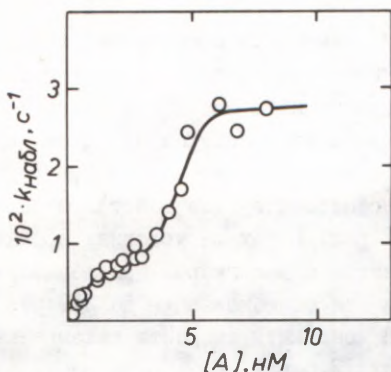
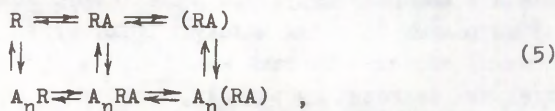


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{набл}}$ от концентрации L-[³H]хинуклидинилбензилата для мембранного мускаринового рецептора мозга крыс, по данным работы^I.

нии этих систем. На рис. 3 показана, по данным работы^I, зависимость $k_{\text{набл}}$ от [A] для взаимодействия L-[³H]хинуклидинилбензилата с мембранным рецептором. Из этих данных четко виден кооперативный характер регуляции скорости этого процесса. При этом, в зависимости $k_{\text{набл}}$ от [A], наблюдаются две точки перегиба. Обработка этих данных в рамках реакционной схемы, полученной по аналогии с моделью Хилла для описания кооперативных эффектов в биологических системах, свидетельствует о примечательно высокой степени кооперативности системы, характеризуемой коэффициентом Хилла $n = 6-7$ ^I. Содержание последней величины конкретизируется в рамках реакционной схемы⁷:



учитывающей возможность связывания дополнительных молекул антагониста с рецептором в центрах, неспособных участвовать в конформационной изомеризации, но регулирующих кооперативным путем скорость образования (RA) в результате этого про-

цесса.

Кроме качественных изменений в механизме взаимодействия $L - [^3H]$ хинуклидинилбензилата с мускариновым рецептором при его выделении из мембранного окружения наблюдается также значительное уменьшение скорости конформационной изомеризации комплекса RA в медленно диссоциирующую форму (RA). Как видно из таблицы, соответствующие константы скорости k_1 различаются на 5,2 раз. В тех же условиях эффективность взаимодействия антагониста с рецептором при образовании комплекса K_A уменьшается при сольбилизации до 2,9 раз. Изменение бимолекулярной константы скорости связывания составляет в этих условиях 19,6 раз.

Полученные результаты показывают, что нарушение мембранного окружения рецептора приводит к значительному изменению кинетических параметров, которые характеризуют процесс, связанные с конформационными перестройками рецепторного белка. Также меняются связывающие свойства активного центра рецептора. В последнем случае, однако, важно учесть принципиальную возможность, что связыванию лиганда мешают молекулы детергента, покрывающие гидрофобные участки сольбилизованного рецепторного белка.

Таким образом, липидное окружение мускаринового рецептора в мембранах мозговой ткани играет значительную роль при обеспечении кооперативного взаимодействия отдельных лиганд-связывающих центров рецептора. При этом нарушение кооперативных связей может быть последствием значительных конформационных перестроек рецепторного белка в процессе его выделении из мембраны, либо результатом разрушения агрегированной в мембране структуры рецепторного комплекса, состоящей из разных белковых молекул. В последнем случае на кооперативные свойства системы может влиять простое разделение отдельных белковых субъединиц, входящих в состав рецепторного комплекса нативной мембраны. Выбор между этими альтернативными возможностями требует более детального анализа роли динамики липидного окружения мембранного рецептора в корреляции со связывающими свойствами его активного центра.

Литература

1. Р.Г. Силлард, Я.Л. Ярв, Т. Бартфай. Биол. мембраны, 2, 426 (1985).
2. J. Järv, in: "Molecular Basis of Neural Function", Prague, 1986, p. 78.
3. А.А. Ринкен, Д.Л. Дангел, Я.Л. Ярв. Биол. мембраны, I, 341 (1984).
4. Д.Л. Дангел, А.А. Ринкен, Л.Я. Тяхепыльд, Я.Л. Ярв. Нейрохимия, I, 343 (1982).
5. J. Järv, B. Hedlund, T. Bartfai, J. Biol. Chem., 254, 5595 (1979).
6. S. Strickland, G. Palmer, V. Massey, J. Biol. Chem., 250, 4048 (1975).
7. Р.Г. Силлард, Д.Л. Дангел, Л.Я. Тяхепыльд, Я.Л. Ярв. — В кн.: "Молекулярные механизмы регуляции метаболических процессов". Тезисы докладов. Минск, 1986, стр. 8—10.

УДК 681.3.06 + 541.124 - 13 + 541.127 + 541.515

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕ-
ТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

8. Программа для автоматической вычислительной оценки констант скорости газофазного гомолиза и энтальпий образования ковалентных соединений.

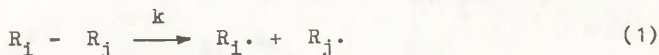
В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб

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

Поступило 19 декабря 1986 г.

Составлена программа для вычислительной оценки свободных энергий активации и констант скорости газофазного гомолиза в зависимости от строения радикалов-заместителей и температуры. Программа позволяет осуществлять также вычисление энтальпий образования при 0°K ковалентно построенных соединений.

В предыдущих сообщениях^{I--7} этой серии работ изучена возможность построения и параметризации, на базе формально-корреляционного подхода, достаточно общей вычислительной схемы для констант скорости газофазного гомолиза согласно схеме:



Для данного типа реакций установлен перечень эффектов заместителей и дана их количественная характеристика. Обсуждалась также схема для вычислительной оценки энтальпий образования ковалентно построенных соединений в газовой фазе при 0 K².

Полученные результаты можно рассматривать как основу

комбинированного алгоритма для вычисления энтальпий образования и констант скорости газофазного гомолиза с учетом различных эффектов строения и температуры. В целях автоматизации вычислительных и, в первую очередь, логических и поисковых операций, целесообразно реализовать вышеуказанный алгоритм в виде программы для ЭВМ. Такая программа нами составлена на языке ФОРТРАН для ЭВМ "Норд-100". Основой ее работы служат массивы параметров для радикалов-заместителей R согласно списку, приведенному в табл. I. При этом для замещенных групп R- типа $X_1X_2X_3C-$, $XO-$, $XN=N-$ и $XNg-$ предусмотрен учет эффектов заместителей.

I. Принципиальная схема алгоритма.

Результаты работ¹⁻⁷ показывают, что вычислительную схему целесообразно реализовать в двух основных вариантах. Первый из них формально соответствует изоэнтропийному случаю с универсальным значением (A_0) предэкспоненциального множителя (постоянство значения энтропии активации³⁻⁶). Во втором варианте учтена вариация энтропии активации⁷.

Очевидно, что в широком интервале температур и для сочетаний таких радикалов, для которых имеется достаточно большое число независимых данных, вторая схема (учет вариации энтропии) должна обладать некоторыми преимуществами. Последние вытекают из статистически обоснованного моделирования зависимости $\lg A$ от природы радикалов R_1 и R_j , а также от температуры, в результате включения члена $\lg T$. Однако для большинства радикалов пока отсутствуют надежные значения энтропии (ΔS_R^\ddagger) и сопряженной с последней энтальпии активации (ΔH_R^\ddagger). В таких случаях более надежных результатов следует ожидать в рамках изоэнтропийного приближения.

Вычисления для оценки констант скорости газофазного гомолиза, согласно схеме (I), могут быть реализованы в соответствии с нижеследующими конкретными расчетными схемами.

I.I. Задаются группы R_1 и R_j и энтальпия образования $\Delta H_{OR_1R_j}^0 (DH12)^*$ соединения R_1-R_j при 0 К.

* В скобках приводятся соответствующие идентификаторы, используемые в тексте программы.

Вычисление энергии (энтальпии) активации E (ЕАКТ) осуществляется по формуле:

$$E = \Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger + \Delta H_{OR_1R_j}^0 \quad (2)$$

При этом в качестве величин ΔH_R^\ddagger могут быть использованы либо величины из табл. I, либо значения, вычисленные с учетом влияния эффектов заместителей, если для данного типа замещенных радикалов параметризовано соответствующее уравнение.

I.2. Заданы группы R_1 и R_j , но значение энтальпии образования $\Delta H_{OR_1R_j}^0$ не вводится (заменяется фиктивной величиной). Вычисления осуществляются по формуле:

$$E = \Delta \Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta \Delta H_{R_j}^\ddagger - I_{1j} \quad (3)$$

где $\Delta \Delta H_R^\ddagger = \Delta H_R^\ddagger - \Delta H_{OR-}^0$, то есть разности между энтальпией образования свободного радикала и аддитивным инкрементом соответствующего заместителя, а величина I_{1j} представляет энергию внутримолекулярного взаимодействия заместителей R_1 и R_j с учетом ψ - и индукционной составляющих:

$$I_{1j} = \psi_{R_1} \psi_{R_j} + \alpha^\pi \sigma_{R_1}^\pi \sigma_{R_j}^\pi \quad (4)$$

где ψ_R — константы заместителей, отражающие их способность к ψ -взаимодействию (масштабная постоянная приравнена к 4,184 кДж/моль (1 ккал/моль)), σ_R^π — индукционные константы заместителей, α^π — масштабная постоянная для индукционного взаимодействия. В качестве радикалов R_1 и R_j опять могут быть заданы либо представленные в табл. I, либо замещенные радикалы типа $X_1X_2X_3C^\cdot$, $XO\cdot$, $XHg\cdot$ или $XN=N^\cdot$.

I.3. Кроме вычисления E , согласно формулам (2) или (3), осуществляется также вычисление энтропии активации ΔS^\ddagger по аддитивной формуле⁷:

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_{R_1}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger \quad (5)$$

Для замещенных метилов $X_1X_2X_3C^\bullet$ величины $\Delta S_{X_1X_2X_3C^\bullet}^\ddagger$ могут быть вычислены по формуле:

$$\Delta S_{X_1X_2X_3C^\bullet}^\ddagger = \Delta S_{CH_3}^\ddagger + pY \quad (6)$$

где Y — параметр⁷, а p — число взаимодействий между заместителями X .

1.4. Параметры, характеризующие свободные радикалы R^\bullet и соответствующие им заместители R^- , приведены в табл. I. Для замещенных радикалов типа $X_1X_2X_3C^\bullet$, XO^\bullet , $XN=N$ и XHg^\bullet параметры заместителей R^- выступают в качестве параметров для заместителей X^- . При помощи операторов DATA заданы численные значения следующих величин (см. табл. I):

$\varphi_R(FI)$ — φ -константы заместителей R^-

$\sigma_R^\ddagger(SIGMA)$ — индукционные константы заместителей R^-

$\Delta H_R(DHRAD)$ — энтальпии образования свободных радикалов R^\bullet , в рамках схемы с универсальным значением $\lg A_0 = 14,64$

(ERDHR) — их погрешности

$\Delta H_R(DHSR)$ — энтальпии образования свободных радикалов в рамках схемы с аддитивной энтропией активации

$\Delta\Delta H_R(DDHRD) = \Delta H_R - \Delta H_{RH}$

(ERDDH) — их погрешности

$\Delta H_{RH}(DHSBT)$ — аддитивные инкременты групп R^- в энтальпии образования при 0 К

$N_\psi(ANPSI)$ — резонансные постоянные заместителей R^- для учета их резонансного взаимодействия со свободно-радикальным центром

$\Delta S_R^\ddagger(DDSR)$ — аддитивные инкременты энтропии активации для радикалов R^\bullet

1.5. Для замещенных метильных радикалов ($X_1X_2X_3C^\bullet$), замещенных алкокси-радикалов (XO^\bullet), алкилзамещенных ртутных радикалов (XHg^\bullet) и для реакций распада перекисей

(X_1O-OX_2) и азосоединений ($X_1-N=NX_2$) возможен учет эффектов заместителей в рамках использования следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \Delta H_{X_1X_2X_3C}^\ddagger &= \Delta H_{CH_3}^\ddagger + \sum_i \Delta H_{X_i-} + \psi_C \cdot \sum_i \psi_{X_i} + \\ &+ \alpha^{zC} \cdot \sum_i \sigma_{X_i}^\ddagger + \alpha^{zC} \cdot \sum_i \sum_{j < i} \sigma_{X_i}^\ddagger \sigma_{X_j}^\ddagger + \psi_{=N=} + \psi_{CN^N} + \\ &+ \psi_{NO_2^N} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta \Delta H_{X_1X_2X_3C}^\ddagger &= \Delta \Delta H_{CH_3}^\ddagger + (\psi_C - \psi_{CH_3}) \sum_i \psi_{X_i} + \\ &+ 0,2 \sum_i \sum_{j < i} \psi_{X_i} \psi_{X_j} - 0,02 \psi_{X_1} \psi_{X_2} \psi_{X_3} + \alpha^{zC} \cdot \sum_i \sigma_{X_i}^\ddagger + \psi_{=N=} + \\ &+ \psi_{CN^N} + \psi_{NO_2^N} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Delta H_{XO}^\ddagger = \Delta H_{X-} + \Delta H_{O}^\ddagger + \psi_O \cdot \psi_X + \alpha^{zO} \cdot \sigma_X^\ddagger + \psi_N \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta \Delta H_{XO}^\ddagger &= \Delta H_{O}^\ddagger - \Delta H_{O-} + (\psi_O - \psi_O) \psi_X + \alpha^{zO} (\sigma_{O}^\ddagger - \sigma_{O}^\ddagger) \sigma_X^\ddagger + \\ &+ \psi_N \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} E_{X_1O-OX_2} &= 2 \Delta H_{O}^\ddagger - \Delta H_{-OO-} + (\psi_O - \psi_{OO}) (\psi_{X_1} + \psi_{X_2}) + \\ &+ \alpha^{zO} (\sigma_{O}^\ddagger - \sigma_{OO}^\ddagger) (\sigma_{X_1}^\ddagger + \sigma_{X_2}^\ddagger) + \alpha^{zOO} \sigma_{X_1}^\ddagger \sigma_{X_2}^\ddagger + \psi (N_{X_1} + N_{X_2}) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Delta H_{XHg}^\ddagger = \Delta H_{X-} + \Delta H_{Hg}^\ddagger + \psi_{Hg} \cdot \psi_X \quad (12)$$

$$\Delta \Delta H_{XHg}^\ddagger = \Delta H_{Hg}^\ddagger - \Delta H_{-Hg-} + (\psi_{Hg} - \psi_{Hg}) \psi_X \quad (13)$$

$$\begin{aligned} E_{X_1-N=NX_2} &= \Delta \Delta H_{X_1}^\ddagger + \Delta \Delta H_{N=N}^\ddagger + \psi_{N=N} \cdot \psi_{X_2} - \psi_{N=N} (\psi_{X_1} + \psi_{X_2}) + \\ &+ \alpha^{zN} \sigma_{N=N}^\ddagger \cdot \sigma_{X_2}^\ddagger - \alpha^{zN} \sigma_{N=N}^\ddagger (\sigma_{X_1}^\ddagger + \sigma_{X_2}^\ddagger) - \alpha^{zN} \sigma_{N=N}^\ddagger \sigma_{X_1}^\ddagger \sigma_{X_2}^\ddagger \end{aligned} \quad (14)$$

Параметризация уравнений (7) и (8) реализована как в приближении постоянного среднего эффективного значения предэкспоненциального множителя⁶, так и с учетом вариации энтропии активации⁷. Остальные уравнения (9)–(14) пока параметризованы только в рамках изоэнтропийной модели и результаты их параметризации будут опубликованы особо.

1.6. В случае изоэнтропийного приближения ($\lg A_0 = 14,64^3$), логарифм константы скорости (LGK) вычисляется по формуле:

$$LGK = 14,64 - 1000E/(4,576T), \quad (15)$$

где E — вычисленная по уравнениям (2) или (3) энергия активации в ккал/моль, $4,576 = 2,3R$ (R — универсальная газовая постоянная), T — температура в К.

В рамках схемы с аддитивной энтропией активации логарифмы констант скорости вычисляются по формуле:

$$LGK = 10,319 + \lg T + (\Delta S^\ddagger - 1000E/T)/4,576 \quad (16)$$

где $10,319 = \lg(k/h)$ (логарифм отношения постоянной Больцмана к постоянной Планка), ΔS^\ddagger — энтропия активации согласно уравнению (5) в энтр. ед.

2. Порядок подготовки исходных данных.

Вышеописанный алгоритм реализован в программе на языке ФОРТРАН для ЭВМ "Норд-100" и ввод исходных данных предусмотрен с видеотерминала в диалоговом режиме. Однако настоящий вариант программы может быть переведен без особого труда на ЭВМ других типов, снабженных трансляторами ФОРТРАН-а.

Порядковые номера свободных радикалов R^\cdot и соответствующих им заместителей R — приведены в табл. I. В едином заказе предусмотрено решение до десяти отдельных задач. В нижеследующей очередности подлежат вводу следующие исходные данные.

2.1. Общее число задач $N \leq 10$.

2.2. Для каждой задачи вводятся пять чисел:

$$NVAR, I1, I2, T, DH12,$$

где $NVAR$ — константа выбора варианта вычислений, для которого допустимы три значения: 0, 1 и 2; $I1$ и $I2$ — порядковые номера радикалов R_1 и R_j из табл. I.; T — температура в К, $DH12$ — энтальпия образования соединения $R_1 - R_j$ при 0 К.

В зависимости от значения $NVAR$, реализуется один из следующих вариантов работы программы:

$NVAR = 0$ — обе группы R_1 и R_j полностью определены их порядковыми номерами $I1$ и $I2$ и расчет эффектов за-

местителей не нужен.

$NVAR = 1$ — группа R_1 с порядковым номером I_1 принадлежит к одному из типов с переменным(и) заместителем(ями) и для нее необходимо осуществить вычисление эффектов заместителей,

$NVAR = 2$ — это же относится к группе R_j с порядковым номером I_2 .

Если $DN_{12} < 999$, то эта величина интерпретируется программой как значение $\Delta H_{OR_1R_j}^{\circ}$ в ккал/моль и расчет E ведется согласно уравнению (2). В случае $DN_{12} > 999$. (удобнее всего ввести значение 1000) считается, что значение $\Delta H_{OR_1R_j}^{\circ}$ не задано и вычисления ведутся согласно уравнению (3).

2.3. Если $NVAR > 0$, для данной задачи необходимо ввести дополнительные данные о конкретном строении группы R_1 или обеих групп R_1 и R_j . Для этого порядковые номера I_1 и I_2 должны иметь одно из следующих значений:

- 2 — в случае замещенных метилов типа $X_1X_2X_3C-$
- 66 — в случае групп типа $XO-$
- 85 — в случае групп типа $XN=N-$
- 104 — в случае групп типа $XHg-$

Если I_1 или I_2 имеют значение 104, в качестве заместителя могут выступать только насыщенные алкильные группы (углеводородные заместители).

В целях конкретизации строения группы R следует ввести следующие дополнительные исходные данные:

NN

$KO(J)$, $KB(J)$, $ISBJ(J)$, $J = 2, \dots, NN$

где

- NN — общее число неэквивалентных фрагментов и заместителей, с учетом также первого атома,
- J — порядковый номер нового, неэквивалентного предыдущему, с точки зрения положения в молекуле и порядкового номера из табл. I, фрагмента, или заместителя (порядковый номер очередного типа эквивалентности),

- КО(J) — общий порядковый номер в составе группы того фрагмента с меньшим значением этого номера, с которым связан данный фрагмент или заместитель,
 КЕ(J) — число фрагментов или заместителей, полностью эквивалентных заданному (включая также заданный),
 ISBJ(J) — порядковый номер заместителя в табл. I.

Для первого атома группы $J = 1$ и данные для него не вводятся. Если I_1 или $I_2 = 85$, в качестве эффективного первого атома следует рассматривать фрагмент $N=N-$. Если $NVAR = 1$, вводится одна таблица таких данных, при $NVAR = 2$ — две, для групп R_1 и R_2 , соответственно.

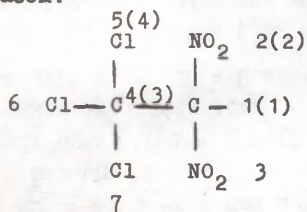
В качестве замещенных, в свою очередь, фрагментов могут выступать лишь атомы углерода — $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}$ — ($ISBJ=2$) и указанные выше четыре центра, рассматриваемые в качестве первого атома.

Порядковые номера K фрагментов или заместителей присваиваются, начиная с первого атома группы ($K = 1$) и далее в последовательности топологической удаленности от этого атома, начиная с тех, которые связаны с ним непосредственно. Эквивалентные друг другу фрагменты или заместители следует нумеровать подряд.

Порядковые номера J типов эквивалентности фрагментов или заместителей присваиваются в последовательности возрастания значений K , пропуская при этом эквивалентные предыдущему фрагменты или заместители. Атомы водорода можно не указывать.

Примеры:

1) Развертка строения группы $R = CCl_3C(NO_2)_2$ — по фрагментам и заместителям может быть представлена следующим образом:



Указаны значения порядковых номеров фрагментов или заместителей К и в скобках порядковые номера типов эквивалентности J. Для фрагментов или заместителей, эквивалентных предыдущему, значения J не проставлены.

Дополнительная таблица исходных данных, уточняющих строение рассматриваемой группы, выглядит следующим образом (при $I_1(I_2) = 2$):

| | | | |
|--------|----|------|-------|
| NN = 4 | | | |
| KO | KE | ISBJ | |
| 1 | 2 | 80 | J = 2 |
| 1 | 1 | 2 | J = 3 |
| 4 | 3 | 52 | J = 4 |

2) Для группы $R = CH_3(C_2H_5)_2CCH(C_6H_5)N=N-$ (I_1 или $I_2 = 85$) дополнительная таблица исходных данных выглядит следующим образом:

| | | |
|---|---|----|
| 6 | | |
| 1 | I | 2 |
| 2 | I | 26 |
| 2 | I | 2 |
| 4 | 2 | 3 |
| 4 | I | 2 |

3) Для группы $R = ClCH_2CH_2O-$ (I_1 или $I_2 = 66$):

| | | | | | | |
|---|---|---|------|---|---|----|
| 3 | | | либо | 4 | | |
| 1 | I | 2 | | 1 | I | 2 |
| 2 | I | 8 | | 2 | I | 2 |
| | | | | 3 | I | 52 |

2.4. Приведем пример полного комплекта исходных данных для вычисления констант скорости гомолиза соединений $(NO_2)_3C-NO_2$ и $NCCH_2-OSCH(CH_3)_2$ по отмеченным связям. Для первого соединения можно ввести известное значение эн-тальпии образования $\Delta H_{OC}^0(NO_2)_4 = 24,4$ ккал/моль (ссылку см. в²). Для второго соединения имеется в принципе возможность задать группу $R_j = (CH_3)_2CHO-$ либо непосредственно, поскольку она присутствует в табл. I ($I_2 = 61$), либо рассматривать ее как частный случай $HO-$ ($I_2 = 66$). Однако, как видно из табл. I, вычисления для варианта с $I_2 = 61$ невозможны из-за отсутствия необходимых параметров. Группы

$(NO_2)_3C^-$ и $NCCH_2^-$ могут рассматриваться только как частные случаи замещенного метила, поскольку они не представлены в табл. I. Величина $\Delta H_{ONCCH_2OCH(CH_3)_2}^{\circ}$ неизвестна.

Таким образом, заказ из четырех задач для вышеуказанных двух соединений выглядит следующим образом:

| | | 4 (число задач) | | | |
|----|---|-----------------|----|-----|-------|
| 1) | 1 | 2 | 80 | 450 | 24.4 |
| | 2 | | | | |
| 2) | 1 | 3 | 80 | | |
| | 1 | 2 | 80 | 450 | 1000. |
| 3) | 1 | 3 | 80 | | |
| | 1 | 2 | 61 | 900 | 1000. |
| 4) | 1 | 1 | 30 | | |
| | 2 | 2 | 66 | 900 | 1000. |
| | 2 | | | | |
| | 1 | 1 | 30 | | |
| | 3 | | | | |
| | 1 | 1 | 2 | | |
| | 2 | 2 | 2 | | |

3. Вывод результатов.

Протокол результатов выдается параллельно на экран видеотерминала и в отдельный файл, имя которого вводится во время диалога*. В случае замещенных метилов в качестве R_1 (и R_j) при вариации энтропии активации осуществляется параллельный расчет для двух вариантов параметризации, основанных на разных значениях индукционного трансмиссионного коэффициента $z_C^{\#}$ для атома углерода в свободно-радикальном центре, равных 0,36 и 0,39, соответственно, и других разных значениях остальных параметров⁷.

Если значение энтальпии образования исходного соединения не задано ($\Delta H_{12} > 999.$), то при возможности вычисляется

* Этот файл может быть также выведен на ПУ.

также эта величина. Результаты выдаются следующим образом:

Задача № (номер задачи)

Затем следует таблица исходных данных, значение энтальпии образования исходного соединения и энергии взаимодействия согласно ур. (4) (если $DH_{12} > 999.$), энергия активации и логарифм константы скорости $\lg k$ в изоэнтропийном приближении, один или два варианта результатов в приближении независимой аддитивной энтропии, которые включают после DH_{12} и $I_{i,j}$ (если $DH_{12} > 999.$), печать энтропии и энергии активации, а также логарифма константы скорости при заданной температуре. В конце дано среднее значение двух или трех величин $\lg k$.

Если вычисления невозможны, то выводится соответствующее сообщение и осуществляется переход к решению следующей задачи. Протокол решения вышеприведенных четырех задач приведен в табл. 2.

4. К вопросу о прогнозоспособности программы и точности вычисляемых оценок $\lg k$ и ΔH_O° .

Практическая прогнозоспособность реализованной в программе вычислительной схемы определяется числом конкретных заместителей-радикалов, для которых известны значения минимально необходимого числа параметров (γ_R° , σ_R^π , ΔH_{RH} , ΔH_R^\ddagger или $\Delta \Delta H_R^\ddagger$). Всего в табл. I представлено 79 заместителей-радикалов. Однако для части из них может быть вычислено лишь значение $\lg k$ для задаваемой комбинации R_i-R_j при условии, что известно значение $\Delta H_{OR_iR_j}^\circ$. Для 40 радикалов-заместителей известны значения параметров, необходимых для вычисления последней величины. Число соответствующих попарных комбинаций равно 820.

Учет эффектов вторичного замещения ($X_1X_2X_3C-$, $XO-$, $XN=N-$ и $XNg-$) приводит к значительному росту прогнозоспособности. Так, например, общее число различных замещенных метила типа $X_1X_2X_3C-$ равно n^3 , где n — учитываемое число различных X . С учетом всевозможных попарных комбинаций таких замещенных метила при $n = 40$ для прогнозоспособности получается величина порядка 10^9 .

В то же время число различных структурных типов, охватываемых на достигнутом уровне параметризации, достаточно ограничено. Кроме водорода и насыщенных алкильных заместителей, достаточное число параметров известно еще для следующих "элементарных" групп: винил и 1-метилвинил, аллил и его β -метил, 1,1-диметил и 2-метилпроизводные, пропаргил, фенил, бензил, трифенилметил, CN, COOH, атомы галогенов, OH, OCH₃, ONO₂, NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂, NO, NO₂, SH и SCH₃ (см. табл. I).

Надежность прогнозируемых значений констант скорости газофазного гомолиза и энтальпий образования ковалентных соединений определяется точностью соответствующих параметризаций, приведенных в работах¹⁻⁷. Если сопоставить вычисляемые данной программой константы скорости газофазного гомолиза с экспериментальными данными, т.е. с рассчитанными на основе аррениусовских параметров, сведенных в сообщении⁴, то их близость определяется отклонениями рассматриваемых строк от гиперповерхности соответствующих регрессий. Кроме того, можно использовать новые экспериментальные данные⁸, не использованные для настоящей версии программы.

Банк параметров, используемых программой, отражает результаты статистической обработки экспериментальных данных как по газофазному гомолизу, так и по энтальпиям образования ковалентных соединений. Как те, так и другие могут быть в ряде случаев сопряжены со значительными погрешностями. Это выражается в разбросе параллельных данных для одних и тех же соединений. О погрешностях величин $\lg k_{\text{эксп}}$ для газофазного гомолиза и $\Delta H_{\text{экс}}^{\circ}$ можно судить также по примерам в табл. 3, где сопоставляются вычисленные значения $\lg k$ и $\Delta H_{\text{ОР},R_j}^{\circ}$ с экспериментальными величинами для 14 разных соединений.

Для разных вариантов статистической обработки кинетических данных по газофазному гомолизу, отраженных в работах³⁻⁷, в качестве среднего значения стандартного отклонения можно принять величину в 1,5 ккал/моль. В логарифмической шкале констант скоростей газофазного гомолиза это соответствует величинам 0,33 и 0,66 при температуре 1000 и 500 К, соответственно. В целях определения общей точности значений

$\lg k_{\text{выч}}$ для изоэнтропийной модели ($\lg A_0 = 14,64$) была осуществлена линейная регрессия в координатах $\lg k_{\text{выч}}$ и $\lg k_{\text{эксп}}$ для трех температур ($T_{\text{мин}}$, $T_{\text{макс}}$ и $T_{\text{ср}}$) каждой пары экспериментальных значений $\lg A$ и E . В случае использования экспериментальных энтальпий образования исходных соединений для выборки из 750 строк, относящихся к 91 реакции, стандартное отклонение $s = 0,84$ при свободном члене $0,05 \pm 0,02$, наклоне $0,99 \pm 0,01$ и коэффициенте корреляции $0,9723$. После исключения значимо отклоняющихся строк по критерию Стьюдента на доверительном уровне $0,95$, s уменьшилось до $0,58$ для 698 строк и 88 реакций (свободный член $0,04 \pm 0,01$, наклон $0,99 \pm 0,01$ и коэффициент корреляции $0,9867$). Эти данные характеризуют общую точность прогноза, достигаемую на основе существующей параметризации в режиме $NVAR = 0$ для изоэнтропийной модели и используя известные экспериментальные значения энтальпий образования $\Delta H_{\text{OR}, R_i}^{\circ}$ исходных соединений. При вычислительной оценке также величин $\Delta H_{\text{OR}, R_i}^{\circ}$ ($DN12 > 999$), а также принимая $NVAR > 0$ для замещенных метилов, общая точность прогноза существенно не изменяется.

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений в табл. 3 проведено при разных возможных вариантах представления структуры исходных соединений (значения $NVAR$ 0, 1 или 2), а также использования в качестве величин $\Delta H_{\text{OR}, R_i}^{\circ}$ либо соответствующих экспериментальных, либо вычисленных величин. В качестве результата выдаются два или три разных варианта для значений $\lg k_{\text{выч}}$ и $\Delta H_{\text{выч}}^{\circ}$. Их можно рассматривать

как независимые экспертные оценки. В качестве прогноза можно принять также соответствующее усредненное значение.

Для первых трех соединений (2,3-диметилбутан, 1-бутен и нитрометан) из табл. 3, величины $\Delta H_{\text{выч}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{0эксп}}^{\circ}$ различаются незначительно (до $0,4$ ккал/моль). Независимые прогнозы значений $\lg k_{\text{выч}}$ также близки друг к другу. Значения $\lg k_{\text{выч}}$ для $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ близки к величине $-9,32$, вычисленной из экспериментальных значений аррениусовских параметров, использованных при параметризации данной версии программы. Оценки $\Delta H_{\text{выч}}^{\circ}$ для $\text{CH}_3\text{O}-\text{OH}_3$ отличаются от экспериментального значения уже более значительно и в резуль-

тате не согласуются также значений $\lg k_{\text{выч}}$ и $\lg k_{\text{эксп}}$.

Использование известного экспериментального значения ΔH_0° приводит к хорошему согласию этих величин, что верно также и в случае гомолиза тетранитрометана.

Сопоставление расчетных и экспериментальных величин для $\text{CCl}_3\text{-Br}$ и $\text{CF}_3\text{-CF}_3$ показывает, что введение известных экспериментальных значений теплот образования исходных соединений приводит к ухудшению согласия между расчетными и экспериментальными значениями $\lg k$. Противоречивость приводимых в литературе экспериментальных значений для $\Delta H_{\text{OC}_2\text{F}_6}^\circ$ свидетельствует о ненадежности экспериментальных оценок ΔH_0° для этих соединений. Можно еще добавить, что в ходе обработки кинетических данных по гомолизу, при оценке параметров для замещенных метилов, исходя из экспериментальных значений энтальпий образования исходных соединений (вариант II в табл. 3), строки, отражающие данные по гомолизу $\text{CF}_3\text{-CF}_3$, исключались как значимо отклоняющиеся.

Соединения с порядковыми номерами 7—12 в табл. 3 представляют разные полинитрозамещенные алканы. Для них также вычисленные и экспериментальные значения ΔH_0° значительно различаются (от 0,7 до 12,6 ккал/моль). Использование экспериментальных значений ΔH_0° для прогноза величин $\lg k$ гомолиза приводит к плохому согласию (кроме тетранитрометана) между вычисленными и экспериментальными значениями. Однако строки для соединений $\text{CF}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{-NO}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{-NO}_2$ (для них наблюдаются наибольшие различия между $\Delta H_0^\circ_{\text{выч}}$ и $\Delta H_0^\circ_{\text{эксп}}$) были исключены в ходе параметризации, соответствующей варианту II из табл. 3. Поэтому для этих соединений нет оснований ожидать хорошего согласия между величинами $\lg k_{\text{выч}}$ и $\lg k_{\text{эксп}}$. Неплохое совпадение вычисленных и экспериментальных значений $\lg k$ наблюдается при использовании вычислительных оценок величин $\Delta H_{\text{OR}_1\text{R}_2}^\circ$. Это дает основание сомневаться в надежности приведенных экспериментальных значений ΔH_0° для указанных полинитросоединений.

Последние три соединения в табл. 3 состоят из радикалов, представляющих замещенные XN=N- , XHg- и XO- . Парамет-

ризация вычислительной схемы для этих типов радикалов как в части величин $\lg k$, так и ΔH_0° основана на существенно более скудных данных. Поэтому можно считать согласие между вычисленными и экспериментальными значениями $\lg k$ и $\Delta H_{OR_i R_j}^\circ$ удовлетворительным. Значения $\Delta H_{\text{выч}}^\circ = 3,6$ и $3,2$ ккал/моль для $(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ находятся между альтернативными экспериментальными оценками $\Delta H_0^\circ = 2,9$ и $4,6$ ккал/моль. Однако лучшее согласие между величинами $\lg k_{\text{выч}}$ и $\lg k_{\text{эксп}}$ при условии принятия значения $\Delta H_0^\circ(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3 = 4,6$ ккал/моль, позволит считать последнюю оценку более достоверной. Аналогичное положение имеет место также при оценке величин для $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NHg})-\text{CN}(\text{CH}_3)_2$. При хорошем согласии между величинами ΔH_0° и $\Delta H_0^\circ_{\text{эксп}}$, прогноз величин $\lg k$ оставляет желать лучшего. Значения $\Delta H_0^\circ = -24,7$ ккал/моль и $\lg k_{\text{выч}} = -4,30$ (430 K) для $\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$ выходят за пределы приведенных экспериментальных значений ΔH_0° (-25,5 и -27,5 ккал/моль) и $\lg k_{\text{эксп}}$ (см. табл. 3). В то же время арифметическое среднее от имеющихся оценок $\lg k_{\text{эксп}}$ не слишком отличается от среднего значения $\lg k_{\text{выч}}$, рассчитанного исходя из параллельных значений $\Delta H_0^\circ_{\text{эксп}}$ для $\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$.

В заключение следует подчеркнуть, что текущую версию параметризации нельзя считать окончательной. Повышение прогнозоспособности и точности оцениваемых значений логарифмов констант скорости для газофазного гомолиза и энтальпий образования для ковалентных соединений возможно осуществить исходя из результатов соответствующей репараметризации, начатой в работе⁸. При этом привлекаются новые более точные данные как по кинетике газофазного гомолиза, так и по энтальпиям образования. Что же касается самой программы, описанной в настоящем сообщении, то она, разумеется, не зависит от конкретных значений параметров, отражал лишь структуру используемой вычислительной схемы. Возможное усовершенствование последней означает изменения в алгоритме, реализуемой в этой программе, требуя соответствующих изменений и в последней.

Таблица I

Параметры вычислительной схемы для свободных радикалов R. и соответствующих им заместителей R-

σ^{π} и φ — индукционные и φ -постоянные при взаимодействии данного заместителя R с "нормальным" (не галогеноподобным) заместителем.

σ'^{π} и φ' — те же постоянные при взаимодействии R с галогеноподобными заместителями

s — стандартные отклонения соответствующих величин

N_{ψ} — нормированное число π -электронных систем, способных к резонансу со свободно-радикальным центром в R., значения для CN и NO₂ соответствуют изоэнтропийной модели.

$\Delta H_{R.}$, $\Delta\Delta H_{R.}$, $\Delta H_{R.}^{\#}$ даны в ккал/моль, $\Delta S_{R.}^{\#}$ в энтр. ед.

Ненадежные значения параметров $\Delta H_{R.}^{\#}$ и $\Delta S_{R.}^{\#}$ отмечены звездочкой в графе "Примечание".

Величины $\Delta H_{R.}$ и $\Delta\Delta H_{R.}$ соответствуют изоэнтропийной модели, $\Delta S_{R.}^{\#}$ и $\Delta H_{R.}^{\#}$ для варианта с учетом вариации энтропии.

| №№ п/п | R | σ^{π} | σ'^{π} | φ | φ' | $\Delta H_{R.}$ | s | $\Delta H_{R.}^{\#}$ | $\Delta\Delta H_{R.}$ | s | $\Delta\Delta H_{R.}^{\#}$ | $\Delta S_{R.}^{\#}$ | s | $\Delta S_{R.}^{\#}$ | $\Delta H_{R.}^{\#}$ | s | $\Delta H_{R.}^{\#}$ | ΔH_{RH} | N_{ψ} | При- меча- ние |
|---|---|----------------|-----------------|-----------|------------|-----------------|------|----------------------|-----------------------|-----|----------------------------|----------------------|-----|----------------------|----------------------|----|----------------------|-----------------|------------|----------------------|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| 1. H | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 51,6 | 0,00 | 51,6 | 0,00 | 0 | - | 51,6 | - | 0,00 | 0 | | | | | |
| 2. CH ₃ (CX ₁ X ₂ X ₃) | | 0,00 | 0,00 | 3,94 | 3,94 | 31,8 | 0,15 | 48,0 | 0,20 | 3,2 | 0,2 | 31,7 | 0,1 | -15,9 | 0 | | | | | |
| 3. C ₂ H ₅ | | 0,00 | 0,00 | 3,20 | 3,20 | 25,2 | 0,40 | 41,9 | 0,50 | 3,2 | 0,4 | 25,9 | 0,3 | -16,3 | 0 | | | | | |
| 4. C ₃ H ₇ | | 0,00 | 0,00 | 3,20 | 3,20 | 20,7 | 0,70 | 41,3 | 3,40 | 3,2 | 7,8 | 22,9 | 2,8 | -19,7 | 0 | | | | | |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|--|---|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|-----|--------|-----|--------|----|----|
| 5. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | | 0,00 | 0,00 | 2,67 | 2,67 | 17,1 | 0,30 | 37,3 | 0,50 | 4,6 | 0,4 | 20,0 | 0,3 | -19,7 | 0 | |
| 6. $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ | | 0,00 | 0,00 | 2,87 | 2,87 | 14,0 | 0,50 | - | - | 4,6 | 1,3 | 16,7 | 0,6 | -23,6 | 0 | |
| 7. $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | | 0,00 | 0,00 | 2,36 | 2,36 | 10,3 | 0,30 | 35,9 | 0,50 | 7,5 | 0,3 | 14,2 | 0,3 | -25,2 | 0 | |
| 8. CH_2Cl | | 1,05 | 0,00 | 2,94 | 3,94 | 28,3 | - | 45,9 | - | -2,0 | - | 22,7 | - | -18,7 | 0 | ж |
| 9. CH_2Br | | 1,01 | 0,00 | 3,04 | 3,94 | 45,9 | - | 48,9 | - | -3,4 | - | 38,9 | - | -4,8 | 0 | ж |
| 10. CHCl_2 | | 1,94 | 0,00 | 2,43 | 3,94 | 18,5 | - | 37,8 | - | -1,8 | - | 13,8 | - | -20,5 | 0 | ж |
| 11. CHBr_2 | | 1,92 | 0,00 | 2,53 | 3,94 | - | - | 41,5 | - | -3,9 | - | 39,2 | 4,2 | 6,1 | 0 | ж |
| 12. CF_3 | | 2,60 | 0,00 | 2,09 | 3,94 | -122,7 | 0,50 | 50,0 | - | 5,0 | 5,7 | -121,9 | 2,6 | -165,6 | 0 | ж |
| 13. CCl_3 | | 2,65 | 0,00 | 2,16 | 3,94 | 15,3 | 1,00 | 35,7 | 0,30 | -1,6 | - | 11,2 | 0,4 | -23,3 | 0 | ж |
| 14. CBr_3 | | 2,81 | 0,00 | 2,24 | 3,94 | 52,2 | 1,00 | 34,6 | - | -4,3 | - | 46,3 | 0,7 | 16,2 | 0 | ж |
| 15. $\text{CH}=\text{CH}_2$ | | 0,60 | 0,60 | 3,56 | 3,56 | 55,5 | 0,80 | 45,0 | 1,00 | 11,1 | 6,2 | 65,5 | 0,6 | 10,5 | 1 | ж |
| 16. $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | | 0,60 | 0,60 | 2,91 | 2,91 | 40,5 | - | 34,9 | - | 15,6 | - | 56,5 | - | 8,5 | 1 | ж |
| 17. $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | | 0,24 | 0,24 | 3,23 | 3,23 | 40,9 | 0,50 | 32,0 | 0,50 | -0,9 | 0,5 | 37,4 | 0,4 | 8,6 | 0 | |
| 18. $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | | 0,24 | 0,24 | 3,40 | 3,40 | 31,8 | - | - | - | -2,4 | - | 23,4 | - | 4,1 | 0 | ж |
| 19. $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ | | 0,24 | 0,24 | 2,71 | 2,71 | 33,1 | - | - | - | 5,9 | - | 35,0 | - | 5,6 | 0 | ж |
| 20. $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | | 0,24 | 0,24 | 2,39 | 2,39 | 25,3 | - | - | - | 9,7 | - | 29,7 | - | -0,4 | 0 | ж |
| 21. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ | | 0,24 | 0,24 | 3,31 | 3,31 | 51,8 | 0,40 | 34,6 | 0,50 | 1,9 | 0,4 | 50,1 | 0,3 | 17,5 | 0 | |
| 22. $\text{CH}_2(1-\text{C}_{10}\text{H}_7)$ | | 0,30 | 0,30 | 3,30 | 3,30 | 65,5 | - | - | - | -4,8 | - | 54,7 | - | - | 0 | ж |
| 23. $\text{CH}_2(2-\text{C}_{10}\text{H}_7)$ | | 0,30 | 0,30 | 3,30 | 3,30 | 65,4 | - | - | - | -4,8 | - | 54,6 | - | - | 0 | ж |
| 24. $\text{CH}_2(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ | | 0,35 | 0,35 | 3,30 | 3,30 | 61,9 | - | - | - | -4,4 | - | 50,8 | - | - | 0 | ж |

Продолжение таблицы I

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|------|------|------|------|-------|------|------|------|----|-------|------|-------|-----|-------|------|----|
| 25. $\text{CH}_2(3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ | | 0,30 | 0,30 | 3,30 | 3,30 | 64,6 | - | - | - | - | -4,4 | - | 53,5 | - | - | 0 | * |
| 26. C_6H_5 | | 0,60 | 0,60 | 3,14 | 3,14 | 73,4 | 0,60 | 52,4 | 0,80 | | 2,9 | 9,1 | 73,2 | 0,8 | 21,0 | 1 | * |
| 27. $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ | | - | - | - | - | 74,1 | - | - | - | | -2,5 | - | 68,1 | - | - | 1 | * |
| 28. $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | | - | - | - | - | 71,7 | 0,80 | - | - | | -7,6 | - | 64,6 | 1,6 | - | 1 | * |
| 29. $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | | - | - | - | - | 62,2 | 0,60 | - | - | | -2,2 | 10,0 | 56,5 | 2,5 | - | 1 | * |
| 30. CN | | 3,50 | 3,50 | 5,56 | 5,56 | - | - | - | - | | - | - | - | - | 16,7 | 0,75 | |
| 31. CF_2NF_2 | | - | - | - | - | -63,0 | - | - | - | | 4,6 | - | -61,9 | - | - | 0 | * |
| 32. $\text{CF}(\text{NF}_2)_2$ | | - | - | - | - | -6,9 | - | - | - | | 7,3 | - | -4,6 | - | - | 0 | * |
| 33. $\text{C}(\text{NF}_2)_3$ | | - | - | - | - | 36,4 | - | - | - | | 5,6 | - | -37,3 | - | - | 0 | * |
| 34. COCH_3 | | 1,70 | 1,70 | 4,25 | 4,25 | -5,9 | 0,35 | 43,3 | 0,20 | | 1,7 | 3,4 | -8,8 | 3,4 | - | 0 | * |
| 35. COOH | | 1,69 | 1,69 | 4,10 | 4,10 | -58,7 | - | 41,2 | 1,40 | | - | - | - | - | -99,9 | 0 | |
| 36. CH_2CN | | 1,33 | 1,33 | 2,83 | 2,83 | 58,7 | 0,60 | 38,5 | 0,30 | | -1,7 | 0,4 | 53,6 | 1,1 | 22,7 | 0 | * |
| 37. $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | | 0,60 | 0,60 | 3,19 | 3,19 | 82,0 | - | 36,0 | - | | - | - | - | - | 46,1 | 0 | |
| 38. $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | | 0,70 | 0,70 | 2,57 | 2,57 | 102,0 | - | 23,4 | - | | 12,4 | - | 108,0 | - | 78,6 | 0 | * |
| 39—50 свободные позиции | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 51. F | | 3,10 | 3,10 | 5,45 | 5,45 | 18,5 | 0,50 | 83,2 | 0,5 | | 0 | - | 18,5 | - | -64,7 | 0 | |
| 52. Cl | | 2,70 | 2,70 | 4,98 | 4,98 | 27,4 | 1,20 | 49,4 | 1,00 | | 0 | - | 24,4 | 1,0 | -22,0 | 0 | |
| 53. Br | | 2,60 | 2,60 | 4,52 | 4,52 | 30,0 | 0,70 | 36,7 | 0,70 | | 0 | - | 27,8 | 0,6 | -6,8 | 0 | |
| 54. I | | 2,40 | 2,40 | 4,02 | 4,02 | 29,3 | 0,50 | 22,5 | 0,60 | | 0 | - | 26,3 | 0,4 | 6,8 | 0 | |
| 55. OH | | 1,31 | 1,31 | 6,57 | 6,57 | 10,5 | 0,80 | 74,0 | - | | -14,5 | - | -1,9 | - | -61,8 | 0 | * |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17.. |
|--|---|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-----|-------|-----|-------|----|------|
| 56. OF | | - | - | - | - | 28,2 | 0,80 | 53,6 | - | 4,8 | 1,4 | 28,3 | 0,1 | -25,4 | 0 | |
| 57. ONO ₂ | | 3,76 | 3,76 | 7,89 | 7,89 | 20,9 | 0,80 | 70,0 | - | -3,3 | 3,2 | 18,3 | 0,3 | -40,0 | 0 | * |
| 58. OCH ₃ | | 1,67 | 1,67 | 6,57 | 6,57 | 4,2 | 0,30 | 51,5 | 1,00 | 2,9 | 0,3 | 3,6 | 0,2 | -45,3 | 0 | |
| 59. OC ₂ H ₅ | | 1,67 | 1,67 | 6,57 | 6,57 | -2,2 | 0,20 | 50,0 | - | -1,6 | 0,2 | -4,5 | 0,2 | -52,0 | 0 | |
| 60. OC ₃ H ₇ | | 1,67 | 1,67 | 6,57 | 6,57 | -7,9 | 0,30 | - | - | 0,8 | 0,3 | -8,5 | 0,1 | - | 0 | |
| 61. OCH(CH ₃) ₂ | | 1,67 | 1,67 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0 | |
| 62. OC(CH ₃) ₃ | | 1,67 | 1,67 | - | - | -15,9 | 0,15 | - | - | 5,8 | 0,4 | -15,1 | 0,1 | - | 0 | |
| 63. OCH=CH ₂ | | 2,40 | 2,40 | - | - | 12,6 | - | - | - | 7,5 | - | 14,3 | - | - | 0 | * |
| 64. OC ₆ H ₅ | | 2,40 | 2,40 | - | - | 17,1 | - | - | - | -2,9 | - | 15,6 | 4,5 | - | 0 | * |
| 65. OCF ₃ | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0 | |
| 66. OX | | - | - | 8,22 | 8,22 | -6,3 | - | 55,5 | - | - | - | - | - | - | 0 | |
| 67—70 свободные позиции | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 71. NH ₂ | | 0,72 | 0,72 | 5,88 | 5,88 | 44,9 | 0,30 | 53,1 | 0,90 | -3,2 | 0,3 | 37,1 | 0,3 | -9,3 | 0 | |
| 72. NF ₂ | | - | - | - | - | 8,6 | 0,40 | - | - | 3,9 | 1,0 | 8,7 | 0,2 | - | 0 | |
| 73. NHCH ₃ | | 1,00 | 1,00 | 5,88 | 5,88 | 39,2 | - | - | - | 1,3 | - | 40,9 | - | -2,0 | 0 | * |
| 74. N(CH ₃) ₂ | | 1,10 | 1,10 | 5,88 | 5,88 | 35,9 | - | 35,3 | - | 1,2 | - | 37,1 | - | 0,6 | 0 | * |
| 75. NHC ₆ H ₅ | | - | - | - | - | 60,8 | 0,80 | 34,5 | - | -4,7 | 0,2 | 55,0 | 1,5 | 26,3 | 0 | |
| 76. N(CH ₃)C ₆ H ₅ | | - | - | - | - | 63,1 | 1,90 | 25,7 | - | 8,3 | - | 53,1 | 1,9 | 37,4 | 0 | * |
| 77—78 свободные позиции | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 79. NO | | - | - | - | - | 21,2 | 0,40 | - | - | 3,8 | 1,0 | 20,5 | 0,3 | - | - | |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|--|---|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-----|-------|-----|-------|-------|----|
| 80. NO ₂ | | 3,55 | 3,55 | 6,10 | 6,10 | 7,4 | 0,25 | 29,3 | 0,50 | 3,6 | 0,3 | 7,3 | 0,2 | -22,7 | 0,355 | |
| 81. SH | | 1,52 | 1,52 | 4,21 | 4,21 | 18,7 | 0,70 | 38,2 | 0,90 | -3,8 | 0,6 | 13,6 | 0,5 | -19,5 | 0 | |
| 82. SCH ₃ | | 1,44 | 1,44 | 4,21 | 4,21 | 14,7 | - | 35,1 | 1,40 | -2,8 | - | 10,3 | - | -18,4 | 0 | * |
| 83. SC ₆ H ₅ | | - | - | - | - | 42,8 | - | - | - | 0,3 | - | 40,5 | - | - | 0 | * |
| 84. SO ₂ CH ₃ | | - | - | - | - | -74,5 | 0,80 | - | - | 1,3 | 2,5 | -74,3 | 1,1 | - | 0 | * |
| 85. N=NX | | - | - | 4,58 | - | - | - | 36,1 | - | - | - | - | - | - | 0 | |
| 86—100 свободные позиции | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 101. Si(CH ₃) ₃ | | - | - | - | - | -1,2 | 0,40 | - | - | -1,9 | 2,3 | -5,4 | 0,2 | - | 0 | * |
| 102. ZnCH ₃ | | - | - | - | - | 48,9 | - | - | - | -16,0 | - | 30,8 | - | - | 0 | * |
| 103. CdCH ₃ | | - | - | - | - | 53,8 | 0,65 | - | - | -11,7 | 1,3 | 41,7 | 0,6 | - | 0 | |
| 104. HgR | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0 | |
| 105. HgCl | | - | - | - | - | 22,7 | 1,00 | - | - | -6,3 | - | 13,3 | 2,0 | - | 0 | * |
| 106. HgBr | | - | - | - | - | 29,1 | - | - | - | -0,4 | - | 25,9 | - | - | 0 | * |
| 107. HgCH ₃ | | - | - | - | - | 51,1 | 0,40 | - | - | -1,5 | 4,2 | 47,5 | 0,7 | - | 0 | * |
| 108. HgC ₂ H ₅ | | - | - | - | - | 47,8 | 0,90 | - | - | -1,9 | 4,9 | 41,3 | 2,7 | - | 0 | * |
| 109. HgCH(CH ₃) ₂ | | - | - | - | - | 35,4 | 0,80 | - | - | -16,6 | - | 25,0 | 0,7 | - | 0 | * |
| 110. SnCl ₂ CH ₃ | | - | - | - | - | -8,2 | - | - | - | -5,4 | - | -15,6 | - | - | 0 | * |
| 111. Sn(CH ₃) ₃ | | - | - | - | - | 33,9 | 0,80 | - | - | 3,2 | - | 30,2 | 4,7 | - | 0 | |
| 112. Pb(C ₂ H ₅) ₃ | | - | - | - | - | 57,6 | 0,90 | - | - | -11,2 | 2,7 | 48,8 | 0,8 | - | 0 | |
| 113—150 свободные позиции | | | | | | | | | | | | | | | | |

Пример протокола результатов работы программы

JOB NO. 1

| NVAR | I1 | I2 | T K | DH12 |
|------|----|----|--------|-------|
| 1 | 2 | 80 | 450.00 | 24.40 |

NN= 2
1 3 80

APPROXIMATION OF UNIVERSAL PREEXPONENTIAL FACTOR

ENERGY(ENTHALPY) OF ACTIVATION = 36.34 KCAL/MOL
LOG K (450. K) = -3.01 1/SEC

APPROXIMATION OF INDEPENDENT ADDITIVE ENTROPY OF ACTIVATION

ENTROPY OF ACTIVATION= 9.65 ENTR. UN.
ENERGY(ENTHALPY) OF ACTIVATION = 35.27 KCAL/MOL
LOG K (450. K) = -2.04 1/SEC

APPROXIMATION OF INDEPENDENT ADDITIVE ENTROPY OF ACTIVATION

ENTROPY OF ACTIVATION= 10.37 ENTR. UN.
ENERGY(ENTHALPY) OF ACTIVATION = 37.15 KCAL/MOL
LOG K (450. K) = -2.80 1/SEC

MEAN LOG K (450. K) = -2.62 1/SEC

JOB NO. 2

| NVAR | I1 | I2 | T K | DH12 |
|------|----|----|--------|---------|
| 1 | 2 | 80 | 450.00 | 1000.00 |

NN= 2
1 3 80

HEAT OF FORMATION OF THE REAGENT = 25.05 KCAL/MOL
ENERGY OF INTERACTION = 45.00 KCAL/MOL
APPROXIMATION OF UNIVERSAL PREEXPONENTIAL FACTOR

ENERGY(ENTHALPY) OF ACTIVATION = 35.24 KCAL/MOL
LOG K (450. K) = -2.47 1/SEC

HEAT OF FORMATION OF THE REAGENT = 25.09 KCAL/MOL
ENERGY OF INTERACTION = 45.02 KCAL/MOL
APPROXIMATION OF INDEPENDENT ADDITIVE ENTROPY OF ACTIVATION

ENTROPY OF ACTIVATION= 9.65 ENTR. UN.
ENERGY(ENTHALPY) OF ACTIVATION = 34.57 KCAL/MOL
LOG K (450. K) = -1.71 1/SEC

Продолжение таблицы 2

HEAT OF FORMATION OF THE REAGENT = 25.09 KCAL/MOL
 ENERGY OF INTERACTION = 45.02 KCAL/MOL
 APPROXIMATION OF INDEPENDENT ADDITIVE ENTROPY OF ACTIVATION

ENTROPY OF ACTIVATION = 10.37 ENTR. UN.
 ENERGY (ENTHALPY) OF ACTIVATION = 36.46 KCAL/MOL
 LOG K (450. K) = -2.47 1/SEC

MEAN LOG K (450. K) = -2.22 1/SEC

JOB NO. 3

| NVAR | I1 | I2 | T K | DH12 |
|------|----|----|--------|---------|
| 1 | 2 | 61 | 900.00 | 1000.00 |

NN = 2
 1 1 30

SORRY, CALCULATIONS ARE IMPOSSIBLE DUE TO THE LACK OF PARAMETERS

JOB NO. 4

| NVAR | I1 | I2 | T K | DH12 |
|------|----|----|--------|---------|
| 2 | 2 | 66 | 900.00 | 1000.00 |

NN = 2
 1 1 30

NN = 3
 1 1 2
 2 2 2

HEAT OF FORMATION OF THE REAGENT = -17.68 KCAL/MOL
 ENERGY OF INTERACTION = 23.59 KCAL/MOL
 APPROXIMATION OF UNIVERSAL PREEXPONENTIAL FACTOR

ENERGY (ENTHALPY) OF ACTIVATION = 69.97 KCAL/MOL
 LOG K (900. K) = -2.35 1/SEC

APPROXIMATION OF INDEPENDENT ADDITIVE ENTROPY OF ACTIVATION

SORRY, CALCULATIONS ARE IMPOSSIBLE DUE TO THE LACK OF PARAMETERS

Таблица 3

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений $\lg k$ (учитывая статистический фактор) и $\Delta H_{OR,R}^{\circ}$

I — соответствует изэнтропийной модели: II и III двум указанным выше вариантам для замещенных метилов при учете вариации энтропии активации.

| № пп | Соединение | NVAR | Т К | $\lg k_{\text{выч}}$ | | | | $\lg k_{\text{эксп}}$ | $\Delta H_{\text{выч}}^{\circ}$ | | $\Delta H_{\text{эксп}}^{\circ}$ | | | |
|------|--|------|-----|----------------------|------------------|-------|---------|--|---------------------------------|----------|----------------------------------|--------------------|-----|------------------|
| | | | | I | II | III | Среднее | Среднее | I | II и III | | | | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | | |
| 1. | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{CH}_3$ | I | 700 | -8,92 | -9,09 | -9,04 | -9,02 | -9,32 ⁴ ; -6,95 ⁸ | -8,14 | -32,3 | -32,3 | -32,7 ⁴ | | |
| | | | | I | 700 ^a | -8,83 | -9,20 | -9,15 | -9,06 | " | " | - | - | -32,7 |
| 2. | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$ | I | 800 | -4,19 | -3,68 | -4,11 | -3,99 | -3,43 ⁴ ; -5,08 ⁴ ; -3,99 ⁴ ; -3,23 ⁴ ; -4,17 ⁸ | -3,98 | 5,4 | 5,4 | 5,0 ⁴ | | |
| | | | | 0 | 800 | -3,81 | -3,66 | - | -3,73 | " | " | 5,5 | 5,5 | 5,0 ⁴ |
| | | | | I | 800 ^a | -4,15 | -3,81 | -4,23 | -4,06 | " | " | - | - | 5,0 |
| | | | | 0 | 800 ^a | -3,85 | -3,79 | - | -3,83 | " | " | - | - | 5,0 |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-------------------------------|---|------------------|------------------|-------|-------|-------|--|--|-------|--------|--------|---------------------|
| 2. $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ | | 0 | 700 | -1,99 | -2,07 | - | -2,03 | -1,96 ⁴ ; -2,13 ⁴ ; -2,18 ⁴ ; -1,63 ⁴ ; -3,13 ⁴ ; -2,60 ⁴ ; -2,01 ⁴ ; -2,97 ⁸ | -2,33 | -14,57 | -14,57 | -14,55 ⁴ |
| 4. $\text{CH}_3\text{O-CH}_3$ | | 0 | 700 ^a | -2,12 | -2,07 | - | -2,09 | " | " | - | - | -14,55 |
| | I | 800 | -6,56 | - | - | -6,56 | -6,06 ⁴ ; -4,93 ⁴ ; -5,90 ⁸ ; -6,47 ⁸ ; -6,56 ⁸ ; -6,20 ⁸ ; -6,29 ⁸ ; -6,24 ⁸ | -6,08 | -41,8 | - | - | -40,1 ⁴ |
| | | 0 | 800 | -5,47 | -4,73 | - | -5,10 | " | " | -35,3 | -35,3 | " |
| | I | 800 ^a | -5,99 | - | - | -5,99 | " | " | - | - | - | -40,1 |
| | | 0 | 800 ^a | -6,13 | -6,04 | -6,04 | -6,07 | " | " | - | - | -40,1 |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|-------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------|-------|--------|--------|-----------------------|
| 5. $\text{CCl}_3\text{-Br}$ | | I | 800 | -0,75 | -0,59 | 0,15 | -0,40 | -0,36 ⁴ | -0,36 | -12,0 | -12,0 | -8,8 ⁴ |
| | | | | | | | | | | | | -8,2 ⁴ |
| | | 0 | 800 | -0,27 | -1,14 | - | -0,71 | " | " | -12,3 | -12,3 | " |
| | | I | 800 ^a | 0,19 | 0,30 | 1,03 | 0,50 | " | " | - | - | -8,8 |
| | | 0 | 800 ^a | -0,14 | -0,18 | - | -0,16 | " | " | - | - | -8,8 |
| | | I | 800 ^a | 0,35 | 0,46 | 1,19 | 0,67 | " | " | - | - | -8,2 |
| 6. $\text{CF}_3\text{-CF}_3$ | | 0 | 800 ^a | 0,03 | -0,02 | - | 0,00 | " | " | - | - | -8,2 |
| | | I | 1500 | 1,34 | 1,23 | 2,09 | 1,55 | 3,88 ⁴ ; | 4,18 | -307,9 | -312,3 | -320,1 ⁴ |
| | | | | | | | | 4,47 ⁴ | | | | -306 ² |
| | | 0 | 1500 | 2,87 | 4,93 | - | 3,90 | " | " | -312,0 | -317,6 | " |
| | | I | 1500 ^a | -0,35 | 0,72 | 1,74 | 0,70 | " | " | - | - | -320,1 |
| | | 0 | 1500 ^a | 3,76 | 4,56 | - | 4,16 | " | " | - | - | -320,1 |
| | | I | 1500 ^a | 1,71 | 2,78 | 3,80 | 2,76 | " | " | - | - | -306,0 |
| | | 0 | 1500 ^a | 5,81 | 6,62 | - | 6,21 | " | " | - | - | -306,0 |
| 7. $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{-NO}_2$ | | I | 450 | -2,47 | -1,71 | -2,47 | -2,22 | -2,93 ⁴ ; | -2,97 | 25,1 | 25,1 | 24,4 ⁴ |
| | | | | | | | | -3,05 ⁴ ; | | | | |
| | | | | | | | | -2,93 ⁸ | | | | |
| | | I | 450 ^a | -3,01 | -2,04 | -2,80 | -2,62 | " | " | - | - | " |
| 8. $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{-NO}_2$ | | I | 400 | -3,92 | -2,46 | -3,38 | -3,25 | -3,04 ⁴ | -3,04 | 47,7 | 47,8 | 46,0 ⁴ |
| | | | | | | | | | | | | (45,6 ²); |
| | | | | | | | | | | | | 54,6 ² |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-----|---|---|------------------|--------|-------|-------|-------|----------------------|-------|-------|-------|---------------------|
| | | I | 400 ^a | -5,10 | -3,42 | -4,34 | -4,29 | -3,04 ⁴ | -3,04 | - | - | 46,0 |
| | | I | 400 ^a | -0,40 | 2,27 | 0,36 | 0,41 | " | " | - | - | 54,6 |
| 9. | $\text{CF}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{-NO}_2$ | I | 400 | -4,03 | -2,81 | -3,70 | -3,51 | -3,12 ⁴ | -3,12 | -0,1 | -6,3 | -12,7 ⁴ |
| | | I | 400 ^a | -11,18 | -6,30 | -7,18 | -8,22 | " | " | - | - | -12,7 |
| 10. | $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{-NO}_2$ | I | 450 | -4,24 | -3,70 | -4,21 | -4,05 | -4,16 ⁴ | -4,16 | -7,0 | -6,9 | -10,6 ⁴ |
| | | I | 450 ^a | -6,23 | -5,47 | -5,99 | -5,90 | " | " | - | - | -10,6 |
| 11. | $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{NO}_2)\text{-NO}_2$ | I | 500 | -3,98 | -3,27 | -3,97 | -3,74 | -4,37 ⁴ | -4,37 | -22,4 | -22,4 | -25,9 ⁴ |
| | | I | 500 ^a | -5,71 | -4,81 | -5,52 | -5,35 | " | " | - | - | -25,9 |
| 12. | $(\text{CH}_3)_3\text{CN=N-C}(\text{CH}_3)_3$ | 2 | 550 | -1,65 | - | - | -1,65 | -0,97 ⁴ | -0,78 | 3,6 | - | 2,9 ⁴ ; |
| | | | | | | | | -0,24 ⁴ | | | | 4,6 ⁴ |
| | | | | | | | | -1,01 ⁸ | | | | |
| | | | | | | | | -0,91 ⁸ | | | | |
| | | I | 550 | -1,82 | - | - | -1,82 | " | " | 3,2 | - | " |
| | | 2 | 550 ^a | -1,79 | - | - | -1,79 | " | " | - | - | 2,9 |
| | | I | 550 ^a | -1,76 | - | - | -1,76 | " | " | - | - | 2,9 |
| | | 2 | 550 ^a | -1,11 | - | - | -1,11 | " | " | - | - | 4,6 |
| | | I | 550 ^a | -1,09 | - | - | -1,09 | " | " | - | - | 4,6 |
| 13. | $(\text{CH}_3)_2\text{CHHg-CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2 | 500 | -0,52 | - | - | -0,52 | -1,10 ⁴ ; | -1,52 | 19,0 | - | 19,0 ⁴ ; |
| | | | | | | | | -1,76 ⁸ ; | | | | 20,0 ⁴ |
| | | | | | | | | -1,69 ⁸ | | | | |
| | | I | 500 | -0,47 | - | - | -0,47 | " | " | 19,1 | - | " |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-----|--|---|------------------|-------|-------|---|-------|--|-------|-------|----|---|
| | | 2 | 500 ^a | -0,39 | - | - | -0,39 | -1,10 ⁴ ; -1,76 ⁸ ; -1,69 ⁸ | -1,52 | - | - | 19,0 |
| | | I | 500 ^a | -0,29 | - | - | -0,29 | " | " | - | - | 19,0 |
| | | 0 | 500 ^a | 0,00 | -0,97 | - | -0,48 | " | " | - | - | 19,0 |
| | | 2 | 500 ^a | 0,05 | - | - | 0,05 | " | " | - | - | 20,0 |
| | | I | 500 ^a | 0,15 | - | - | 0,15 | " | " | - | - | 20,0 |
| | | 0 | 500 ^a | 0,44 | -0,53 | - | -0,05 | " | " | - | - | 20,0 |
| 440 | I4. CH ₃ O-OCH ₃ | 2 | 430 | -1,56 | - | - | -1,56 | -3,14 ⁴ ; -2,74 ⁴ ; -3,30 ⁸ ; -3,15 ⁸ | -3,08 | -24,7 | - | -25,5 ⁴ ; -27,5 ⁴ |
| | | 0 | 430 ^a | -2,54 | -2,40 | - | -2,47 | " | " | - | - | -25,5 |
| | | 0 | 430 ^a | -3,55 | -3,42 | - | -3,48 | " | " | - | - | -27,5 |

^a Значения $\lg k_{\text{выч}}$ для этих задач вычислены используя значения $\Delta H_{\text{OR}_1\text{R}_j}^{\circ}$, приведенные в последнем столбце.

Литература

1. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 149 (1981).
2. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 445 (1981).
3. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 19, III (1982).
4. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 20, 147 (1983).
5. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 20, 253 (1983).
6. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орг. соедин., 20, 317 (1983).
7. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 20, 397 (1983).
8. Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орг. соедин., 23, 143 (1986).

УДК 531.1 : 547.835 + 545.33 : 661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛ-
АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

I. Кинетика реакции щелочного гидролиза 4^I-производных β-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-
- N-фенилантраниловой кислоты в бинарном растворителе диоксан - вода.

А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова, Г.П. Казаков, Т.А. Костина
Харьковский государственный фармацевтический
институт, г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 30 декабря 1986 г.

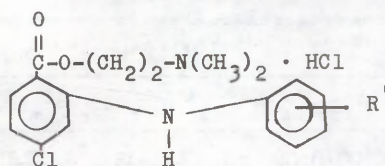
Исследована кинетика реакции щелочного гидролиза пяти производных β-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор- N-фенилантраниловой кислоты в бинарном растворителе диоксан-вода в интервале температур 298—358 К, определены бимолекулярные константы скорости реакции. Рассчитанные термодинамические параметры активации реакции указывают на соблюдение в пределах реакционной серии изокINETического соотношения с энтальпийным типом контроля. Кинетические данные описываются уравнениями Аррениуса и Гаммета. Методами множественного регрессионного анализа рассчитано двухпараметровое корреляционное уравнение с перекрестным членом, определены изопараметрические значения коррелируемых параметров (β и T).

Эфиры ароматических кислот и, в частности фенилантраниловой, обладают широким спектром биологического действия и являются объектами целенаправленного поиска соединений, об-

ладающих противовоспалительным, жаропонижающим, анальгезирующим и другими видами активности^{1, 2, 3}. Поэтому представляло интерес изучить реакционную способность полученных нами 4^I-производных β-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантралиновой кислоты. В качестве модельной выбрана реакция щелочного гидролиза, как одного из возможных путей метаболизма изучаемых соединений в биологических средах.

Таблица I

Производные β-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантралиновой кислоты



| R ¹ | Т пл., °С | Найдено %N | Брутто-формула | Вычис- лено % | R _f N |
|--|-----------|---------------|---|------------------|---------------------|
| H | 173--174 | 7,9 | C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ | 7,7 | 0,60 |
| 4 ^I -Cl | 130--131 | 7,4 | C ₁₇ H ₁₉ Cl ₃ N ₂ O ₂ | 7,1 | 0,66 |
| 4 ^I -CH ₃ | 85-- 86 | 7,7 | C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ | 7,5 | 0,62 |
| 3 ^I , 4 ^I -CH ₃ | 120--121 | 7,5 | C ₁₉ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ | 7,3 | 0,64 |
| 4 ^I -OCH ₃ | 141--142 | 7,5 | C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ | 7,2 | 0,63 |

Константы скорости реакции рассчитывались по изменению концентрации гидроксида натрия, определяемой потенциометрическим титрованием, во времени. Методика кинетических измерений описана далее. Процесс описывается кинетическим уравнением второго порядка, о чем свидетельствует постоянство величин констант скоростей реакции (табл. 2) в различные моменты времени, рассчитанных по уравнению:

$$k = \frac{I}{bt(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (I)$$

где а, в — исходные концентрации эфира и щелочи, соответственно, моль/л; х — количество прореагировавшего вещества за время t (сек); в — поправка, учитывающая изменение концентрации реагентов при термическом расширении растворителя от 293 К до температуры опыта.

Таблица 2

Константы скорости реакции щелочного гидролиза производных в-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантралиновой кислоты в смеси диоксан - вода при различных температурах

| T, K | $k \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ | | | | |
|------|---|--------------------------|----------------------------|--|-----------------------------|
| | H | 4^{I}-Cl | 4^{I}-CH_3 | $3^{\text{I}}, 4^{\text{I}}\text{-CH}_3$ | $4^{\text{I}}\text{-OCH}_3$ |
| 298 | 2,35 \pm 0,06 | 6,90 \pm 0,02 | 1,43 \pm 0,06 | 1,17 \pm 0,04 | 1,08 \pm 0,06 |
| 308 | 3,66 \pm 0,03 | 10,3 \pm 0,09 | 2,30 \pm 0,05 | 1,91 \pm 0,04 | 1,76 \pm 0,04 |
| 318 | 6,05 \pm 0,07 | 15,7 \pm 0,14 | 3,90 \pm 0,08 | 3,27 \pm 0,07 | 3,03 \pm 0,07 |
| 328 | 10,3 \pm 0,07 | 25,5 \pm 0,11 | 6,87 \pm 0,11 | 5,80 \pm 0,09 | 5,41 \pm 0,06 |
| 338 | 16,9 \pm 0,12 | 39,4 \pm 0,16 | 11,6 \pm 0,14 | 9,79 \pm 0,16 | 9,16 \pm 0,09 |
| 348 | 26,4 \pm 0,11 | 58,5 \pm 0,21 | 18,3 \pm 0,23 | 15,8 \pm 0,18 | 14,7 \pm 0,10 |
| 358 | 40,6 \pm 0,24 | 85,4 \pm 0,18 | 28,8 \pm 0,18 | 15,0 \pm 0,27 | 23,6 \pm 0,09 |

Константы скорости исследованной реакционной серии при всех изученных температурах (табл. 2) зависят от природы и положения заместителей в неантралиновом фрагменте молекулы. Электронодонорные заместители вызывают уменьшение скорости реакции, электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию симбатно значениям σ -констант Гаммета⁴.

Политермы логарифмов констант скоростей имеют линейный характер, подтверждаемый высокими значениями коэффициента корреляции уравнения Аррениуса (табл. 3). Это позволило рассчитать энергию активации E_A и предэкспоненциальный фактор A по уравнению Аррениуса (табл. 4).

Термодинамические параметры активации (энтальпия ΔH^\ddagger , энтропия ΔS^\ddagger , свободная энергия ΔG^\ddagger) определены по уравнению Эйринга⁵ (табл. 5).

Количественная оценка влияния заместителей на реакци-

Таблица 3

Параметры уравнения Аррениуса реакции щелочного гидролиза производных В-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантраниловой кислоты

$$\lg k = \lg k_0 + a_I \cdot 10^3/T \quad (2)$$

| R ^I | +a _I | lg k ₀ | r | S |
|---|-----------------|-------------------|--------|--------|
| H | -2,236 ± 0,048 | 3,84 ± 0,12 | 0,9989 | 0,0189 |
| 4 ^I -Cl | -1,974 ± 0,031 | 3,43 ± 0,21 | 0,9988 | 0,0175 |
| 4 ^I -CH ₃ | -2,354 ± 0,062 | 4,02 ± 0,17 | 0,9981 | 0,0184 |
| 3 ^I ,4 ^I -CH ₃ | -2,399 ± 0,027 | 4,08 ± 0,31 | 0,9999 | 0,0182 |
| 4 ^I -OCH ₃ | -2,402 ± 0,034 | 4,07 ± 0,27 | 0,9914 | 0,0150 |

Таблица 4

Кинетические параметры активации (E_A и ln A) реакции щелочного гидролиза производных В-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантраниловой кислоты.

| R ^I | E _A ккал/моль | ln A | r | S |
|---|-----------------------------|-------------|--------|--------|
| H | 10,24 ± 0,16 | 8,86 ± 0,39 | 0,9990 | 0,0041 |
| 4 ^I -Cl | 9,04 ± 0,15 | 7,91 ± 0,36 | 0,9989 | 0,0040 |
| 4 ^I -CH ₃ | 10,83 ± 0,23 | 9,35 ± 0,57 | 0,9980 | 0,0064 |
| 3 ^I ,4 ^I -CH ₃ | 10,98 ± 0,15 | 9,42 ± 0,38 | 0,9916 | 0,0042 |
| 4 ^I -OCH ₃ | 11,06 ± 0,16 | 9,46 ± 0,39 | 0,9912 | 0,0044 |

Таблица 5

Термодинамические параметры активации реакции щелочного гидролиза производных В-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор- N-фенилантраниловой кислоты

| R^I | ΔH^\ddagger ккал/моль | ΔS^\ddagger э.е. | r | s | ΔG_{298}^\ddagger ккал/ моль |
|---|----------------------------------|-----------------------------|--------|--------|--|
| H | 9,58 \pm 0,15 | 43,1 \pm 0,4 | 0,9989 | 0,0042 | 22,4 |
| 4 ^I -Cl | 8,39 \pm 0,14 | 45,0 \pm 0,3 | 0,9988 | 0,0040 | 21,8 |
| 4 ^I -CH ₃ | 10,19 \pm 0,23 | 42,1 \pm 0,6 | 0,9979 | 0,0063 | 22,7 |
| 3 ^I ,4 ^I -CH ₃ | 10,34 \pm 0,15 | 42,0 \pm 0,4 | 0,9910 | 0,0041 | 22,9 |
| 4 ^I -OCH ₃ | 10,41 \pm 0,15 | 41,9 \pm 0,4 | 0,9908 | 0,0042 | 22,9 |

Таблица 6

Параметры уравнения Гаммета для реакции щелочного гидролиза производных В-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор- N-фенилантраниловой кислоты

$$\lg k = \lg k_0 + a_2 \sigma \quad (3)$$

| T, K | $a_2 = \rho$ | $\lg k_0$ | r | s |
|------|---------------------|--------------------|--------|--------|
| 298 | 1,276 \pm 0,089 | -3,632 \pm 0,008 | 0,9986 | 0,0052 |
| 308 | 1,202 \pm 0,009 | -3,433 \pm 0,008 | 0,9969 | 0,0017 |
| 318 | 1,119 \pm 0,059 | -3,218 \pm 0,052 | 0,9991 | 0,0044 |
| 328 | 1,055 \pm 0,012 | -2,985 \pm 0,056 | 0,9932 | 0,0031 |
| 338 | 0,9924 \pm 0,0072 | -2,772 \pm 0,006 | 0,9968 | 0,0019 |
| 348 | 0,9404 \pm 0,0065 | -2,578 \pm 0,058 | 0,9946 | 0,0044 |
| 358 | 0,8756 \pm 0,0170 | -2,392 \pm 0,015 | 0,9988 | 0,0050 |

онную способность эфиров 4-хлор- N-фенилантралиновой кислоты проводилась по уравнению Гаммета (табл. 6).

Величина ρ положительна, что подтверждает литературные данные⁶ о нуклеофильном механизме реакции щелочного гидролиза, и невелика, вероятно, из-за изолирующего влияния мостиковой имино-группы⁷ или удаленности заместителей от реакционного центра. С ростом температуры ρ уменьшается, т.е. снижается чувствительность реакции к влиянию заместителей.

Количественная оценка взаимного возмущающего влияния обоих параметров (σ - констант заместителей и T) производилась по уравнению с одним перекрестным членом вида⁶:

$$f(x_1, x_2) = f_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (4)$$

где f_0 , a_1 , a_2 , a_{12} — константы, характеризующие чувствительность реакционной серии к влиянию взаимодействующих параметров.

Для определения констант уравнения (4) применялся метод множественного регрессионного анализа с использованием алгоритма, приведенного в⁸. Статистическая достоверность полученных результатов оценивалась с помощью F-критерия Фишера. Расчеты производились на ЭВМ ЕС-1045. Величины констант приведены в табл. 7.

Таблица 7

Величины параметров чувствительности уравнения (4) и изопараметрические значения (ИПЗ) коррелируемых параметров

| Параметры уравнения | Переменная или перекрестный член | Фактор чувствительности | Численное значение фактора чувствительности | ИПЗ |
|---------------------|----------------------------------|-------------------------|---|---------------|
| f_0 | $\lg k_0$ | | $3,837 \pm 0,015$ | $B = 653$ |
| x_1 | σ | a_1 | $-1,063 \pm 0,042$ | $x_1 = +3,22$ |
| x_2 | $1/T \cdot 10^3$ | a_2 | $-2,234 \pm 0,031$ | $x_2 = 1,53$ |
| $x_1 x_2$ | $\sigma \cdot 1/T \cdot 10^3$ | a_{12} | $0,694 \pm 0,012$ | |

ИПЗ рассчитывали из данных табл. 6 по известным формулам:

$$x_1 = -a_2/a_{12} \quad x_2 = -a_1/a_{12} \quad B = -a_{12}/a_1 \cdot 10^3 \quad (5)$$

Данные табл. 7 показывают, что в исследованной реакционной серии выполняется изокинетическое соотношение. Интересно отметить, что рассчитанное по формуле (5) значение изокинетической температуры B практически совпадает со значениями B вычисленными независимым путем по уравнению⁷ (табл. 8):

$$\lg k_{T_2} = \text{const} + \alpha \lg k_{T_1} \quad (6)$$

Таблица 8

Определение изокинетической температуры реакции щелочного гидролиза производных B -диметиламиноэтилового эфира 4-хлор- N -фенилантраниловой кислоты

| ===== | | | | | |
|----------------|-------|----------|--------|--------|--------|
| Температура, К | | | | | |
| T_1 | T_2 | α | τ | S | B, K |
| 298 | 316 | 0,886 | 0,9976 | 0,0078 | 662 |
| 298 | 338 | 0,785 | 0,9953 | 0,0110 | 663 |
| 298 | 358 | 0,693 | 0,9982 | 0,0077 | 655 |
| 318 | 338 | 0,887 | 0,9991 | 0,0077 | 664 |
| 318 | 358 | 0,782 | 0,9918 | 0,0079 | 653 |
| 338 | 358 | 0,883 | 0,9924 | 0,0063 | 647 |

$$B = 657$$

Существование изокинетического соотношения для исследованной реакционной серии дополнительно подтверждается наличием линейной корреляции между $\Delta H^\ddagger - \lg k_T$, $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$, $E_A - \lg A$, $\rho - 1/T$ (табл. 9), показанной методом линейного регрессионного анализа. Достоверность вычисленных корреляционных параметров для всех уравнений проверялась с помощью t -теста Стьюдента⁸ и показано, что все параметры статистически значимы с вероятностью, превышающей 95%.

Величина изокинетической температуры B больше опытно-

Таблица 9

Определение изокINETической температуры. Корреляционные параметры уравнений $y = a + bx$ зависимостей кинетических и активационных параметров реакции щелочного гидролиза производных β -диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантралиновой кислоты.

| x | y | a | b | r | S | β, K |
|---------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|-------|------------|
| $\lg k_{298}$ | ΔH^\ddagger | $(0,373 \pm 0,018) \cdot 10^3$ | $(-2,54 \pm 0,02) \cdot 10^3$ | 0,9992 | 0,030 | 645 |
| $\lg k_{308}$ | ΔH^\ddagger | $(0,419 \pm 0,018) \cdot 10^3$ | $(-2,67 \pm 0,02) \cdot 10^3$ | 0,9922 | 0,030 | 652 |
| $\lg k_{318}$ | ΔH^\ddagger | $(0,352 \pm 0,019) \cdot 10^3$ | $(-2,87 \pm 0,03) \cdot 10^3$ | 0,9919 | 0,032 | 645 |
| $\lg k_{328}$ | ΔH^\ddagger | $(0,506 \pm 0,020) \cdot 10^3$ | $(-3,04 \pm 0,05) \cdot 10^3$ | 0,9909 | 0,031 | 647 |
| $\lg k_{338}$ | ΔH^\ddagger | $(0,625 \pm 0,024) \cdot 10^3$ | $(-3,23 \pm 0,04) \cdot 10^3$ | 0,9936 | 0,033 | 648 |
| $\lg k_{348}$ | ΔH^\ddagger | $(0,754 \pm 0,014) \cdot 10^3$ | $(-3,43 \pm 0,05) \cdot 10^3$ | 0,9928 | 0,035 | 650 |
| $\lg k_{358}$ | ΔH^\ddagger | $(0,820 \pm 0,017) \cdot 10^3$ | $(-3,67 \pm 0,02) \cdot 10^3$ | 0,9943 | 0,026 | 647 |
| ΔS^\ddagger | ΔH^\ddagger | $(37,3 \pm 0,6) \cdot 10^3$ | 643 ± 9 | 0,9990 | 0,121 | 643 |
| $\lg A$ | E_A | $-1,107 \pm 0,021$ | 295 ± 10 | 0,9992 | 0,290 | 680 |
| $1/T$ | ρ | $-1,098 \pm 0,056$ | 707 ± 15 | 0,9951 | 0,041 | 644 |

го интервала температур, что позволяет предположить энтальпийный контроль для реакции щелочного гидролиза производных β -диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантралиновой кислоты,

Экспериментальная часть

Реактивы. Диоксан использовался марки "осциляционный" и дополнительной очистке не подвергался.

β -диалкиламиноэтиловые эфиры 4-хлор-N-фенилантралиновой кислоты синтезировались по известным методикам^{9, 10}. Чистота их контролировалась методом ТСХ (система пропанол-вода 1:1), элементарным анализом, определением температур плавления (табл. I).

Для приготовления растворов гидроксида натрия использовался гидроксид натрия, очищенный от карбонатов по методу¹¹.

Методика кинетических измерений осуществлялась аналогично¹². Растворы эфиров с концентрацией 0,04 моль/л готовились растворением точной навески в мерной колбе на 50,00 мл в бинарном растворителе диоксан-вода (60% диоксана). В другой колбе находился раствор гидроксида натрия в том же бинарном растворителе. Концентрация щелочи была приблизительно в четыре раза выше концентрации эфира. Колбы выдерживались в термостате в течение ~20 мин (точность термостатирования $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), после чего их содержимое сливалось в пустую колбу емкостью 100,00 мл. Через определенные промежутки времени для анализа отбирались пробы объемом 10,00 мл. Торможение реакции осуществлялось резким охлаждением реакционной смеси. Концентрация гидроксида натрия в растворе определялась потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-74 (титрант 0,05 н, водный раствор HCl). Каждый опыт проводился в трехкратной повторности и включал 7—8 измерений (глубина превращения 70—80%). Оценка точности полученных параметров производилась методами математической статистики (надежность 0,95)¹³. Термодинамические параметры активации рассчитывались по известным формулам⁵ методом наименьших квадратов на микроЭВМ "Электроника БЗ-34" с использованием стандартных программ¹⁴.

Литература

- I. M. Los, I.E. Boned, C. Piccinabi, *Farmaco. Ed. Sci.*, 36, 372 (1981).
2. Pat. 3369042 USA, РЖ. Химия, IO H12IH (1964).
3. Ф.П. Тринус, Н.А. Мохорт. Нестероидные противовоспалительные средства. "Здоров'я", Киев, 1975.
4. Справочник химика, т. 3. М., "Химия", 1964.
5. Р. Шмид, В.Н. Сапунов. Неформальная кинетика. М. "Мир", 1985.
6. К. Ингольд. Теоретические основы органической химии. "Мир". М., 1964.
7. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977.
8. Е.Н. Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. М., "Высшая школа", 1982.
9. Jap. patent 57-112327/ Takabe Radgi., Заявл. 20.02.80 № 56 - 184009. опубл. 13.07.82.
10. Jap. patent 1895939./Koto Hideo. Заявл. 06.12.77 № 50828/77. опубл. 19.08.81.
11. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М., "Химия", 1964.
12. L. Harvey, R. Thoz, S.N. Melvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 787 (1954).
13. К. Доэрфель. Статистика в аналитической химии. М., "Мир", 1969.
14. А.Н. Цветков, В.А. Епанчиков. Прикладные программы для микро-ЭВМ "Электроника БЗ-34", "Электроника МК-56", "Электроника МК-54". М., Финансы и статистика, 1984.

УДК 541.135

СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

IV. Температурная зависимость коэффициентов активности сильных электролитов в водных растворах

М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа, Тартуский государственный университет, 202400, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 26 декабря 1986 г.

Проведена статистическая обработка данных по коэффициентам активности сильных электролитов в водных растворах при разных температурах согласно уравнениям, предложенным нами ранее на основе структурной теории растворов электролитов.

Обсуждена зависимость параметров V_S , описывающих взаимодействие между электролитом и растворителем, от температуры. Обнаружено соблюдение линейности свободных энергий, связанных с этими параметрами.

В предыдущих сообщениях ^{I-3} этой серии приведены результаты статистической проверки применимости простой структурной теории растворов электролитов для описания коэффициентов активности электролитов разного валентного типа в водных растворах. При этом были использованы экспериментальные данные, относящиеся к стандартным условиям (1 ат, 298,15°K).

В данной работе эта теория применена для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности некоторых сильных электролитов в водных растворах при разных температурах.

В соответствии с основным предположением структурной теории разные типы взаимодействия между частицами в растворе можно считать независимыми. Тогда парциальная избыточная свободная энергия электролита в растворе выражается следующим образом¹

$$\Delta G_{\text{изб}} = \Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{ир}}, \quad (I)$$

где $\Delta G_{\text{эл}}$ представляет собой чисто электростатическое межйонное взаимодействие в гомогенной среде, а $\Delta G_{\text{ир}}$ представляет избыточную свободную энергию, связанную с взаимодействием между ионами и растворителем. Согласно модифицированной электростатической модели Пуассона-Больцмана⁴ первый член в уравнении (I) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{эл}} &= \frac{N_A (v_+ + v_-) \sqrt{\pi}}{2} \frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon I} = \\ &= \frac{24,7689}{\epsilon} z_+ z_- (v_+ + v_-) \sqrt[3]{v} c, \quad (2) \end{aligned}$$

где N_A — число Авогадро, $v = v_+ + v_-$ — число ионов в молекуле электролита, ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, c — молярная концентрация электролита в растворе и I — статистически среднее расстояние между ближайшими разноименно заряженными ионами в растворе. Используя формальную связь между парциальной свободной энергией и коэффициентами активности, можно получить следующее выражение для соответствующего электростатического вклада:

$$(\ln f_{\pm})_{\text{эл}} = \frac{24,7689}{\epsilon RT} z_+ z_- \sqrt[3]{v} c = a_{\pm} \sqrt[3]{c}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а T — температура ($^{\circ}\text{K}$). Видно, что численное значение этого вклада вычисляется теоретически, если только известны температура раствора, а также диэлектрическая проницаемость растворителя при данной температуре (a_{\pm} является теоретическим множителем).

Второй член в уравнении (I) представляет собой линейную зависимость от концентрации электролита в растворе¹:

$$\Delta G_{\text{ир}} = 2V_S RTV_S C, \quad (4)$$

где через V_S обозначен специфический объем переструктурирования растворителя данным электролитом. Параметр V_S численно равен тому объему вокруг I моля ионов, в котором молекулы растворителя переведены из невозмущенного состояния, соответствующего чистому растворителю, в полностью регулярную структуру. Отрицательные значения V_S указывают на полную деструктурированность растворителя в этом объеме. Соответствующий вклад в выражение коэффициента активности электролита имеет следующий вид:

$$(\ln \gamma_{\pm})_{\text{ир}} = 2V_S C = B_1 C, \quad (5)$$

где B_1 — специфический для данного электролита параметр в данном растворителе.

Статистическая обработка экспериментальных значений коэффициентов активности производилась методом наименьших квадратов согласно линейному уравнению:

$$\ln \gamma_{\pm} - a_t \sqrt{C} = \Delta \ln \gamma_{\pm} + B_1 C, \quad (6)$$

где в левой части стоит известная (коррелируемая) функция, а $\Delta \ln \gamma_{\pm}$ обозначает отрезок ординаты, связанный с разной стандартизацией приведенных в литературе коэффициентов активности. Результаты статистической обработки приведены в табл. I. Отметим, что во всех исследованных случаях наблюдается хорошее соблюдение зависимости (6) (коэффициент корреляции $r \geq 0,999$, стандартное отклонение $s < 0,01$ в большинстве серий).

Наибольший интерес представляет изучение температурной зависимости параметров B_1 , которые прямо связаны со специфическими объемами переструктурирования растворителя электролитами, V_S . Напоминаем, что эти параметры пропорциональны избыточной свободной энергии электролита $\Delta G_{\text{ир}}$:

$$\Delta G_{\text{ир}} = V_S RTB_1 C. \quad (7)$$

Эта свободная энергия содержит в принципе соответствующие энтальпийные и энтропийные составляющие $\Delta H_{\text{ир}}$ и $\Delta S_{\text{ир}}$

$$\Delta G_{\text{ир}} = \Delta H_{\text{ир}} - T \Delta S_{\text{ир}} \quad (8)$$

Таблица I

Результаты обработки данных по коэффициентам активности водных растворов электролитов при разных температурах согласно уравнению (6) методом наименьших квадратов.

| № пп | Электролит (температура) | a_t | $\Delta \ln \gamma_{\pm}$ | B_i | r^a | s^b | s_o^b | Ссылка |
|---------|--------------------------|-------|--|---|-------|-------|---------|--------|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. HCl | | | | | | | | |
| | 0°C | 0,639 | 0,038 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,423 ⁺ ±0,001 ⁻ | 0,999 | 0,004 | 0,003 | 5 |
| | | | 0,032 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,425 ⁺ ±0,001 ⁻ | 0,999 | 0,006 | 0,003 | 6 |
| | 10°C | 0,646 | 0,033 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,414 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,999 | 0,007 | 0,007 | 6 |
| | 15°C | 0,650 | 0,042 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,408 ⁺ ±0,001 ⁻ | 0,999 | 0,004 | 0,003 | 5 |
| | 20°C | 0,653 | 0,031 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,405 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,999 | 0,005 | 0,006 | 6 |
| | 30°C | 0,663 | 0,033 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,402 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,999 | 0,007 | 0,007 | 6 |
| | 35°C | 0,669 | 0,041 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,391 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,999 | 0,005 | 0,008 | 5 |
| | 40°C | 0,673 | 0,033 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,392 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,999 | 0,007 | 0,007 | 6 |
| | 45°C | 0,686 | 0,044 ⁺ ±0,004 ⁻ | 0,387 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,999 | 0,005 | 0,009 | 5 |
| | 50°C | 0,692 | 0,035 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,389 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,999 | 0,008 | 0,009 | 6 |
| | 60°C | 0,696 | 0,040 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,372 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,999 | 0,003 | 0,006 | 5 |
| | | | 0,037 ⁺ ±0,002 ⁻ | 0,376 ⁺ ±0,003 ⁻ | 0,999 | 0,006 | 0,007 | 6 |
| 2. NaOH | | | | | | | | |
| | 0°C | 0,639 | -0,120 ⁺ ±0,037 ⁻ | 0,270 ⁺ ±0,010 ⁻ | 0,998 | 0,036 | 0,036 | 6 |
| | 10°C | 0,646 | -0,087 ⁺ ±0,038 ⁻ | 0,267 ⁺ ±0,010 ⁻ | 0,997 | 0,037 | 0,037 | 6 |
| | 20°C | 0,653 | -0,050 ⁺ ±0,026 ⁻ | 0,256 ⁺ ±0,007 ⁻ | 0,999 | 0,025 | 0,026 | 6 |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------|------|-------|--------------------|-------------------|-------|-------|-------|---|
| | 30°C | 0,663 | -0,014+ +0,022- | 0,252+ +0,006- | 0,999 | 0,021 | 0,023 | 6 |
| | 40°C | 0,673 | 0,008+ +0,019- | 0,245+ +0,005- | 0,999 | 0,018 | 0,020 | 6 |
| | 50°C | 0,692 | 0,026+ +0,015- | 0,241+ +0,004- | 0,999 | 0,014 | 0,016 | 6 |
| | 60°C | 0,696 | 0,017+ +0,011- | 0,234+ +0,003- | 0,999 | 0,011 | 0,013 | 6 |
| | 70°C | 0,707 | 0,024+ +0,051- | 0,218+ +0,013- | 0,993 | 0,049 | 0,061 | 6 |
| 3. КОН | | | | | | | | |
| | 0°C | 0,639 | 0,032+ +0,004- | 0,331+ +0,002- | 0,999 | 0,009 | 0,006 | 6 |
| | 10°C | 0,646 | 0,031+ +0,004- | 0,341+ +0,002- | 0,999 | 0,008 | 0,007 | 5 |
| | | | 0,038+ +0,002- | 0,335+ +0,001- | 0,999 | 0,006 | 0,004 | 6 |
| | 20°C | 0,653 | 0,027+ +0,004- | 0,338+ +0,002- | 0,999 | 0,007 | 0,006 | 5 |
| | | | 0,036+ +0,002- | 0,331+ +0,001- | 0,999 | 0,004 | 0,003 | 6 |
| | 30°C | 0,663 | 0,045+ +0,002- | 0,333+ +0,001- | 0,999 | 0,006 | 0,004 | 6 |
| | 40°C | 0,673 | 0,018+ +0,002- | 0,323+ +0,001- | 0,999 | 0,003 | 0,003 | 5 |
| | 60°C | 0,696 | 0,036+ +0,002- | 0,316+ +0,001- | 0,999 | 0,004 | 0,004 | 5 |
| | 80°C | 0,722 | 0,033+ +0,003- | 0,296+ +0,002- | 0,999 | 0,005 | 0,005 | 5 |
| 4. NaCl | | | | | | | | |
| | 0°C | 0,639 | 0,024+ +0,005- | 0,164+ +0,002- | 0,999 | 0,008 | 0,012 | 6 |
| | 10°C | 0,646 | 0,032+ +0,003- | 0,181+ +0,001- | 0,999 | 0,005 | 0,008 | 5 |
| | | | 0,029+ +0,003- | 0,180+ +0,001- | 0,999 | 0,005 | 0,007 | 6 |
| | 20°C | 0,653 | 0,028+ +0,003- | 0,190+ +0,001- | 0,999 | 0,003 | 0,005 | 5 |
| | | | 0,027+ +0,002- | 0,189+ +0,001- | 0,999 | 0,003 | 0,005 | 6 |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|---|
| 30°C | 0,663 | 0,038+ +0,002- | 0,201+ +0,001- | 0,999 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 6 |
| 40°C | 0,673 | 0,040+ +0,003- | 0,207+ +0,002- | 0,999 | 0,006 | 0,007 | 0,007 | 5 |
| 60°C | 0,696 | 0,043+ +0,006- | 0,220+ +0,003- | 0,999 | 0,010 | 0,013 | 0,013 | 5 |
| 80°C | 0,722 | 0,046+ +0,007- | 0,219+ +0,003- | 0,999 | 0,012 | 0,015 | 0,015 | 5 |
| | | 0,048+ +0,006- | 0,219+ +0,003- | 0,999 | 0,011 | 0,013 | 0,013 | 6 |
| 90°C | 0,734 | 0,047+ +0,006- | 0,220+ +0,003- | 0,999 | 0,011 | 0,013 | 0,013 | 5 |
| 100°C | 0,750 | 0,043+ +0,007- | 0,221+ +0,003- | 0,999 | 0,012 | 0,016 | 0,016 | 5 |
| | | 0,057+ +0,014- | 0,218+ +0,007- | 0,996 | 0,027 | 0,030 | 0,030 | 6 |
| 5. NaBr | | | | | | | | |
| 0°C | 0,639 | 0,022+ +0,005- | 0,209+ +0,003- | 0,999 | 0,011 | 0,012 | 0,012 | 6 |
| 10°C | 0,646 | 0,029+ +0,003- | 0,228+ +0,002- | 0,999 | 0,006 | 0,007 | 0,007 | 5 |
| | | 0,031+ +0,003- | 0,228+ +0,002- | 0,999 | 0,006 | 0,007 | 0,007 | 6 |
| 20°C | 0,653 | 0,026+ +0,003- | 0,240+ +0,001- | 0,999 | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 5 |
| | | 0,025+ +0,002- | 0,240+ +0,001- | 0,999 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 6 |
| 30°C | 0,663 | 0,034+ +0,001- | 0,255+ +0,001- | 0,999 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 6 |
| 40°C | 0,673 | 0,033+ +0,002- | 0,263+ +0,001- | 0,999 | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 5 |
| | | 0,033+ +0,001- | 0,263+ +0,001- | 0,999 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 6 |
| 6. KCl | | | | | | | | |
| 0°C | 0,639 | 0,022+ +0,005- | 0,092+ +0,003- | 0,996 | 0,010 | 0,030 | 0,030 | 6 |
| 10°C | 0,646 | 0,025+ +0,001- | 0,107+ +0,001- | 0,999 | 0,002 | 0,005 | 0,005 | 5 |
| | | 0,025+ +0,001- | 0,106+ +0,001- | 0,999 | 0,001 | 0,003 | 0,003 | 6 |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|---|
| | 20°C | 0,653 | 0,026+ +0,002- | 0,111+ +0,001- | 0,999 | 0,004 | 0,009 | 5 |
| | | | 0,024+ +0,001- | 0,113+ +0,001- | 0,999 | 0,001 | 0,004 | 6 |
| | 30°C | 0,663 | 0,035+ +0,002- | 0,123+ +0,001- | 0,999 | 0,003 | 0,008 | 6 |
| | 40°C | 0,673 | 0,035+ +0,003- | 0,127+ +0,002- | 0,999 | 0,006 | 0,012 | 5 |
| | | | 0,035+ +0,003- | 0,129+ +0,002- | 0,999 | 0,005 | 0,011 | 6 |
| | 50°C | 0,692 | 0,012+ +0,006- | 0,114+ +0,010- | 0,973 | 0,015 | 0,086 | 7 |
| 7. KBr | | | | | | | | |
| | 25°C | 0,660 | 0,036+ +0,002- | 0,134+ +0,001- | 0,999 | 0,004 | 0,009 | 5 |
| | 60°C | 0,696 | 0,039+ +0,006- | 0,171+ +0,003- | 0,999 | 0,011 | 0,019 | 5 |
| | 70°C | 0,707 | 0,041+ +0,007- | 0,176+ +0,004- | 0,999 | 0,012 | 0,020 | 5 |
| | 80°C | 0,722 | 0,044+ +0,008- | 0,181+ +0,004- | 0,999 | 0,013 | 0,022 | 5 |
| | 90°C | 0,735 | 0,045+ +0,008- | 0,185+ +0,004- | 0,999 | 0,014 | 0,022 | 5 |
| | 100°C | 0,750 | 0,046+ +0,008- | 0,189+ +0,004- | 0,999 | 0,014 | 0,022 | 5 |
| 8. LiCl | | | | | | | | |
| | 0°C | 0,639 | 0,047+ +0,009- | 0,367+ +0,005- | 0,999 | 0,018 | 0,014 | 5 |
| | 25°C | 0,660 | 0,047+ +0,010- | 0,356+ +0,004- | 0,999 | 0,021 | 0,015 | 5 |
| | 50°C | 0,692 | 0,048+ +0,003- | 0,344+ +0,001- | 0,999 | 0,005 | 0,004 | 5 |

^a Коэффициент корреляции

^б Стандартное отклонение

^в Нормированное стандартное отклонение

Таблица 2

Результаты статистической обработки параметров V_1 согласно уравнению (9) методом наименьших квадратов

| №№ пп | Электро- лит | $t(^{\circ}\text{C})$ | $\frac{\partial \Delta H_{\text{ио}}}{\partial c}$ | $\frac{\partial \Delta S_{\text{ип}}}{\partial c}$ | r^a | s^b | s_0^b |
|----------|-----------------|-----------------------|--|--|-------|-------|---------|
| | | | (ккал/моль) | (кал/моль $^{\circ}\text{K}$) | | | |
| 1. | HCl | 0--60 | $0,29 \pm 0,02$ | $-0,65 \pm 0,05$ | 0,986 | 0,003 | 0,053 |
| 2. | NaOH | 0--60 | $0,22 \pm 0,01$ | $-0,27 \pm 0,02$ | 0,993 | 0,003 | 0,052 |
| 3. | KOH | 0--80 | $0,22 \pm 0,03$ | $-0,58 \pm 0,09$ | 0,952 | 0,005 | 0,125 |
| 4. | NaCl | 0--60 | $-0,33 \pm 0,02$ | $-1,88 \pm 0,06$ | 0,991 | 0,003 | 0,056 |
| 5. | NaBr | 0--40 | $-0,45 \pm 0,02$ | $-2,49 \pm 0,06$ | 0,995 | 0,002 | 0,039 |
| 6. | KCl | 0--50 | $-0,29 \pm 0,02$ | $-1,44 \pm 0,07$ | 0,986 | 0,002 | 0,068 |
| 7. | KBr | 0--60 | $-0,32 \pm 0,03$ | $-1,65 \pm 0,03$ | 0,986 | 0,004 | 0,069 |
| 8. | LiCl | 0--50 | $-0,16 \pm 0,01$ | $-0,89 \pm 0,04$ | 0,997 | 0,001 | 0,073 |

^a—^b см. соответствующие примечания к табл. I.

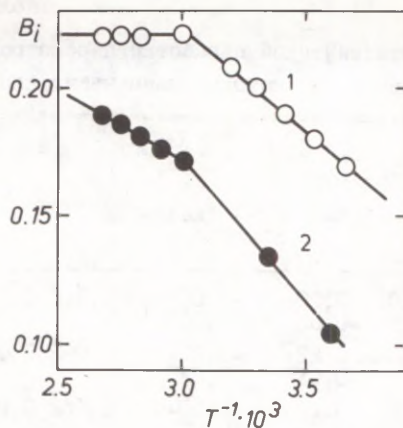


Рис. 1. Соблюдение линейной зависимости (6) для некоторых электролитов в водных растворах.
1 - NaCl, 2 - KBr

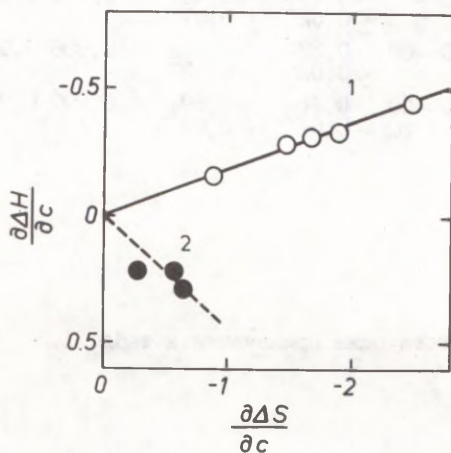


Рис. 2. Соблюдение линейности между параметрами $\frac{\partial \Delta H_{ir}}{\partial c}$ и $\frac{\partial \Delta S_{ir}}{\partial c}$ для галогенидов щелочных металлов.
1 - галогениды щелочных металлов, 2 - кислоты и основания.

и, следовательно,

$$B_1 = \frac{\partial \Delta G_{\text{ир}}}{\partial c} \cdot \frac{1}{\sqrt{RT}} = \frac{1}{\sqrt{RT}} \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{ир}}}{\partial c} \right) - \frac{1}{\sqrt{R}} \left(\frac{\partial \Delta S_{\text{ир}}}{\partial c} \right) =$$

$$= \frac{a_1}{T} + b_1, \quad (9)$$

где производные $(\partial \Delta H_{\text{ир}}/\partial c)$ и $(\partial \Delta S_{\text{ир}}/\partial c)$ являются некоторыми постоянными ввиду наблюдения линейной зависимости (7).

Результаты статистической обработки методом линейных наименьших квадратов специфических параметров B_1 согласно уравнению (9) приведены в табл. 2. Можно указывать на хорошее соблюдение этого уравнения для всех рассмотренных электролитов вплоть до некоторой максимальной температуры (около 60°C). При более высоких температурах наблюдается излом на линейной зависимости (9) и далее эта зависимость характеризуется значительно меньшим наклоном (см. рис. 1). Полученные коэффициенты $(\partial \Delta H_{\text{ир}}/\partial c)$ и $(\partial \Delta S_{\text{ир}}/\partial c)$ для галогенидов щелочных металлов линейны между собой (см. рис. 2). Эта линейность выражается в виде следующего уравнения:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{ир}}}{\partial c} \right) = -(0,019 \pm 0,028) + (0,174 \pm 0,016) \frac{\partial \Delta S_{\text{ир}}}{\partial c} \quad (10)$$

$$(r = 0,988; s = 0,019; s_0 = 0,091).$$

Следует отметить, что отрезок ординаты последней зависимости практически равен нулю, т.е. в сущности наблюдается пропорциональность между коэффициентами $(\partial \Delta H_{\text{ир}}/\partial c)$ и $(\partial \Delta S_{\text{ир}}/\partial c)$. Данная зависимость характерна, по-видимому, только для близких по валентному типу и строению электролитов, так как существенно отклоняются точки для кислот и оснований, а также для CaCl_2 (см. рис. 2). Обобщение таких закономерностей пока невозможно из-за отсутствия более широкого экспериментального материала, особенно для электролитов высших валентных типов.

Литература

1. М.М. Карельсон, этот журнал, 21, вып. 2(74), 168 (1984).
2. М.М. Карельсон, Т. Сепп, этот журнал, 21, вып. 3(75), 339 (1984).

3. М.М. Карельсон, Т. Сепп, этот журнал, 22, вып. 3(79), 339 (1985).
4. М.М. Карельсон, этот журнал, 22, вып. 3(79), 361 (1985).
5. Справочник по электрохимии, под ред. А.М. Сухотина. Л., 1981.
6. D. Dobos, Electrochemical Data, Akademiai Kiado, Budapest, 1975.
7. H.S. Harned, O.E. Schupp, Jr., J. Am. Chem. Soc., 52, No10, 3886 (1930).

УДК 541.135

СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

У. Коэффициенты активности сильных электролитов в
неводных растворителях

М.М. Карельсон, Т. Сепп

Лаборатория химической кинетики и катализа, Тартуский госу-
дарственный университет, 202400, г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 26 декабря 1986 г.

Приведены результаты статистической обработ-
ки коэффициентов активности сильных электролитов
в некоторых неводных растворителях (метанол, этан-
нол, формамид, N-метилформамид, N-ацетилацета-
мид) согласно предложенной ранее авторами простой
структурной теории растворов электролитов. Пока-
зана применимость этой теории для ряда неассоци-
ированных электролитов в этих растворителях. Об-
суждена зависимость специфических параметров V_S ,
описывающих взаимодействие между электролитом и
растворителем, от структуры молекулы электролита.

Значительный теоретический и практический интерес пред-
ставляет проверка применимости предложенной нами ранее мо-
дели растворов электролитов¹ в случае неводных растворов.
Согласно этой модели парциальная избыточная свободная энер-
гия электролита в растворе состоит из двух вкладов:

$$\Delta G_{\text{изб}} = \Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{ир}} \quad (I)$$

Первый из них, $\Delta G_{\text{эл}}$, соответствует электростатическому
межонному взаимодействию и имеет следующую форму²:

$$\Delta G_{эл} = \frac{24,7689}{\varepsilon} z_+ z_- \nu \sqrt[3]{\nu C} \quad , \quad (2)$$

где ε обозначает диэлектрическую проницаемость растворителя, z_+ и z_- — ионные заряды, ν — число ионов в молекуле электролита и C — концентрация электролита в растворе (моль/л).

Парциальная избыточная свободная энергия электролита, связанная с его влиянием на структуру растворителя, $\Delta G_{ир}$, имеет следующий вид:

$$\Delta G_{ир} = 2\nu RTV_S C \quad , \quad (3)$$

где через V_S обозначен специфический объем переструктурирования растворителя данным электролитом¹. Учитывая формальную связь между логарифмом коэффициента активности и парциальной избыточной свободной энергией, из уравнений (1—3) можно получить следующее выражение для коэффициентов активности электролита в растворе:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{24,7689}{\varepsilon RT} z_+ z_- \sqrt[3]{\nu C} + 2V_S C = a_t \sqrt[3]{\nu C} + B_1 C \quad , \quad (4)$$

где a_t является теоретическим множителем, зависящим только от валентного типа электролита, температуры и диэлектрической проницаемости растворителя, а B_1 — специфический параметр данного электролита в данном растворителе.

В табл. I приведены результаты статистической обработки данных по коэффициентам активности электролитов в разных растворителях (метанол, этанол, формамид, N-метилформамид, N-метилацетамид) согласно уравнению:

$$\ln \gamma_{\pm}^e = \Delta \ln \gamma_{\pm}^e + a_t \sqrt[3]{\nu C} + B_1 C \quad , \quad (5)$$

где отрезок ординаты $\Delta \ln \gamma_{\pm}^e$ учитывает разную стандартизацию приведенных в литературе коэффициентов активности (экспериментальные данные взяты из источников^{3, 4}). В табл. I приведены также значения теоретических наклонов a_t в члене электростатического межионного взаимодействия. Следует от-

Таблица I

Результаты обработки данных по коэффициентам активности неводных растворов электролитов при 25°C согласно уравнению (5) методом наименьших квадратов.

| № пп | Электролит | $\Delta \ln \gamma_{\pm}$ | a_t | B_i | a_r | b_s | B_{s_0} |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|------------------|-----------------|-------|-------|-----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1. Метанол (a_t (теор.) = -1,582) | | | | | | | |
| 1. | HCl | 0,02+ +0,01- | -2,02+ +0,03- | 0,65+ +0,05- | 0,999 | 0,010 | 0,007 |
| 2. | LiCl | 0,13+ +0,04- | -1,73+ +0,14- | 1,13+ +0,14- | 0,990 | 0,030 | 0,061 |
| 3. | NaCl | 0,06+ +0,02- | -1,58+ +0,14- | 1,43+ +0,07- | 0,997 | 0,017 | 0,037 |
| 4. | NaBr | 0,07+ +0,01- | -1,86+ +0,03- | 0,57+ +0,02- | 0,999 | 0,010 | 0,010 |
| 5. | KCl | 0,08+ +0,01- | -1,54+ +0,01- | 1,51+ +0,06- | 0,999 | 0,007 | 0,022 |
| 6. | KBr | 0,22+ +0,03- | -1,53+ +0,12- | 4,48+ +0,31- | 0,999 | 0,008 | 0,020 |
| 7. | KI | 0,10+ +0,02- | -1,60+ +0,10- | 2,25+ +0,18- | 0,986 | 0,025 | 0,062 |
| 8. | RbCl | 0,09+ +0,01- | -1,61+ +0,08- | 1,55+ +0,39- | 0,999 | 0,007 | 0,019 |
| 9. | Pr ₄ NI | 0,08+ +0,01- | -1,33+ +0,02- | 0,25+ +0,01- | 0,999 | 0,007 | 0,007 |
| 10. | Bu ₄ NI | 0,14+ +0,01- | -1,71+ +0,04- | 0,45+ +0,03- | 0,999 | 0,013 | 0,012 |
| 2. Этанол (a_t (теор.) = -2,125) | | | | | | | |
| 11. | HCl | -0,04+ +0,04- | -2,32+ +0,07- | 0,62+ +0,04- | 0,995 | 0,049 | 0,028 |
| 12. | HBr | -0,11+ +0,05- | -2,15+ +0,03- | 2,76+ +0,10- | 0,996 | 0,016 | 0,045 |
| 13. | NaBr | 0,16+ +0,01- | -2,09+ +0,08- | 2,09+ +0,17- | 0,999 | 0,006 | 0,017 |
| 14. | NaI | -0,08+ +0,09- | -2,37+ +0,22- | 1,12+ +0,12- | 0,985 | 0,095 | 0,042 |
| 15. | Pr ₄ NI | 0,21+ +0,04- | -2,70+ +0,13- | 0,69+ +0,16- | 0,999 | 0,020 | 0,018 |

Продолжение таблицы I

| .I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|
| 16. Bu ₄ NI | | 0,21+ +0,04- | -2,79+ +0,10- | 0,83+ +0,06- | 0,998 | 0,033 | 0,020 |
| 3. <u>Формаид</u> (a _t (теор.) = -0,472) | | | | | | | |
| 17. HCl | | 0,02+ +0,01- | -0,37+ +0,02- | 0,47+ +0,09- | 0,999 | 0,001 | 0,017 |
| 18. NaCl | | 0,08+ +0,01- | -0,51+ +0,03- | 0,40+ +0,03- | 0,997 | 0,002 | 0,033 |
| 19. CsCl | | 0,05+ +0,01- | -0,50+ +0,04- | 0,16+ +0,04- | 0,997 | 0,004 | 0,029 |
| 4. <u>N-метилформаид</u> (a _t (теор.) = -0,283) | | | | | | | |
| 20. LiCl | | 0,01+ +0,01- | -0,19+ +0,01- | -1,85+ +0,03- | 0,999 | 0,001 | 0,002 |
| 21. NaCl | | 0,06+ +0,20- | -0,39+ +0,09- | 0,61+ +0,25- | 0,973 | 0,004 | 0,094 |
| 22. NaBr | | 0,01+ +0,01- | -0,19+ +0,02- | 0,04+ +0,05- | 0,999 | 0,001 | 0,018 |
| 5. <u>N-ацетилацетилаид</u> (a _t (теор.) = -0,294) | | | | | | | |
| 23. LiCl | | -0,02+ +0,01- | -0,27+ +0,04- | 0,68+ +0,07- | 0,999 | 0,004 | 0,028 |
| 24. NaCl | | 0,02+ +0,01- | -0,21+ +0,01- | 0,68+ +0,01- | 0,999 | 0,001 | 0,007 |
| 25. NaBr | | -0,01+ +0,01- | -0,14+ +0,01- | 0,72+ +0,01- | 0,999 | 0,002 | 0,006 |
| 26. NaI | | 0,01+ +0,01- | -0,34+ +0,01- | 0,94+ +0,01- | 0,999 | 0,002 | 0,002 |
| 27. KBr | | -0,13+ +0,01- | -0,20+ +0,01- | 0,50+ +0,01- | 0,999 | 0,001 | 0,003 |
| 28. CsI | | 0,01+ +0,01- | -0,16+ +0,01- | 0,36+ +0,13- | 0,999 | 0,001 | 0,023 |
| 29. LiNO ₃ | | 0,02+ +0,01- | -0,25+ +0,01- | 0,82+ +0,01- | 0,999 | 0,001 | 0,004 |
| 30. NaNO ₃ | | 0,02+ +0,01- | -0,21+ +0,01- | 0,08+ +0,01- | 0,999 | 0,001 | 0,004 |
| 31. Me ₄ NCI | | -0,01+ +0,01- | -0,12+ +0,02- | -0,11+ +0,02- | 0,999 | 0,002 | 0,024 |
| 32. Et ₄ NCI | | -0,01+ +0,01- | -0,11+ +0,02- | 0,20+ +0,02- | 0,995 | 0,004 | 0,038 |

Продолжение таблицы I

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|
| 33. | Pr_4NCl | $-0,01^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,13^+$ $\pm 0,01^-$ | $0,31^+$ $\pm 0,01^-$ | 0,999 | 0,003 | 0,015 |
| 34. | Bu_4NCl | $-0,01^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,09^+$ $\pm 0,02^-$ | $0,36^+$ $\pm 0,02^-$ | 0,999 | 0,004 | 0,015 |
| 35. | Et_4NBr | $0,01^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,16^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,15^+$ $\pm 0,01^-$ | 0,999 | 0,002 | 0,008 |
| 36. | Pr_4NBr | $0,03^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,27^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,01^+$ $\pm 0,01^-$ | 0,999 | 0,002 | 0,009 |
| 37. | Bu_4NBr | $0,03^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,27^+$ $\pm 0,01^-$ | $0,08^+$ $\pm 0,01^-$ | 0,999 | 0,002 | 0,016 |
| 38. | HCOOLi | $0,06^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,32^+$ $\pm 0,05^-$ | $-0,18^+$ $\pm 0,07^-$ | 0,999 | 0,005 | 0,024 |
| 39. | CH_3COOLi | $0,02^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,23^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,32^+$ $\pm 0,01^-$ | 0,999 | 0,001 | 0,004 |
| 40. | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOLi}$ | $0,01^+$ $\pm 0,02^-$ | $-0,27^+$ $\pm 0,01^-$ | $-0,20^+$ $\pm 0,01^-$ | 0,999 | 0,001 | 0,005 |

а коэффициент корреляции

б стандартное отклонение

в нормированное стандартное отклонение

иметь хорошее согласие экспериментальных наклонов (из уравнения (5)) с их теоретическими значениями в случае растворов электролитов в метаноле, этаноле и формамиде. В случае растворов в *N*-метилформамиде и *N*-метилацетамиде наблюдается большой разброс полученных из двухпараметровой обработки (5) значений наклонов a_t . Однако следует отметить, что эти растворители имеют очень высокие значения диэлектрической проницаемости (182,4 и 165,5, соответственно), приводящие к маленьким значениям параметра a_t . Поэтому, ввиду значительной относительной погрешности измеряемых величин в разбавленных растворах, точное определение наклона a_t затруднительно.

Исходя из этого, произведена также статистическая обработка данных согласно упрощенному уравнению

Таблица 2

Результаты обработки данных по коэффициентам активности неводных растворов электролитов при 25°C согласно уравнению (6) методом наименьших квадратов.

| № пп | Электролит | $\ln \gamma_{\pm}^{\prime}$ | B_{\pm} | B | | |
|-------------------------|--------------------|-----------------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | | a_r | b_s | s_o |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| <u>1. Метанол</u> | | | | | | |
| 1. | HCl | -0,06±0,10 | -0,01±0,07 | 0,043 | 0,043 | 0,289 |
| 2. | LiCl | 0,09±0,01 | 0,99±0,06 | 0,994 | 0,033 | 0,045 |
| 3. | NaCl | 0,06±0,01 | 1,46±0,21 | 0,991 | 0,015 | 0,038 |
| 4. | NaBr | -0,03±0,07 | 0,38±0,02 | 0,983 | 0,025 | 0,049 |
| 5. | KCl | 0,08±0,01 | 1,77±0,16 | 0,980 | 0,006 | 0,088 |
| 6. | KBr | 0,12±0,01 | 2,38±0,07 | 0,999 | 0,008 | 0,014 |
| 7. | KI | 0,10±0,01 | 2,21±0,06 | 0,997 | 0,024 | 0,028 |
| 8. | RbCl | 0,08±0,01 | 1,42±0,10 | 0,983 | 0,007 | 0,070 |
| 9. | Pr ₄ NI | 0,16±0,01 | 0,40±0,02 | 0,991 | 0,020 | 0,039 |
| 10. | Bu ₄ NI | 0,09±0,01 | 0,38±0,01 | 0,996 | 0,017 | 0,028 |
| <u>2. Этанол</u> | | | | | | |
| 11. | HCl | -0,07±0,01 | 0,27±0,01 | 0,995 | 0,042 | 0,028 |
| 12. | HBr | -0,12±0,01 | 2,66±0,20 | 0,986 | 0,014 | 0,075 |
| 13. | NaBr | 0,16±0,01 | 2,16±0,04 | 0,999 | 0,001 | 0,020 |
| 14. | NaI | -0,04±0,06 | 2,02±0,09 | 0,985 | 0,207 | 0,042 |
| 15. | Pr ₄ NI | 0,38±0,26 | 0,03±0,11 | 0,122 | 0,044 | 0,444 |
| 16. | Bu ₄ NI | -0,06±0,03 | 0,44±0,04 | 0,984 | 0,071 | 0,096 |
| <u>3. Формамид</u> | | | | | | |
| 17. | HCl | 0,04±0,01 | 0,89±0,05 | 0,992 | 0,002 | 0,056 |
| 18. | NaCl | 0,04±0,01 | 0,30±0,01 | 0,997 | 0,004 | 0,030 |
| 19. | CsCl | 0,04±0,01 | 0,14±0,01 | 0,985 | 0,004 | 0,063 |
| <u>4. Метилформамид</u> | | | | | | |
| 20. | LiCl | 0,03±0,01 | -1,57±0,02 | 0,999 | 0,001 | 0,014 |
| 21. | NaCl | 0,04±0,01 | 0,32±0,05 | 0,924 | 0,004 | 0,144 |
| 22. | NaBr | 0,03±0,01 | 0,31±0,02 | 0,984 | 0,001 | 0,073 |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------|------------|-------|-------|-------|
| 5. Метилацетамид | | | | | | |
| 23. | LiCl | 0,51±0,01 | 1,09±0,07 | 0,994 | 0,015 | 0,063 |
| 24. | NaCl | 0,04±0,01 | 0,81±0,02 | 0,999 | 0,005 | 0,027 |
| 25. | NaBr | 0,05±0,01 | 0,86±0,02 | 0,998 | 0,011 | 0,020 |
| 26. | NaI | 0,05±0,01 | 1,06±0,01 | 0,999 | 0,010 | 0,012 |
| 27. | KBr | 0,04±0,01 | 0,62±0,02 | 0,998 | 0,006 | 0,028 |
| 28. | CsI | 0,04±0,01 | 0,53±0,02 | 0,996 | 0,008 | 0,047 |
| 29. | LiNO ₃ | 0,04±0,01 | 0,87±0,01 | 0,999 | 0,010 | 0,048 |
| 30. | NaNO ₃ | 0,04±0,01 | 0,15±0,01 | 0,989 | 0,004 | 0,018 |
| 31. | Me ₄ NC1 | 0,05±0,01 | 0,09±0,03 | 0,827 | 0,014 | 0,203 |
| 32. | Et ₄ NC1 | 0,06±0,01 | 0,36±0,02 | 0,990 | 0,010 | 0,049 |
| 33. | Pr ₄ NC1 | 0,06±0,01 | 0,44±0,01 | 0,996 | 0,020 | 0,042 |
| 34. | Bu ₄ NC1 | 0,06±0,01 | 0,53±0,02 | 0,995 | 0,013 | 0,031 |
| 35. | Et ₄ NBr | 0,05±0,01 | -0,04±0,01 | 0,793 | 0,016 | 0,251 |
| 36. | Pr ₄ NBr | 0,04±0,01 | 0,01±0,01 | 0,805 | 0,003 | 0,188 |
| 37. | Bu ₄ NBr | 0,04±0,01 | 0,09±0,01 | 0,996 | 0,003 | 0,028 |
| 38. | HCOOLi | 0,02±0,01 | -0,34±0,03 | 0,986 | 0,013 | 0,068 |
| 39. | CH ₃ COOLi | 0,04±0,01 | -0,23±0,01 | 0,993 | 0,009 | 0,082 |
| 40. | C ₂ H ₅ COOLi | 0,04±0,01 | -0,10±0,03 | 0,916 | 0,009 | 0,159 |

a—B см. соответствующие примечания к табл. 1.

$$\ln \gamma_{\pm} - a_t \sqrt{C} = \Delta \ln \gamma_{\pm} + B_1 C, \quad (6)$$

где в левой части стоит известная функция, вычисленная на основе теоретического значения a_t . Результаты обработки данных по этому уравнению приведены в табл. 2.

Следует отметить, что значения параметров B_1 в спиртовых растворах несколько выше, чем в водных растворах (см. 5). На основе ограниченного экспериментального материала нельзя, однако, вывести какую-либо общую зависимость между значениями B_1 в спиртовых и водных растворах. В случае N-метилацетамида (МАН) полученных для галогенидов щелоч-

ных металлов величины V_1 находятся в удовлетворительной корреляции с соответствующими величинами в воде. Эта зависимость имеет следующий вид:

$$V_1(\text{ММА}) = (0,28 \pm 0,04) + (1,99 \pm 0,15)V_1(\text{H}_2\text{O}) \quad (7)$$

$$(\tau = 0,988; \quad s = 0,038; \quad s_0 = 0,076)$$

Наклон этой зависимости больше единицы, т.е. структурообразующий объем электролита в N-метилацетамиде больше соответствующего объема в воде.

Особо следует отметить существование линейной зависимости величин V_1 от собственных объемов органических электролитов в N-метилацетамиде. Последние оценены из молекулярной рефракции для данного соединений ($\sum R_D$). Для электролитов серии $\text{Алк}_4\text{NC1}$, где Алк обозначает некоторый алкильный заместитель, эта зависимость характеризуется следующими параметрами (на шкале V_S ($\text{см}^3/\text{моль}$)):

$$V_S = (67,7 \pm 5,7) + (2,15 \pm 0,09)\sum R_D \quad (8)$$

$$(\tau = 0,998; \quad s = 3,60; \quad s_0 = 0,040)$$

Для электролитов серии $\text{Алк}_4\text{NBг}$

$$V_S = (-120,9 \pm 18,2) + (1,75 \pm 0,24)\sum R_D \quad (9)$$

$$(\tau = 0,991; \quad s = 6,25; \quad s_0 = 0,135),$$

а для электролитов $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOLi}$ ($n = 0,1,2$):

$$V_S = (-265,5 \pm 7,6) + (12,94 \pm 0,60)\sum R_D \quad (10)$$

$$(\tau = 0,999; \quad s = 3,98; \quad s_0 = 0,047)$$

Соблюдение таких закономерностей указывает на прямую корреляцию между собственными объемами и объемами переструктурирования растворителя органических ионов. Разные отрезки ординаты обусловлены разной структуроизменяющей способностью противоионов органических ионов в этих электролитах. В случае тетраалкиламмониевых хлоридов и бромидов наклоны такой зависимости близки, но значения их существенно ниже по сравнению в соответствующим наклоном для карбоксилатов лития. Последний, в свою очередь, близок к значению наклона аналогичной зависимости для алкилкарбоксилатов натрия в вод-

ных растворах ($12,53 \pm 0,16^1$). Это может указывать на одинаковый механизм влияния анионов на структуру разных растворителей. Однако структурирующая способность органических ионов существенно зависит от их зарядного типа.

Литература

1. М.М. Карельсон. Этот журнал, 21, № 2(74), 168 (1984).
2. М.М. Карельсон. Этот журнал, 22, № 3(79), 361 (1985).
3. D. Dobos, Electrochemical Data, Akademiai Kiado, Budapest, 1975.
4. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Под ред. Г.М. Полторацкого. Л., "Химия", 1984.
5. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Этот журнал, 21, № 3(75), 339 (1984).

УДК 541.133.08

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КОНДУКТО-
МЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Х. Куура, М.М. Карельсон

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

Поступило 26 декабря 1986 г.

Измерен дифференциально-кондуктометрический эффект при добавлении разных неэлектролитов к растворам хлорида натрия в воде и хлорида лития в изоамиловом спирте при температурах 18^o, 25^o и 35 С. Обсуждена температурная зависимость полученных параметров переструктурирования V_S растворов электролитов.

В предыдущих работах¹⁻⁴ приведены результаты дифференциально-кондуктометрического исследования влияния малых добавок неэлектролитов на структуру растворов сильных электролитов в воде и неводных растворителях. В методе дифференциальной кондуктометрии определяется величина

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

где k обозначает константу измерительной ячейки (в см⁻¹), C_S — концентрацию маленькой добавки неэлектролита ($\sim 10^{-2}$ моль/л), а R_0 и R_x — сопротивления раствора до и после добавления исследуемого вещества, соответственно (в омах). ΔR является поправочным членом, который учитывает изменение сопротивления раствора, обусловленное разбавлением.

Показано¹, что величина γ просто связана с объемом переструктурирования растворителя данным добавляемым веществом, V_S :

$$\gamma = V_S \kappa, \quad (2)$$

где κ является удельной электропроводностью чистого раствора электролита данной концентрации. Молярный объем V_S соответствует той доле от общего объема раствора, в которой имеет место изменение проводящей активности ионов электролита (в случае положительных значений V_S ионы переходят из проводящего состояния в непроводящее, а в случае отрицательных значений V_S происходит обратное явление). Параметр V_S характеризует, таким образом, специфическое взаимодействие между добавляемым неэлектролитом и растворителем.

В предыдущих работах изучен дифференциально-кондуктометрический эффект при постоянной температуре (25°C). Однако хорошо известно, что структурированность жидкостей и растворов сильно зависит от температуры⁵⁻⁷. Поэтому следует ожидать зависимости параметра V_S также от температуры. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния малых добавок этилового, изобутилового и изоамилового спиртов и ацетонитрила на электропроводность водных растворов, а также влияния малых добавок воды, этилового и изобутилового спиртов на электропроводность растворов хлорида лития в изоамиловом спирте при 18°C, 25°C и 35°C. Следует подчеркнуть, что из-за значительной зависимости электропроводности сильных электролитов от температуры методика дифференциальной кондуктометрии требует очень точного термостатирования измерительной ячейки ($\pm 0,001^\circ$). Поэтому технически очень трудно исследовать соответствующие эффекты в более широком интервале температур.

Экспериментальная часть

Этанол (марки ч.д.а.) был высушен над окисью кальция и перегнан. Использовалась фракция с т.к. 78,4°C (760 mm Hg) и $d_{25}^{25} = 0,7898$.

Изобутиловый спирт (марки ч.д.а.) был очищен путем дистилляции. Использовалась фракция с т.кип. 107,5°C, имевшая значения $d_{25}^{25} = 0,8019$ и $n_D^{20} = 1,3960$.

Изоамиловый спирт (марки ч.) был очищен путем дистилляции. Использовалась фракция с т. кип. $130,5^{\circ}\text{C}$ и имевшая значения $d_{25}^{25} = 0,8123$ и $d_D^{20} = 1,4080$.

Ацетонитрил (марки ч.д.а.) был обработан с КОН и перегнан. Главная фракция подвергалась обработке с CaH_2 и перегонке. Использовалась фракция с т.к. $101,5^{\circ}\text{C}$ (760 mm Hg) и $d_4^{20} = 1,0329$.

В качестве препарата жидкой воды использовался деионизованный бидистиллят.

Дифференциально-кондуктометрические измерения были проведены на ранее описанной аппаратуре⁹. Для предотвращения поглощения влаги из воздуха измерительная ячейка была изолирована трубками с окисью кальция. Постоянная ячейки была $19,40 \text{ см}^{-1}$. Для измерения сопротивления более разбавленных растворов использовалось параллельное сопротивление ($R_{\text{п}} = 9907, 0 \text{ ом}$) к измерительной ячейке. Эффект разбавления ΔR в формуле (I) учитывался согласно ранее приведенной процедуре².

Обсуждение результатов

Вычисленные по формуле (I) значения γ для разных добавок к растворам электролитов в воде и изоамиловом спирте приведены в таблицах I—6. Зависимость этих величин от удельной электропроводности раствора электролита κ согласно формуле

$$\gamma = v_S \kappa + a_0, \quad (3)$$

где отрезок ординаты a_0 учитывает (маленькую) собственную электропроводность добавляемого вещества, характеризуется параметрами соответствующих линейных регрессий, которые приведены в таблицах 7 и 8. Следует отметить, что во всех исследованных случаях наблюдается монотонное убывание значений v_S с ростом температуры растворов (см. рис. 1 и 2). Согласно применяемой при выводе уравнения (I) двухструктурной модели растворов и жидкостей (см.¹), такое явление указывает на уменьшение структуроуменьшающего влияния добавленных веществ на структуру раствора с повышением температуры. Это относится в равной мере к структурообразующему и струк-

Таблица 1

Дифференциальные электропроводности γ этанола и изобутилового спирта в водных растворах хлорида натрия при 18°C

| C_{NaCl} (M) | α ($\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) | γ | |
|-----------------------|--|----------|--------------------|
| | | этанол | изобутиловый спирт |
| 0,378 | 0,0312 | 4,2 | 6,4 |
| 0,774 | 0,0592 | 8,4 | 9,9 |
| 1,066 | 0,0777 | 9,7 | 16,4 |
| 1,125 | 0,0812 | 10,5 | 17,8 |
| 2,439 | 0,1482 | 22,7 | 28,8 |
| 3,391 | 0,1776 | 25,3 | 44,0 |
| 3,952 | 0,1925 | 27,7 | 47,1 |
| 4,803 | 0,2091 | 25,3 | 51,9 |

Таблица 2

Дифференциальные электропроводности γ этанола и изобутилового спирта в водных растворах хлорида натрия при 35°C

| C_{NaCl} (M) | α ($\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) | γ | |
|-----------------------|--|----------|--------------------|
| | | этанол | изобутиловый спирт |
| 0,370 | 0,0433 | 4,4 | 7,2 |
| 1,034 | 0,1022 | 10,9 | 16,9 |
| 1,255 | 0,1236 | 13,9 | 18,1 |
| 1,892 | 0,1564 | 13,6 | 22,9 |
| 2,375 | 0,1968 | 19,7 | 36,4 |
| 2,804 | 0,2221 | 22,2 | 37,8 |
| 3,728 | 0,2590 | 26,9 | 43,0 |

Таблица 3

Дифференциальные электропроводности χ изоамилового спирта и ацетонитрила в водных растворах хлорида натрия при 18°C

| $C_{NaCl}^{(M)}$ | χ ($om^{-1} \text{ cm}^{-1}$) | χ | |
|------------------|---|-------------------|-------------|
| | | изоамиловый спирт | ацетонитрил |
| 0,144 | 0,0127 | 3,4 | 0,7 |
| 0,399 | 0,0327 | 7,1 | 1,7 |
| 0,987 | 0,0712 | 19,1 | 4,4 |
| 1,002 | 0,0738 | 21,5 | 4,8 |
| 1,590 | 0,1070 | 27,4 | 7,3 |
| 2,143 | 0,1355 | 35,9 | 12,4 |
| 2,617 | 0,1558 | 39,1 | 14,4 |
| 3,294 | 0,1760 | 50,5 | 18,4 |
| 3,988 | 0,1941 | 53,1 | 19,7 |

Таблица 4

Дифференциальные электропроводности χ изоамилового спирта и ацетонитрила в водных растворах хлорида натрия при 35°C

| $C_{NaCl}^{(M)}$ | χ ($om^{-1} \text{ cm}^{-1}$) | χ | |
|------------------|---|-------------------|-------------|
| | | изоамиловый спирт | ацетонитрил |
| 0,278 | 0,0332 | 5,1 | 2,5 |
| 0,567 | 0,0630 | 12,3 | 2,7 |
| 1,013 | 0,1020 | 21,4 | 4,0 |
| 1,633 | 0,1491 | 25,6 | 7,7 |
| 2,135 | 0,1835 | 29,3 | 8,6 |
| 2,757 | 0,2169 | 38,2 | 12,1 |
| 2,858 | 0,2245 | 44,1 | 13,5 |

Таблица 5

Дифференциальные электропроводности χ воды, этанола и изобутилового спирта в растворах хлорида лития в изоамиловом спирте при 18°C

| C_{LiCl} (M) | $\kappa \cdot 10^3$ ($\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) | $\chi \cdot 10^3$ | | |
|----------------|---|-------------------|--------|--------------------|
| | | вода | этанол | изобутиловый спирт |
| 0,018 | 0,0143 | - | -7,0 | 0,1 |
| 0,057 | 0,0374 | -21,8 | - | - |
| 0,086 | 0,0514 | - | -21,3 | -6,2 |
| 0,103 | 0,0588 | -29,9 | - | - |
| 0,154 | 0,0782 | -50,4 | -34,4 | -12,8 |
| 0,222 | 0,1006 | -57,9 | - | - |
| 0,239 | 0,1050 | - | -42,2 | -21,8 |
| 0,249 | 0,1089 | -58,1 | - | - |
| 0,377 | 0,1411 | -61,5 | -50,5 | -21,2 |
| 0,389 | 0,1447 | - | -53,1 | -26,2 |
| 0,438 | 0,1554 | -84,4 | - | - |
| 0,693 | 0,2172 | - | -82,9 | -26,5 |
| 0,789 | 0,2444 | - | -84,8 | -36,5 |
| 0,875 | 0,2695 | -129,0 | - | - |

туруразрыхляющему эффектам. Первый из них наблюдается в случае добавок органических неэлектролитов к водным растворам хлорида натрия (положительные значения v_s), а второй — в случае добавок гидроксилсодержащих соединений к растворам хлорида лития в изоамиловом спирте (отрицательные значения v_s).

Полученные в этой работе результаты находятся в полном согласии с предложенной нами структурной моделью растворов электролитов⁹, так как увеличение термической подвижности молекул растворителя приводит к уменьшению собственной структурированности, а также к уменьшению переструкту-

Таблица 6

Дифференциальные электропроводности γ воды, этанола и изобутилового спирта в растворах хлорида лития в изоамиловом спирте при 35°C

| $C_{LiCl} (M)$ | $\alpha \cdot 10^3$ ($OM^{-1} \text{ CM}^{-1}$) | $\gamma \cdot 10^3$ | | |
|----------------|--|---------------------|--------|--------------------|
| | | вода | этанол | изобутиловый спирт |
| 0,041 | 0,0305 | - | -18,1 | -3,6 |
| 0,086 | 0,0628 | - | -26,8 | -7,2 |
| 0,114 | 0,0823 | -48,1 | - | - |
| 0,129 | 0,0925 | - | -40,2 | -11,6 |
| 0,134 | 0,0959 | -55,2 | - | - |
| 0,156 | 0,1112 | -55,3 | - | - |
| 0,191 | 0,1335 | -91,9 | - | - |
| 0,194 | 0,1351 | - | -53,6 | -12,1 |
| 0,221 | 0,1520 | - | -61,1 | -17,2 |
| 0,242 | 0,1658 | -99,0 | - | - |
| 0,298 | 0,1982 | - | -70,4 | -21,0 |
| 0,400 | 0,2533 | -128,0 | - | - |
| 0,438 | 0,2727 | - | -85,3 | -22,5 |
| 0,491 | 0,2972 | -154,2 | - | - |
| 0,510 | 0,3066 | - | -108,0 | -30,9 |
| 0,570 | 0,3311 | -175,1 | - | - |
| 0,583 | 0,3365 | - | -115,2 | -28,8 |
| 0,822 | 0,4135 | -201,0 | - | - |
| 0,852 | 0,4203 | - | -141,1 | -46,6 |

Таблица 7

Результаты статистической обработки дифференциально-кондуктометрических данных в водных растворах согласно уравнению (3) методом наименьших квадратов.

| Неэлектролит | $t^{\circ}(C)$ | a_0 | V_S ($cm^3/моль$) | r^a | s^b | $s_0^в$ |
|-----------------------|----------------|----------------|--------------------------|-------|-------|---------|
| 1. Этанол | 18°C | $-0,8 \pm 0,8$ | $148,3 \pm 6,6$ | 0,995 | 1,0 | 0,04 |
| | 35°C | $-1,4 \pm 2,0$ | $99,4 \pm 9,4$ | 0,978 | 1,7 | 0,09 |
| 2. Изобутиловый спирт | 18°C | $-3,5 \pm 2,0$ | $256,4 \pm 14,2$ | 0,991 | 2,6 | 0,05 |
| | 35°C | $-1,5 \pm 1,7$ | $172,8 \pm 8,7$ | 0,992 | 1,9 | 0,05 |
| 3. Изоамиловый спирт | 18°C | $-1,1 \pm 1,4$ | $276,5 \pm 11,3$ | 0,994 | 2,0 | 0,04 |
| | 35°C | $-1,1 \pm 2,9$ | $186,9 \pm 18,5$ | 0,976 | 3,2 | 0,09 |
| 4. Ацетонитрил | 18°C | $-2,3 \pm 1,2$ | $109,4 \pm 8,8$ | 0,975 | 1,8 | 0,08 |
| | 35°C | $-2,2 \pm 1,7$ | $63,9 \pm 9,4$ | 0,950 | 1,6 | 0,14 |

^a коэффициент корреляции

^b стандартное отклонение

^в нормированное стандартное отклонение

рированных зон вокруг частиц растворенного вещества. Следует обратить внимание также на то, что наклон температурной зависимости величин V_S возрастает с ростом абсолютного значения V_S при данной температуре для разных соединений. Подобное явление указывает на большую чувствительность величины объема V_S к температуре при больших его значениях, т.е. более отдаленные переструктурированные слои растворителя вокруг молекулы растворенного вещества с повышением температуры более легко переходят в состояние, соответствующее чистому растворителю.

Таблица 8

Результаты статистической обработки дифференциально-кондуктометрических данных в растворах хлорида лития в изоамиловом спирте согласно уравнению (3) методом наименьших квадратов

| Наэлектролит | t(°C) | $a_0 \cdot 10^3$ | v_s (см ³ /моль) | a r | b ($\cdot 10^3$) | s_0 |
|-----------------------|-------|------------------|----------------------------------|----------|-------------------------|-------|
| 1. Вода | 18°C | $-13,3 \pm 5,1$ | $-738,9 \pm 36,8$ | 0,991 | 7,2 | 0,049 |
| | 35°C | $13,4 \pm 8,7$ | $-482,3 \pm 36,6$ | 0,980 | 12,3 | 0,074 |
| 2. Этанол | 18°C | $-3,1 \pm 5,0$ | $-386,3 \pm 40,6$ | 0,974 | 6,7 | 0,102 |
| | 35°C | $8,5 \pm 2,7$ | $-319,5 \pm 11,4$ | 0,995 | 4,4 | 0,035 |
| 3. Изобутиловый спирт | 18°C | $-0,2 \pm 2,8$ | $-143,0 \pm 9,6$ | 0,956 | 4,1 | 0,131 |
| | 35°C | $4,6 \pm 2,1$ | $-85,5 \pm 9,0$ | 0,959 | 3,5 | 0,100 |

а—в

см. соответствующие примечания к табл. 7.

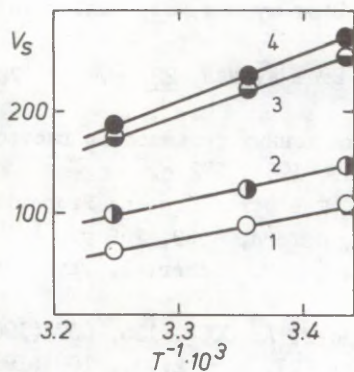


Рис. 1. Влияние температуры на величины v_s некоторых соединений в водных растворах хлорида натрия (1 — ацетонитрил, 2 — этанол, 3 — изобутиловый спирт, 4 — изоамиловый спирт).

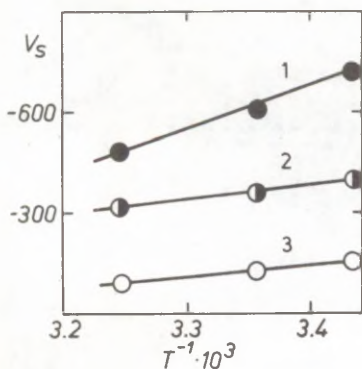


Рис. 2. Влияние температуры на величины v_s некоторых соединений в растворах хлорида лития в изоамиловом спирте (1 — вода, 2 — этанол, 3 — изобутиловый спирт).

Литература

1. М.М. Карельсон. Этот журнал, 14, вып. 1(49), 79 (1977).
2. М.М. Карельсон, X. Куура. Этот журнал, 20, вып. 3(71), 388 (1983).
3. М.М. Карельсон, X. Куура. Этот журнал, 21, вып. 3(75), 330 (1984).
4. X. Куура, М.М. Карельсон. Этот журнал, 22, вып. 2 (78), 218 (1985).
5. Г.А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-ое изд., "Химия". Л., 1984, 272 с.
6. D. Eisenberg, W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford, 1969, 269 p.
7. W.C. McCabe, S. Subramanian, H.F. Fisher, J. Phys. Chem. 74, No 25, 4360 (1970).
8. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм. Докл. АН СССР, 135, 667 (1960).
9. М.М. Карельсон. Этот журнал, 21, вып. 2(74), 168 (1984).

РЕАЛИЗАЦИЯ УНИВЕРСАЛЬНОГО АЛГОРИТМА РЕШЕНИЯ ПРЯМЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ГОМОГЕННЫХ РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.А. Силд, В.А. Пальм

Кафедра органической химии Тартуского гос-
университета, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 10 ноября 1986 г.

Описан алгоритм решения прямых задач химической кинетики для произвольных (механистических) схем, отражающих системы реакций, включающие как быстро достигаемые равновесия, так и различные необратимые и обратимые медленные (скорость определяющие) стадии. Система уравнений для решения указанного класса задач составляется автоматически. Алгоритм реализован и проверен в виде программы на языке Фортран ANSI-77 для ЭВМ ND-100 фирмы NORSK-DATA.

Введение

Как известно, прямая задача химической кинетики сводится к полному описанию состава многокомпонентной химической системы на любой момент времени, исходя из известных значений всех нужных параметров. В качестве последних при постоянных температуре, давлении и объеме в гомогенной системе выступают константы скорости или равновесия и исходные концентрации компонентов.

Кинетика сложных химических реакций описывается системой дифференциальных уравнений первого порядка, связывающих скорости изменения концентрации реагирующих компонентов с

текущими концентрациями компонентов системы. К этим дифференциальным уравнениям следует добавить еще комплект алгебраических уравнений, отражающих "мгновенно" достигаемые равновесные или стационарные соотношения между отдельными компонентами. Понятия быстро достигаемого равновесия или стационарного состояния относительно и зависят от того, для какого момента времени от начала реакции осуществляется данное вычисление состава системы. Решение системы этих уравнений на любой момент времени и является решением прямой задачи.

Общее аналитическое решение таких задач невозможно. Однако использование вычислительной техники открывает реальные возможности для решения таких задач разумной степени сложности, с использованием численных методов. Недостатком соответствующих существующих алгоритмов является либо необходимость дополнительного составления подпрограмм, отражающих специфику каждой отдельной задачи¹, либо ограничением задачи совокупностью лишь только равновесных²⁻⁶ (система алгебраических уравнений), либо скоростью определяющих (система дифференциальных уравнений) стадий⁷⁻¹². На практике это приводит к дополнительной затрате времени на подготовительную работу, одновременно ограничивая круг возможных пользователей в связи с необходимостью составления новых подпрограмм.

Хотя в принципе все быстрые равновесные стадии можно заменить кинетическими, если известны соответствующие константы скорости прямой и обратной реакций, в реальности такая информация имеется далеко не всегда. Кроме того, существенной областью приложения алгоритма решения прямых задач является его использование в качестве параметризуемой функции при решении обратных задач. Этим достигается вычисление значений констант скорости и равновесия (либо других параметров, определяющих их значения), исходя из имеющихся экспериментальных данных. Характер последних часто диктует необходимость ввода в схему быстрых равновесий или стадий, для которых выполняется условие стационарности.

Исходя из сказанного, мы задались целью разработать, путем соответствующих модификаций известных методов, доста-

точно универсальный алгоритм для решения прямых задач. При этом как составление, так и необходимые в ходе решения модификации системы алгебраических и дифференциальных уравнений должны осуществляться автоматически. Основанная на таком алгоритме программа позволила бы формулировать любую частную задачу в виде определенной совокупности исходных данных, без необходимости комплектования новых подпрограмм. Включение такой программы, в качестве функции, в процедуру нелинейной параметризации, открывало бы технически простую возможность испытания механистических моделей любой степени сложности, исходя из той или иной выборки соответствующих экспериментальных данных.

Описание алгоритма

Решение любой прямой задачи рассматриваемого типа начинается с составления соответствующей механистической модели, записи системы процессов. Элементарные процессы такой модели характеризуются соответствующими независимыми параметрами — константами равновесия и скорости. Система процессов записывается в виде следующей совокупности стехиометрических уравнений реакций (все члены перенесены в правую часть, что отражается нулем в левой части):

$$0 \Leftrightarrow \sum_{j=1}^s \alpha_{i,j} \cdot A_j \quad ; \quad i = 1, \dots, r$$

где A_j — символы реагирующих частиц (веществ), $\alpha_{i,j}$ — стехиометрический коэффициент при A_j в i -й реакции (всего r реакций и s веществ). Стехиометрические коэффициенты имеют положительный знак для конечных продуктов и отрицательный — для исходных веществ.

Получаемые уравнения могут быть записаны в виде так называемой стехиометрической матрицы $\|\alpha_{i,j}\|$ ¹³. Если из символов реагирующих веществ составить вектор-столбец A_j , то уравнения системы могут быть представлены в виде

$$0 = \|\alpha_{i,j}\| \cdot \|A_j\|$$

Например, для схемы механизма, характеризуемой наличием следующих двух параллельных процессов:



матричное уравнение имеет вид

$$0 = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix}$$

Математическое моделирование химической системы основано на уравнениях для констант равновесия и формальной кинетики. К ним следует добавить значения так называемых зависимых параметров. В качестве последних подразумеваются такие, которые экспериментатор может варьировать по своему усмотрению: исходные концентрации реагентов, температура, давление и т.д. Используемые уравнения отражают либо закон сохранения вещества (заряда), либо закон действующих масс. Уравнения первого типа называются уравнениями материального баланса (МБ), а второго типа — уравнениями закона действующих масс (ЗДМ).

Совокупность уравнений МБ и ЗДМ для текущего быстро устанавливающегося равновесного состава реагирующей системы представляет систему нелинейных алгебраических уравнений (Доказано, что такая система имеет всегда только одно положительное вещественное решение)¹⁴. Для решения таких систем уравнений предложен ряд различных методов^{2—6, 15}, отличающихся друг от друга как по характеру варьируемых параметров, так и с точки зрения метода решения. Большинство из этих методов подвергнуто подробному анализу в работе⁶.

Как уже было отмечено, в принципе можно было бы вообще отказаться от использования алгебраических уравнений для равновесных и решить систему дифференциаль-

ных уравнений для схемы, составленной только из кинетических стадий^{*}. Численное интегрирование соответствующих систем дифференциальных уравнений с использованием стандартных методов представляет достаточно трудоемкую процедуру, из-за так называемой "жесткости" таких систем. Под последним понимается возникновение в некотором интервале решения ситуации, когда малые изменения концентрации влекут за собой большие изменения скоростей реакции. "Жесткость" обусловлена обычным для химических систем большим различием значений констант скоростей реакции. Вследствие этого для некоторых компонентов уже почти достигнуты околоравновесные концентрации, в то время как для других это еще далеко не так. С вычислительной точки зрения это означает, что интервал интегрирования определяется значением наименьшей константы скорости, а шаг интегрирования — значением наибольшей константы скорости. По этой причине алгоритм решения и становится недопустимо неэкономным¹⁶. Описано множество алгоритмов решения, лишенных этого недостатка^{7—11} подробный анализ таких алгоритмов приведен в работах^{12, 16}.

Замена части дифференциальных уравнений алгебраическими обоснована в том случае, если в интересующей области времени некоторые реакции или компоненты достигают своего равновесного состояния или квазистационарной концентрации, соответственно. Такая замена является, по нашему мнению, самым естественным способом преодоления вычислительных трудностей, связанных с появлением "жесткости". Уже при составлении механистической модели можно постулировать "мгновенно" завершающиеся равновесные стадии и квазистационарные компоненты, если ожидаемые скорости превращения веществ в соответствующих реакциях на несколько порядков превышают значения, характерные для изучаемого интервала по времени. Выше уже было отмечено, что в случае решения обратной задачи кинетики (оп-

* Если значение константы равновесия известно, то принимая для константы скорости обратной реакции произвольное, достаточно большое значение, можно вычислить значение константы скорости для прямой реакции.

ределение параметров системы по экспериментальным данным) это обстоятельство имеет принципиальное значение, поскольку определение кинетических констант для таких реакций, исходя из имеющихся экспериментальных данных, может оказаться неосуществимым в принципе. Из этого и вытекает практическая важность постановки проблемы автоматического решения прямой задачи для механистической системы, включающей "мгновенно" завершающиеся равновесные и псевдостационарные стадии.

Описываемый нами алгоритм обеспечивает решение системы алгебраических и дифференциальных уравнений, составленной для любого частного случая прямой задачи. Для решения такой системы численными методами, она разбивается на подсистемы, состоящие из дифференциальных и алгебраических уравнений, соответственно. Образно можно говорить о поочередно реализующихся медленных (кинетических) и быстрых (равновесных) стадиях реакций. Общий алгоритм подразделяется, соответственно, на две основные составные процедуры, обеспечивающие вычисление текущих равновесных концентраций и нахождение степени завершенности (глубины превращения) для реакций, рассматриваемых в качестве медленных, соответственно.

Ниже нами будут использованы следующие идентификаторы:

| | |
|-------|--|
| NA | — число равновесных стадий |
| ND | — общее число кинетических стадий |
| ND2 | — число обратимых кинетических стадий |
| ND1 | — число необратимых кинетических стадий |
| NC | — общее число компонентов (всех ингредиентов, концентрации которых учитываются в ходе решения) |
| NW | — число базовых концентраций |
| IST | — число квазистационарных концентраций |
| Z(I) | — степень завершенности для I -й кинетической стадии |
| AC(J) | — исходная концентрация J -го компонента |
| C(J) | — текущая концентрация J -го компонента |
| X(I) | — I-я константа скорости или равновесия |

- NS(M) — порядковый номер (значение J) M -ой стационарной концентрации
- $M(I, J)$ — элемент стехиометрической матрицы (стехиометрический коэффициент J -го вещества в I -ой реакции)
- KT(K) — порядковый номер вещества, соответствующий K -му столбцу стехиометрической матрицы
- EP — требуемая относительная точность решения алгебраических уравнений (в отношении концентрации)
- EPDIF — требуемая относительная точность решения дифференциальных уравнений
- EPSTA — требуемая относительная точность нахождения стационарных концентраций

Вводимые стехиометрические матрицы описывают все реакции системы. Исходная стехиометрическая матрица содержит столбцы для всех компонентов системы. Первые NA строк соответствуют быстрым равновесным реакциям, следующие $ND-ND2$ строки — необратимым и последние $ND2$ строк — обратимым медленным реакциям.

Форма исходной матрицы $MX(L)$ иллюстрируется следующей схемой:

| NC столбцов | |
|------------------------------|----------------|
| равновесные стадии | NA строк |
| необратимые медленные стадии | $ND-ND2$ строк |
| обратимые медленные стадии | $ND2$ строк |

Например, если дана матрица

$$\begin{vmatrix} -I & -I & 0 & I & 0 \\ -I & -2 & I & 0 & I \\ 0 & I & 0 & 0 & -I \\ 0 & 0 & -I & I & 0 \end{vmatrix}$$

Верхняя квадратная правая часть матрицы размером $NA \times NA$ диагональна, а прямоугольная нижняя правая часть размером $NA \times ND$ представляет собой нулевую матрицу.

Преобразование исходной матрицы осуществляется с использованием метода Гаусса¹⁷ по следующим формулам, отражающим поочередное алгебраическое сложение одной строки со всеми другими строками матрицы с целью получения нулевого значения для элемента с данными индексами¹⁸:

$$M(I, JJ)' = M(I, JJ) - M(L, JJ) \cdot \frac{M(I, J)}{M(L, J)} \quad (1)$$

$$I = 1, NA+ND ; J = NC-NA, NC ; L = 1, NA ; JJ = 1, NC$$

где $M(I, JJ)'$ и $M(I, JJ)$ обозначают новое и старое значения I -го элемента JJ -го столбца; L — индекс строки, складываемой со всеми другими строками с целью получения нулевого значения для J -го элемента во всех других строках.

Чтобы после преобразования матрицы система реакций оставалась тождественной с исходной, необходимо соответственно изменить также определения констант равновесия. Последнее осуществляется согласно следующей формуле:

$$X(I)' = X(I) / X(L) \cdot \frac{M(I, J)}{M(L, J)} \quad (2)$$

$$I = 1, NA+ND ; J = NC-NA+1, NC ; L = 1, NA$$

где $X(I)'$ и $X(I)$ — новое и старое значения константы I -й реакции; $X(L)$ — константа реакции для строки, складываемой со всеми другими строками.

Для обеспечения в преобразованной матрице целочисленных стехиометрических коэффициентов, в случае если величина $M(I, J)$ не делится без остатка на $M(L, J)$, формулы (1), (2)

¹⁸ Пределы изменения индексов в циклах обозначаются "форте-нообразно"

заменяются следующими соотношениями:

$$M(I, JJ)' = M(I, JJ) \cdot M(L, J) - M(L, JJ) \cdot M(I, J) \quad (3)$$

$$X(I)' = X(I) \cdot M(L, J) / X(L) \cdot M(I, J) \quad (4)$$

$$I=1, NA+ND ; J=NC-NA+1, NC ; L=1, NA ; JJ=1, NC$$

Согласно описываемому алгоритму, получаемая стехиометрическая матрица приводится путем перестановки столбцов еще к виду, где главная диагональ под матрицы размером $NA \times (NC-NA)$ в левом верхнем углу заполнена ненулевыми числами. Компоненты, соответствующие первым NA (если $NA < NC-NA$, то первым $NC-NA$) столбцам получаемой матрицы, будут ниже называться базовыми. В ходе решения варьируются концентрации базовых компонентов, а концентрации остальных выражаются в явном виде через базовые при помощи уравнений ЗДМ и МБ.

Особенностью рабочей части описываемого алгоритма, предназначенного для непосредственного вычисления равновесных концентраций, является требование, чтобы исходные значения стехиометрических концентраций небазовых компонентов не присутствовали в числе исходных данных. Если это требование не выполнено с самого начала, то предусмотрена автоматическая процедура выражения исходных стехиометрических концентраций небазовых компонентов через таковые для базовых. Исходя из этого, исходные данные преобразуются таким образом, что среди них присутствуют исходные стехиометрические концентрации только базовых компонентов. При вычислении исходной стехиометрической концентрации базового компонента осуществляется поочередная подстановка выражений для исходных стехиометрических концентраций небазовых компонентов в очередности их представленности в стехиометрической матрице. Если в результате очередной такой подстановки получается отрицательное значение, следует осуществить изменение перечня базовых компонентов. Во время работы программы в такой ситуации на терминал выводится соответствующее сообщение и исходные данные должны вводиться заново, исходя из

нового комплекта базовых веществ.

В описываемом алгоритме используется уплотненная форма преобразованной матрицы. Последние NA столбцов заменяются одним столбцом с индексом $NW+1$. Первые NA элемента этого столбца, входящие в подматрицу для равновесных реакций, приравняются к значениям соответствующих диагональных элементов, равным стехиометрическим коэффициентам небазовых веществ в уравнениях этих реакций. В той части матрицы, которая соответствует медленным стадиям, элементы указанного последнего столбца равны величинам, далее называемым "степенями скоростей реакций". Обычно последние равны единице. Отличное от единицы значение степени скорости I -й реакции получается в том случае, если при преобразовании матрицы для I -й реакции приходится пользоваться формулами (3) и (4). В таком случае I -й элемент последнего столбца становится теперь равным абсолютной величине J -го элемента L -ой строки $m(L,J)$, что и является численным значением величины, названной нами степенью скорости I -й реакции.

Окончательный вид преобразованной и уплотненной матрицы изображается следующей схемой:

$NC-NA+1$ столбцов

| | | |
|--|----------------------------------|--|
| <div style="border-bottom: 1px dashed black; margin-bottom: 5px;"></div> | <p>NA строк</p> | <p>Последний столбец — стехиометрические коэффициенты небазовых веществ.</p> |
| | <p>ND строк</p> | <p>Последний столбец — степени скоростей реакции.</p> |

Процедура решения системы уравнений для равновесий предусматривает вычисление текущих концентраций соответствующих компонентов для каждого заданного комплекта значений степеней завершенности кинетических стадий, передаваемых в качестве результата работы процедуры интегрирования системы дифференциальных уравнений на очередном шаге.

Уравнения соответствующей алгебраической системы выте-

какт из уравнений МБ и ЗДМ.

Уравнения МБ имеют вид:

$$C(K) = AC(K) + \sum_{I=1}^{NA} \frac{M(I,K)}{M(I,NC-NA+1)} \cdot C(I+NC-NA) + \sum_{L=1}^{ND} M(L+NA,K) \cdot Z(L) \quad (5)$$

K=1, NW

Уравнения ЗДМ записываются следующим образом:

$$C(I+NA-NC) = \frac{M(I,NA-NC+1)}{\sqrt{\prod_{J=1}^{NA-NC} C(J)}} \cdot X(I)^{-M(I,J)} \quad (6)$$

I=1, NA

Подставляя уравнение (6) в (5) и элиминируя величину $C(I+NA-NC)$, получаем следующую систему из NW уравнений:

$$\begin{aligned} \Sigma 1 &= \sum_{L=1}^{ND} M(L+NA,K) \cdot Z(L) \\ Y &= \frac{M(I,K)}{M(I,NC-NA+1)} \cdot C(K)^{-1 - \frac{M(I,K)}{M(I,NC-NA+1)}} \\ \Sigma 2 &= \sum_{I=1}^{NA} Y \cdot \frac{M(I,NC-NA+1)}{\sqrt{X(I) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{-M(I,J)}}} \\ C(K) &= \frac{AC(K) + \Sigma 1}{1 + \Sigma 2} \quad (7) \end{aligned}$$

J ≠ K ; K= 1, NW

Решение этой системы осуществляется модифицированным методом итерационной подстановки Зайделя¹⁸. Модификация введена с целью подавления колебания решений. Если на двух очередных шагах итерации всей системы выявляются противоположные направления изменения решения для данной концентрации, то в качестве очередного приближения выбирается арифметическое среднее между последним и предыдущим вычисленными значениями этой концентрации, то есть, если:

$$\text{sign}(C(K)^{(n-1)} - C(K)^{(n)}) \neq \text{sign}(C(K)^{(n)} - C(K)^{(n+1)})$$

то принимается, что

$$C(K)^{(n+1)} = \frac{C(K)^{(n+1)} + C(K)^{(n)}}{2}$$

где $C(K)^{n-1}$, $C(K)^n$ и $C(K)^{n+1}$ — решения данного неявного ур. (7) на предпредыдущем, предыдущем и текущем шаге итерации, соответственно. Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока не достигается сходимость всех концентраций с заданной точностью ϵ_R , то есть до тех пор, пока не достигнуто выполнение следующего условия:

$$\left| \frac{C(K)^{(n+1)} - C(K)^{(n)}}{C(K)^{(n)}} \right| < \epsilon_R ; K=1, NW$$

При решении каждого неявного уравнения системы, для нахождения нового приближения $C(K)^{n+1}$ концентрации k -го компонента, используется модифицированный метод хорд¹⁹. Решение ищется в положительной точке пересечения функции $y=x$ и, в общем случае, гиперболоидной функции, заданной видом

решаемого уравнения.

Составленный нами соответствующий итерационный алгоритм сводится к следующему. Обозначим через $f(x^{(n+1)})$ и $f(x^{(n)})$ значения гиперболической функции на двух последних шагах итерации ($x^{(n-1)}$ и $x^{(n)}$ обозначают соответствующие значения искомой концентрации). Вычисление очередного приближения $x^{(n+1)}$ осуществляется по трем возможным вариантам:

1) Если $f(x^{(n)}) > x^{(n)}$
то
$$x^{(n+1)} = \frac{x^{(n-1)} \cdot f(x^{(n)}) - x^{(n)} \cdot f(x^{(n-1)})}{f(x^{(n)}) - f(x^{(n-1)}) - x^{(n)} + x^{(n+1)}}$$

2) Если $f(x^{(n)}) < x^{(n)}$
то
$$x^{(n+1)} = f(x^{(n)})$$

3) Если $f(x^{(n)}) < 0$
то
$$x^{(n+1)} = \frac{x^{(n-1)} + x^{(n)}}{2}$$

Если для исходного приближения $f(x^{(1)}) < 0$, то в случае $x^{(1)} > 0$ принимается новое значение $x^{(1)} = 2 \cdot x^{(1)}$. Если же $x^{(1)} = 0$, то осуществляется переприсвоение $x^{(1)} = 20 \cdot \text{EP}$.

При $f(x^{(1)}) > x^{(1)}$ для нахождения нового приближения осуществляется присвоение $x^{(1)} = 2 \cdot x^{(1)}$.

Итерационный процесс продолжается пока не достигается сходимость с заданной точностью EP, то есть до выполнения условия:

$$\frac{f(x^{(n)}) - x^{(n)}}{x^{(n)}} \leq \text{EP}$$

Система дифференциальных уравнений в общем случае представлена в виде уравнений двух типов.

Для необратимых реакций они имеют вид:

$$\frac{\partial Z(L)}{\partial T} = \left[X(L+NA) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{-M(L+NA, J)} \right] \frac{1}{M(L+NA, NC-NA+1)} - M(L+NA, J) > 0 \quad (8)$$

$L=1, ND1$

Для обратимых реакций

$$\frac{\partial Z(L)}{\partial T} = \left[X(N) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{-M(L+NA, J)} \right] \frac{1}{M(L+NA, NC-NA+1)} +$$

$$- \left[X(N+1) \cdot \prod_{JJ=1}^{NC-NA} C(JJ)^{M(L+NA, JJ)} \right] \frac{1}{M(L+NA, NC-NA+1)}$$

где (9)

$$\begin{aligned} -M(L+NA, J) &> 0 \\ M(L+NA, JJ) &> 0 \\ N &= 2 \cdot L + NA - ND - 1 \\ L &= ND1 + 1, ND \end{aligned}$$

При $t = 0$ для всех образующихся компонентов

$$Z(L) = 0; \quad L = 1, \dots, ND$$

Интегрирование этой системы дифференциальных уравнений осуществляется по методу Рунге-Кутты²⁰.

Если вышеизложенная система дифференциальных уравнений дана в следующем виде:

$$\frac{\partial Z(L)}{\partial T} = F(L)(Z(1), \dots, Z(ND)),$$

$L = 1, ND$

то формулы интегрирования Рунге-Кутта приобретают вид:

$$Z(L)(T+DT1) = Z(L)(T) + \frac{DT1}{6} \cdot (F1(L) + 2 \cdot F2(L) + 2 \cdot F3(L) + F4(L)),$$

где

$$\begin{aligned}
F1(L) &= F(L)(Z(1)(T), \dots, Z(ND)(T)) \\
F2(L) &= F(L)(Z(1)(T) + \frac{DT1 \cdot F1(1)}{2}, \dots, Z(ND)(T) + \frac{DT1 \cdot F1(ND)}{2}) \\
F3(L) &= F(L)(Z(1)(T) + \frac{DT1 \cdot F2(1)}{2}, \dots, Z(ND)(T) + \frac{DT1 \cdot F2(ND)}{2}) \\
F4(L) &= F(L)(Z(1)(T) + DT1 \cdot F3(1), \dots, Z(ND)(T) + DT1 \cdot F3(ND)) \\
L &= 1, ND
\end{aligned} \tag{10}$$

где DT1 — шаг интегрирования

T — момент времени в начале данного шага интегрирования

При выборе варианта интегрирования до требуемой точности повторное двухкратное уменьшение DT1 производится до тех пор, пока не достигнуто выполнение условия заданной точности:

$$\left| \frac{Z(T+DT1) - Z\left(T + \frac{DT1}{2}\right) + \frac{DT1}{2}}{Z(T+DT1)} \right| < \epsilon_{PDF}$$

При переходе к новому шагу интегрирования значение DT1 умножают с данной константой I_1, I_2 , с целью достижения возможно большей экономичности при интегрировании в заданных пределах точности.

Появление вышеотмеченной "жесткости" является признаком удовлетворения условия квазистационарности по одному или нескольким компонентам. В целях повышения скорости интегрирования с заданной точностью, необходимо подавить колебания очередных вычисленных значений квазистационарных концентраций. Это достигается путем вычисления квазистационарных концентраций посредством алгебраических уравнений (то есть, переходом к использованию метода Боденштейна), исходя из выражения, отражающего условие квазистационарности

$$\frac{\partial c_{\text{стац}}}{\partial T} \approx 0 \tag{11}$$

Поскольку скорость изменения квазистационарной концентрации может быть выражена как разность скоростей образования и превращения соответствующего компонента, то условие квазистационарности по К-му компоненту записывается следующим образом:

$$\frac{\partial C_{\text{стац}}}{\partial T} = \frac{\partial C(K)_{\text{стац}}}{\partial T} =$$

$$= \sum_{I=NA+1}^{NA+ND-ND2} \left[M(I,K) \cdot X(I) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{-M(I,J)} \right] +$$

$$+ \sum_{I=NA+ND-ND2+1}^{NA+ND} \left[M(I,K) \cdot \left(X(2 \cdot I - NA - ND - 1) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{-M(I,J)} - \right. \right.$$

$$\left. \left. - X(2 \cdot I - NA - ND) \cdot \prod_{JJ=1}^{NC-NA} C(JJ)^{M(I,JJ)} \right) \right] = 0 \quad (12)$$

где $-M(I,J) > 0$; $M(I,JJ) > 0$ $K=NS(I,J)$; $IJ=1, IS$
 Следовательно, для стационарной концентрации получается выражение:

$$C(K) = \frac{\Sigma 1 + \Sigma 2}{\Sigma 3 + \Sigma 4} \quad (13)$$

где

$$\Sigma 1 = \sum_{IS=NA+1}^{NA+ND-ND2} \left[M(IS,K) \cdot X(IS) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{-M(IS,J)} \right]$$

$$\Sigma 2 = \sum_{IL=NA+ND-ND2+1}^{NA+ND} \left[M(IL,K) \cdot X(N) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{M(IL,J)} \right]$$

$$\Sigma 3 = \sum_{IJ=NA+1}^{NA+ND-ND2} \left[M(IJ,K) \cdot X(IJ) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{-M(IJ,J)} \right] / C(K)$$

$$\Sigma 4 = \sum_{IM=NA+ND-ND2+1}^{NA+ND} \left[M(IM,K) \cdot X(M) \cdot \prod_{J=1}^{NC-NA} C(J)^{M(IM,J)} \right] / C(K)$$

| | | |
|------|--------------------------------|--------------------|
| Если | $M(IL,K) < 0$, | |
| то | $N = 2 \cdot IL - NA - ND$ | |
| | $M2(IL,K) = -M(IL,K)$ | |
| | $M2(IL,J) = M(IL,J)$ | если $M(IL,J) > 0$ |
| | $M2(IL,J) = 0$ | если $M(IL,J) < 0$ |
| | $J = 1, NC - NA ; J \neq K$. | |
| Если | $M(IL,K) > 0$ | |
| то | $N = 2 \cdot IL - NA - ND - 1$ | |
| | $M2(IL,K) = M(IL,K)$ | |
| | $M2(IL,J) = -M(IL,J)$ | если $M(IL,J) < 0$ |
| | $M2(IL,J) = 0$ | если $M(IL,J) > 0$ |
| | $J = 1, NC - NA ; J \neq K$ | |
| Если | $M(IM,K) < 0$ | |
| то | $P = 2 \cdot IM - NA - ND - 1$ | |
| | $M4(IM,K) = -M(IM,K)$ | |
| | $M4(IM,J) = -M(IM,J)$ | если $M(IM,J) < 0$ |
| | $M4(IM,J) = 0$ | если $M(IM,J) > 0$ |
| | $J = 1, NC - NA ;$ | |
| Если | $M(IM,K) > 0$ | |
| то | $P = 2 \cdot IM - NA - ND$ | |
| | $M4(IM,K) = M(IM,K)$ | |
| | $M4(IM,J) = M(IM,J)$ | если $M(IM,J) > 0$ |
| | $M4(IM,J) = 0$ | если $M(IM,J) < 0$ |
| | $J = 1, NC - NA ;$ | |

Уравнения (I2) и (I3) верны, если выполнено условие (8). Напомним, что если для некоторой концентрации с какого-то момента времени выполняется условие квазистационар-

ности, то такое положение сохранится до конца реакции.

Проверка достижения квазистационарного состояния по данному компоненту осуществляется путем сравнения величины текущей концентрации этого компонента со значением этой же концентрации, вычисленной согласно формуле квазистационарности (13). Если первая из этих величин начинает колебаться около второй, то для этого компонента условие квазистационарности считается удовлетворенным и в дальнейшем его текущая концентрация вычисляется уже согласно формуле (10). Признаком необходимости проверки выполнения условия квазистационарности служит отрицательное значение концентрации соответствующего компонента системы, появляющееся в ходе выполнения процедуры решения. При наличии нескольких взаимосвязанных квазистационарных концентраций, соответствующую систему уравнений (13) решают методом подстановки Зайделя, с вышеизложенными дополнениями.

В ходе решения может появиться несовпадение между концентрациями веществ, вычисленными согласно формулам (13) - $C(K)_{\text{стац}}$ и (5) - $C(K)_{\text{MB}}$, соответственно. Такое противоречие закону сохранения вещества устраняется путем варьирования степеней завершенности реакции, в которых участвует данное вещество. Степени завершенности реакции варьируются пропорционально скоростям превращения веществ в этих реакциях в данный момент времени. При положительной или отрицательной величине разности $C(K)_{\text{MB}} - C(K)_{\text{стац}}$, корректируются текущие степени завершенности реакции, в которых данный компонент является либо исходным веществом, либо продуктом, соответственно. Коррекция степеней завершенности реакции достигается посредством решения следующей системы уравнений относительно $Z(I), I = 1, ND$:

$$C(K)_{\text{стац}}(Z(1)+\Delta Z(1), \dots, Z(ND)+\Delta Z(ND)) =$$

$$= C(K)_{\text{MB}}(Z(1)+\Delta Z(1), \dots, Z(ND)+\Delta Z(ND))$$

$$\text{если } C(K)_{\text{стац}}(Z(1), \dots, Z(ND)) > C(K)_{\text{MB}}(Z(1), \dots, Z(ND))$$

$$\text{то } \frac{\frac{\partial \Delta Z(I)}{\partial T}}{\sum_{L=1}^{ND} \Delta Z(L)} = Y \quad \text{если } M(I+NA, K) > 0$$

Последнюю систему уравнений решают путем варьирования величины Y . В качестве исходного приближения Y принимается значение:

$$Y(0) = \frac{C(K) \text{стац}(Z(1), \dots, Z(ND)) - C(K) \text{МБ}(Z(1), \dots, Z(ND))}{\max_{L=1}^{ND} \left[(M(I, K)) \cdot \frac{\partial Z(L)}{\partial T} \right]}$$

Система уравнений

$$\Delta Z(I) = Y \cdot \left(\frac{\partial Z(I)}{\partial T} + \frac{\partial (Z(I) + \Delta Z(I))}{\partial T} \right)$$

$I = 1, ND$

решается при помощи метода Зайделя до выполнения условия

$$\left| \frac{z^{(n)}(I) - z^{(n-1)}(I)}{z^{(n)}(I)} \right| < \epsilon \text{PDIF}$$

$I = 1, ND$

Новое приближение Y^{n+1} находят по формуле

$$Y^{(n+1)} = Y^{(n)} \cdot \left(1 - \frac{P' - Q'}{P - Q} \right)$$

где

$$P = C(K) \text{стац}(Z(1), \dots, Z(ND))$$

$$Q = C(K) \text{МБ}(Z(1), \dots, Z(ND))$$

$$P' = C(K) \text{стац}(Z(1) + \Delta Z(1), \dots, Z(ND) + \Delta Z(ND))$$

$$Q' = C(K) \text{МБ}(Z(1) + \Delta Z(1), \dots, Z(ND) + \Delta Z(ND))$$

Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока не выполняется условие:

$$\left| \frac{y^{(n+1)} - y^{(n)}}{y^{(n+1)}} \right| < \epsilon_{\text{PDI}} F$$

После выполнения условия (I2) вектору степеней завершенности реакций Z присваивается новое значение

$$Z^{(1)} = Z^{(0)} + \Delta Z$$

Система уравнений (II) решается поочередно для всех стационарных концентраций, в случае которых условие

$$\left| \frac{c^{(k)}_{\text{стац}}(Z) - c^{(k)}_{\text{MB}}(Z)}{c^{(k)}_{\text{стац}}} \right| < \epsilon_{\text{PSTA}} \quad (\text{I5})$$

не выполняется, пока не достигнуто выполнение этого условия для всех стационарных концентраций.

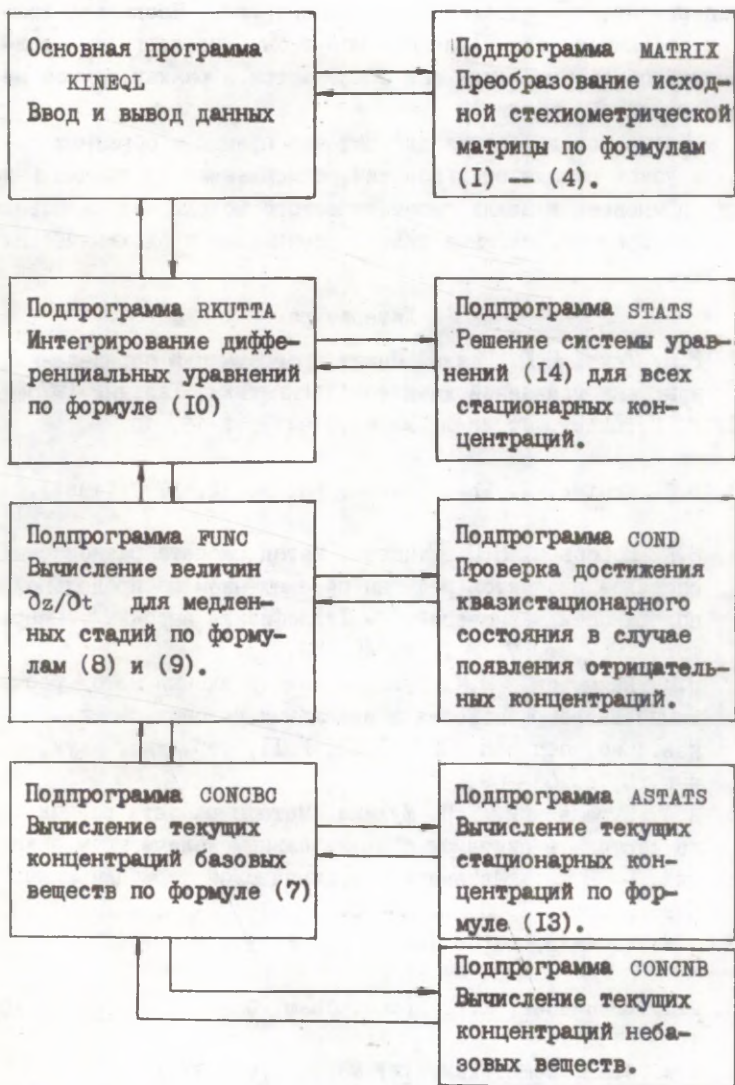
Если для стационарной концентрации на двух поочередных шагах интегрирования условие (I5) не выполняется, то соответствующий компонент исключается из числа тех, для которых выполняется условие стационарности.

Как равновесные стадии, так и стационарные концентрации можно постулировать уже при составлении модели системы реакции. Если известны не абсолютные величины, а только соотношения некоторых констант скорости (например, K_{II} или K_{I} для ферментов), то, естественно, следует постулировать соответствующие стационарные состояния в системе реакции. Константам скоростей соответствующих элементарных реакций в таком случае можно присваивать любые численные значения, удовлетворяющие соответствующие известные значения соотношений констант.

Реализация алгоритма и его возможные применения

Алгоритм реализован на языке ФОРТРАН, при этом операции с файлами написаны по версии ANSI-77. Программа транслирована и проверена на ЭВМ NORD 100 (фирма Norsk DATA,

Норвегия). Ее функциональная структура изображена на следующей схеме:



Специальный вариант этой программы приспособлен для решения обратных задач. Этот вариант эквивалентен одной или нескольким параметризуемым функциям, в зависимости от числа экспериментально определенных концентраций. Несколько комплектов (кинетических) данных могут быть подвергнуты совместной обработке, если они описываются в рамках единой механистической модели.

Кроме использования для решения прямых и обратных задач в узком смысле этих понятий, описываемая программа может быть применена в целях гипотетического моделирования поведения (во времени) сложных физико-химических и биохимических систем.

Литература

1. Р.Я. Тяхт, Г.Д. Раяло. Пакет программ для определения констант уравнений химической кинетики. Таллин, 1978.
2. R. Brinkley, J. Chem. Phys., 1947, v. 15, 107
3. P.R. Cruise, J. Phys. Chem., 68, No 12, 3797 (1964).
4. Б.А. Воробьев, Н.П. Ртицева. Метод расчета равновесных составов продуктов реакции перемещением по предельной поверхности равновесий. — Теплофизика высоких температур, 1967, т. 7, № I, с. 49—54.
5. Н.М. Акимутин, Я.М. Буждан. Универсальный метод расчета химического равновесия в идеальных газовых смесях. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1963, № II, сер. хим. наук, вып. 3, с. 61—69.
6. А.А. Бугаевский, Т.П. Мухина. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций. — В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск, 1980, с. 20—36.
7. С.Е. Treanor, Math. Comp., 20, No 39, 39 (1966).
8. P.R. Preussner, K.P. Brand, Chem. Eng. Sci., 36, No 10, 1633 (1981).
9. C.W. Gear, Comm. ACM, 14, No 3, 176 (1971).
10. A.M. Winslow, J. Phys. Chem., 81, No 25, 2409 (1977).

11. J.P. Kennealy, W.M. Moore, J. Phys. Chem., 81, No 25, 2413 (1977).
12. D.D. Warner, J. Phys. Chem., 81, No 25, 2329 (1977).
13. Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. Методы линейной алгебры в физической химии. М., 1976, с. 156—187.
14. Я. Зельдович. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. — Журн. физ. химии, 1938, т. II, с. 685—687.
15. Ссылка 13, с. 210—214.
16. В.И. Димитров. Простая кинетика. Новосибирск, 1982, с. 169—195.
17. Д.К. Фаддеев, В.Н. Фаддеева. Вычислительные методы линейной алгебры. М., 1960, с. 147—157.
18. Н.С. Бахвалов. Численные методы. М., 1973, ч. I, с. 407—411.
19. В.И. Крылов, В.В. Бобков, П.И. Монастырный. Вычислительные методы высшей математики. Минск, 1972, ч. I, с. 19—28.
20. Х. Штеттер. Анализ методов дискретизации для обыкновенных дифференциальных уравнений. М., 1978, с. 134—222.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | |
|---|-----|
| <p>А.Ф. Попов, Л.И. Костенко, И.Ф. Перепичка. Нуклеофильное присоединение к активированной этиленовой связи. IУ*. Структурные эффекты алифатических аминов в реакции присоединения к транс-фурилнитроэтилену.</p> | 389 |
| <p>А. Туулметс, М. Хырак, К. Кауби. Кинетическое исследование ультразвукового ускорения образования реактива Гриньяра.</p> | 399 |
| <p>А.Х. Кышев, А.А. Ринкен, Я.Л. Яров. Изменение кооперативных свойств мускаринового рецептора при его сольбилизации.</p> | 405 |
| <p>В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Количественная статистическая интерпретация кинетических данных по газофазному гомолизу. В. Программа для автоматической вычислительной оценки констант скорости газофазного гомолиза и энтальпий образования ковалентных соединений.</p> | 414 |
| <p>А.Н. Гаудукевич, Е.Н. Свечникова, Г.П. Казаков, Т.А. Костина. Реакционная способность производных фенилантраниловой кислоты. I. Кинетика реакции щелочного гидролиза 4^Ф-производных β-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-<i>N</i>-фенилантраниловой кислоты в бинарном растворителе диоксан - вода.</p> | 442 |
| <p>М.М. Карельсон. Структурная теория растворов электролитов. IV. Температурная зависимость коэффициентов активности сильных электролитов в водных растворах.</p> | 452 |
| <p>М.М. Карельсон, Т. Сепп. Структурная теория растворов электролитов. V. Коэффициенты активности сильных электролитов в неводных растворителях.</p> | 463 |
| <p>Х. Куура, М.М. Карельсон. Влияние температуры на дифференциально-кондуктометрические измерения.</p> | 472 |
| <p>В.А. Силд, В.А. Пальм. Реализация универсального алгоритма решения прямых задач для гомогенных равновесно-кинетических систем.</p> | 483 |