

УДК 54.36 : 541.122 : 541.145.15

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ  $pK_{BH^+}$  СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Ю. Л. Халдна

Рассмотрены методы вычисления  $pK_{BH^+}$  слабых оснований на основании спектрометрических данных. Особое внимание уделено методам, основанным на принципе линейности свободных энергий. Показано, что ионизация слабого основания в сильноокислой среде описывается двумя величинами:  $pK_{BH^+}$  и сольватационным параметром.

Библиография — 77 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1174
II. Современное состояние метода функции кислотности . . . . .	1175
III. Метод Эйтса — МакКлелланда . . . . .	1178
IV. Метод Баннета — Олсена . . . . .	1179
V. Методы МСР и Кокса — Эйтса . . . . .	1182
VI. Вычисление $pK_{BH^+}$ без использования индикаторного отношения . . . . .	1184

## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия опубликовано свыше 2000 работ, посвященных исследованию основности слабых оснований<sup>1</sup>. Разные аспекты этой проблемы подытожены в соответствующих обзорах и монографиях<sup>1-10</sup>. Фундаментом для рассмотрения основности слабых оснований по сей день служит схема Бренстеда — Лоури<sup>11, 12</sup>:



где В и  $BH^+$  — слабое основание и его сопряженная кислота соответственно. Равновесие (1) характеризуется константой основности основания<sup>4, 5</sup>:

$$K_{BH^+} = a_B a_{H^+} / a_{BH^+}. \quad (2)$$

В рамках этого подхода явления специфической сольватации как для В-, так и для  $BH^+$ -формы основания детально не рассматриваются. Влияние этих факторов на положение равновесия (1) учитывается в виде изменений соответствующих коэффициентов активности ( $f_B$  и  $f_{BH^+}$ ).

Основность слабых оснований изучается в сильноокислых средах, где равновесие (1) заметно смещено влево. Как правило, для этого используются бинарные системы вода — серная кислота и вода — хлорная кислота. В указанных более или менее концентрированных растворах  $H_2SO_4$  и  $HClO_4$  определяется так называемое индикаторное отношение<sup>4, 5</sup>  $I = [B]/[BH^+]$  исследуемого основания в зависимости от состава среды.

Примерно до 1970 г. значения  $I$  определялись главным образом методом УФ-спектроскопии<sup>4, 5</sup>:

$$I = [B]/[BH^+] = (\epsilon - \epsilon_{BH^+}) / (\epsilon_B - \epsilon), \quad (3)$$

где  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_{BH^+}$  и  $\epsilon$  — молярные коэффициенты поглощения для В-формы,  $BH^+$ -формы и их смеси соответственно. Этот метод позволяет исследовать основность также весьма мало растворимых оснований, поскольку можно использовать растворы исследуемых соединений с концентрацией  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  моль/л. Однако в УФ-спектрах нередко наблюдаются так называемые эффекты среды, что проявляется в непостоянстве значений  $\epsilon_B$  и  $\epsilon_{BH^+}$  в условиях, когда равновесие (1) смещено в соответствующее крайнее положение<sup>13, 14</sup>. Для преодоления этой трудности предложен ряд методов, которые здесь не рассматриваются, поскольку они весьма детально изложены в книге Бернштейна и Каминского<sup>15</sup>.

По мере распространения и усовершенствования ЯМР-спектрометров метод ЯМР примерно с 1970 г. стал широко использоваться для определения индикаторного отношения слабых оснований в системах вода — сильная кислота. Метод ПМР позволяет работать с весьма разбавленными растворами слабых оснований: как правило, концентрация исследуемого основания варьируется в пределах 0,005—0,15 моль/л<sup>16–24</sup>. Недостатком метода ПМР является то, что на смещение сигнала заметное влияние оказывают эффекты специфической сольватации<sup>23, 25–28</sup>. Поэтому в принципе предпочтение следует отдать методу ЯМР  $^{13}C$ , так как в этом случае наблюдается сигнал от ядра, расположенного ближе к центру основности<sup>28</sup>. Однако сигнал от ядра  $^{13}C$  в  $\sim 64$  раза слабее, чем от  $^1H$  (при равном числе атомов углерода и водорода и постоянном магнитном поле)<sup>29</sup>, в связи с чем при ЯМР  $^{13}C$  необходима более высокая концентрация основания В в растворе (обычно 0,5—1,0 моль/л)<sup>29–31</sup>.

Как в методе ПМР, так и в методе ЯМР  $^{13}C$  индикаторное отношение вычисляется по уравнению<sup>30</sup>

$$I = [B]/[BH^+] = (\nu - \nu_{BH^+}) / (\nu_B - \nu), \quad (4)$$

где  $\nu_B$ ,  $\nu_{BH^+}$  и  $\nu$  — частоты, характеризующие В-форму,  $BH^+$ -форму и их смесь соответственно.

Пока еще нет полной ясности в вопросе о том, насколько точно совпадают вычисленные по уравнению (4) значения  $I$ , если они получены с использованием метода ЯМР разных ядер ( $^1H$ ,  $^{13}C$ , а также  $^{31}P$ ). Так, в работах<sup>23, 24</sup> отмечены расхождения между значениями  $I$ , полученными по данным ЯМР для разных ядер.

Несмотря на указанные трудности, изложенное ниже исходит из предположения, что либо методом УФ-спектроскопии, либо методом ЯМР ( $^1H$  или  $^{13}C$ ) установлена зависимость индикаторного отношения слабого основания от состава системы вода — сильная кислота.

## II. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИЙ КИСЛОТНОСТИ

После определения по экспериментальным данным и уравнениям (3) или (4) значений  $I$  в зависимости от концентраций  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$  встает вопрос о методе вычисления константы основности исследуемого слабого основания. Классический подход к этой проблеме основан на использовании подходящей функции кислотности<sup>4</sup>

$$pK_{BH^+} = H_X - \lg I, \quad (5)$$

где  $H_X$  — функция кислотности, описывающая протонизацию исследуемого основания (В). Такой метод вычисления  $pK_{BH^+}$  широко использовался до конца 60-х годов, поскольку считалось, что все электронейтральные основания, протонирующиеся согласно уравнению (1), следуют функции кислотности Гаммета  $H_0$ <sup>5, 32, 33</sup>. Однако в настоящее время

известно уже более десяти не совпадающих между собой функций кислотности <sup>4, 20, 32-48</sup>:

$$H_X = -\lg a_{H^+} - \lg \frac{f_X}{f_{XH^+}}, \quad (6)$$

где  $f_X$  и  $f_{XH^+}$  — коэффициенты активности индикатора  $X$  и его ионизованной формы  $XH^+$ . Поскольку функций кислотности стало несколько, то соблюдение постулата Гаммета <sup>4, 5</sup>

$$f_X/f_{XH^+} = f_B/f_{BH^+} \quad (7)$$

стало уже не правилом, а скорее исключением из него <sup>4, 10</sup>. Если в интервале концентраций сильной кислоты, где по (3) определены значения  $I$ , требование (7) не выполняется, то вычисленное по (5) значение  $pK_{BH^+}$  не является термодинамической величиной <sup>4, 18</sup>. С практической точки зрения встает вопрос о том, имеется ли в литературе функция кислотности, достаточно точно (см. ниже) описывающая протонизацию исследуемого основания <sup>25</sup>. Необходимо иметь в виду, что значения  $pK_{BH^+}$ , вычисленные с применением разных функций кислотности, непосредственно нельзя сопоставить друг с другом в том смысле, что более отрицательному значению  $pK_{BH^+}$  не обязательно соответствует основание, протонизация которого на 50% («полупротонизация») наблюдается в более концентрированном растворе кислоты.

В настоящее время значения  $pK_{BH^+}$  вычисляют по уравнению (5) лишь в некоторых частных случаях, когда исследуется основность ряда структурно близких соединений, протонирующихся по некоторой (общей для данного ряда соединений) функции кислотности  $H_X$ . Для корректного применения этого метода расчета  $pK_{BH^+}$  следует проверить, насколько точно протонизация каждого исследуемого основания отвечает данной функции кислотности  $H_X$ . С этой целью уравнение (5) перепишем в виде <sup>32</sup>

$$\lg I = aH_X - pK_{BH^+}, \quad (8)$$

где  $a$  — наклон зависимости  $\lg I$  от  $H_X$  (часто наклон  $a$  обозначается как  $d(\lg I)/dH_X$ ) <sup>4, 7</sup>. Уравнение (8) решают методом наименьших квадратов, минимизируя отклонения по оси  $\lg I$  <sup>49</sup>. Если протонизация данного основания отвечает функции  $H_X$ , то коэффициент регрессии  $a$  не отличается существенно от единицы (что проверяется с учетом ширины доверительного интервала значений  $a$  <sup>49</sup>). Обычно принимается, что основание  $B$  протонируется по  $H_X$ , если  $a = 1 \pm 0,1$  <sup>14, 32</sup>.

Наряду с коэффициентом  $a$  метод наименьших квадратов позволяет вычислить и значение  $pK_{BH^+}$  с его доверительным интервалом. При применении уравнения (8) следует иметь в виду, что значения  $\lg I$  не одинаково точны; наиболее точны значения  $\lg I$ , близкие к нулю <sup>15, 50, 51</sup>. Как правило, абсолютные значения  $\lg I$ , превышающие единицу, настолько неточны, что от их использования в уравнении (8) можно отказаться <sup>15</sup>. Для учета неравной точности значений  $\lg I$  им присваивают веса  $w = (s(\lg I))^{-2} \cdot \text{const}$ , где средняя квадратическая ошибка определения значения  $\lg I$  вычисляется по уравнению <sup>15, 32, 50-52</sup>:

$$s(\lg I) = \pm 0,434 \frac{I+1}{I\Delta R} \sqrt{s_{BH^+}^2 + (I+1)^2 s^2 + I^2 s_B^2}, \quad (9)$$

где  $\Delta R = \epsilon_B - \epsilon_{BH^+}$  (или  $\Delta R = \nu_B - \nu_{BH^+}$ , см. (3) и (4));  $s_{BH^+}$ ,  $s$  и  $s_B$  — средние квадратические ошибки определения  $\epsilon_{BH^+}$  ( $\nu_{BH^+}$ ),  $\epsilon(\nu)$  и  $\epsilon_B(\nu_B)$  соответственно. Если  $s_{BH^+} = s = s_B$ , то <sup>15, 32</sup>

$$w = 1200 I^2 / (1+I)^2 (1+I+I^2). \quad (10)$$

ТАБЛИЦА 1

Значения  $\lg a_{\text{H}^+}$  для водных растворов серной и хлорной кислот (25°)

Концентрация кислоты, масс. %	Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$		Раствор $\text{HClO}_4$	
	по данным <sup>53</sup>	по данным <sup>54</sup>	по данным <sup>53</sup>	по данным <sup>54</sup>
5	0,01	-0,12	-0,02	-0,04
10	0,63	0,49	0,56	0,78
20	1,77	1,58	1,91	2,05
30	2,90	2,70	3,26	3,36
40	4,31	4,10	4,97	4,98
50	6,00	5,72	7,22	7,11
60	7,97	7,44	—	9,41
70	—	9,48	—	—

Множитель 1200 введен в уравнение (10) для того, чтобы было  $w=100$  при  $I=1$ <sup>15</sup>.

Широкое признание получила точка зрения, согласно которой каждое слабое основание протонируется согласно своей индивидуальной функции кислотности<sup>1, 7, 10, 30, 39</sup>. Следовательно, соблюдение условия  $d(\lg I)/dN_{\text{H}}=1$  для некоторого ряда оснований наблюдается лишь в случае, если соответствующие индивидуальные функции кислотности  $N_{\text{B}}$  линейно зависят от  $N_{\text{X}}$  и наклоны этих зависимостей равны единице. Из уравнения (6) видно, что все функции кислотности содержат член  $\lg a_{\text{H}^+}$ , который является параметром среды и не зависит от природы слабого основания X. Зависимость  $\lg a_{\text{H}^+}$  от состава систем вода — серная кислота и вода — хлорная кислота уже достаточно надежно установлена, хотя в концентрированных растворах кислот данные разных авторов еще не совпадают (см. табл. 1).

Из сказанного выше следует, что причину несовпадения разных функций кислотности следует искать в разных зависимостях  $\lg f_{\text{X}}/f_{\text{XH}^+} = \varphi$  (от концентрации кислоты) для разных типов оснований. Коэффициент активности неионизованной формы  $f_{\text{X}}$  сравнительно легко определяется либо по растворимости, либо по коэффициенту распределения<sup>5, 7, 10</sup>. Обнаружено, что для оснований разной структуры зависимости  $f_{\text{X}}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{HClO}_4$ ) заметно отличаются друг от друга. Этот вопрос детально рассмотрен в обзоре<sup>10</sup>. Коэффициент активности ионизованной формы  $f_{\text{XH}^+}$  не поддается измерению; поэтому, согласно предложению Бойда<sup>6, 55</sup>, вместо  $f_{\text{XH}^+}$  исследуется зависимость отношения

$$f_{\text{XH}^+}^* = f_{\text{XH}^+}/f_{\text{Et}_4\text{N}^+} \quad (11)$$

от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{HClO}_4$ ).

Методика определения  $f_{\text{XH}^+}^*$  описана в работах<sup>6, 55, 56</sup>. Считается, что в результате экранирования положительного заряда на атоме азота этильными группами ион  $\text{Et}_4\text{N}^+$  не подвергается специфической сольватации<sup>6, 26, 57</sup>. Поскольку этот вид сольватации представляет собой главную причину отклонения коэффициентов активности от единицы, то в его отсутствии принимается  $f_{\text{Et}_4\text{N}^+}=1$  для всех случаев от воды до концентрированных растворов сильных кислот<sup>6, 26, 53</sup>. Отношение  $f_{\text{X}}/f_{\text{XH}^+}^*$  оказалось действительно зависящим как от концентрации сильной кислоты, так и от природы оснований X (см. рис. 1). Сущность явлений, вызывающих отклонения значений  $f_{\text{X}}$  и  $f_{\text{XH}^+}^*$  от единицы, здесь не рас-

смачивается, поскольку это обсуждено в соответствующих обзорах<sup>1, 7, 10</sup>.

Разность двух произвольно выбранных функций кислотности  $H_X$  и  $H_Y$  при некоторой заданной концентрации сильной кислоты определяется по уравнению

$$H_X - H_Y = \lg \frac{f_Y f_{XH+}}{f_{YH+} f_X}, \quad (12)$$

по которому можно судить о достоверности полученных независимым способом<sup>7, 10</sup> значений  $f_X/f_{XH+}$  и  $f_Y/f_{YH+}$ . Соответствующая проверка показала, что разность функций кислотности действительно может быть вычислена, исходя из значений  $f_X/f_{XH+}$  и  $f_Y/f_{YH+}$ <sup>10, 58</sup>. Поэтому нет сомнения в том, что

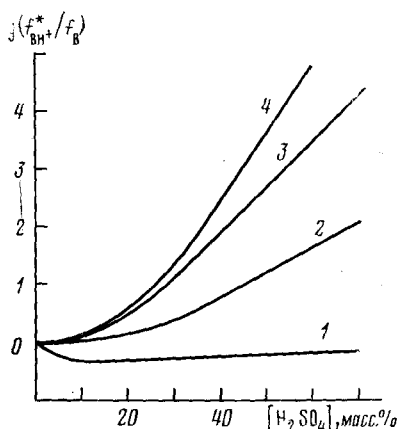


Рис. 1

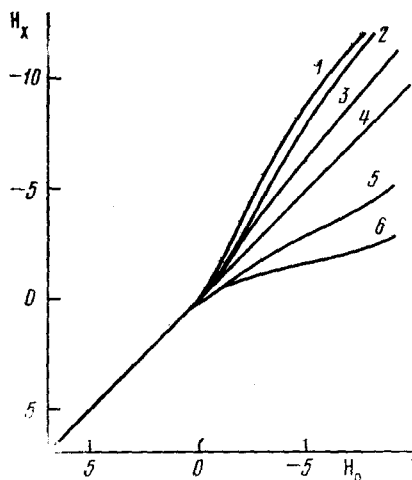


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg f_{BH+}^*/f_B$  от концентрации серной кислоты в системе  $H_2O-H_2SO_4$ : 1 — для олефинов, 2 — для  $N,N'$ -диметилзамещенных ароматических аминов ( $H_0'''$  — индикаторы<sup>39</sup>), 3 — для замещенных ароматических аминов ( $H_0'$  — индикаторы<sup>32</sup>), 4 — для замещенных бензамидов ( $H_A$  — индикаторы<sup>34</sup>)

Рис. 2. Зависимость разных функций кислотности ( $H_X$ ) от  $H_0^{32}$  в водных растворах серной кислоты (25°C): 1 —  $H_{R'}$ <sup>43</sup>, 2 —  $H_C$ <sup>35</sup>, 3 —  $H_0'''$ <sup>39</sup>, 4 —  $H_0$ <sup>32</sup>, 5 —  $H_A$ <sup>34</sup>, 6 —  $H_{ROH}$ <sup>40</sup>

в общем случае для любой функции кислотности  $H_X$  отношение  $f_X/f_{XH+} \neq 1$ <sup>1, 10</sup>. Именно это обстоятельство делает выполнение постулата Гаммета (7) относительно редким событием и снижает ценность классического метода вычисления  $pK_{BH+}$ <sup>58-62</sup>.

### III. МЕТОД ЭЙТСА — МАККЛЕЛЛАНДА

Этот метод<sup>63</sup> возник в связи с тем, что для многих слабых оснований не удалось найти функции кислотности  $H_X$ , для которой  $d(\lg I)/dH_X = 1,00$ . По данным Эйтса и МакКлеелланда, между любыми значениями  $H_X$  и  $H_0$  в первом приближении существует пропорциональная зависимость<sup>63</sup>:

$$H_X = mH_0. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (5), получим уравнение Эйтса для определения  $pK_{BH+}$ <sup>63</sup>:

$$\lg I = mH_0 - pK_{BH+}. \quad (14)$$

Это уравнение решается методом наименьших квадратов с учетом неравной точности значений  $\lg I$  (см. уравнения (9) и (10)).

Вычисленное по (14) значение  $pK_{\text{BH}^+}$  выражает основность основания В в его индивидуальной шкале кислотности  $H_B = -\lg a_{\text{H}^+}/f_{\text{BH}^+}$ ; т. е. это значение  $pK_{\text{BH}^+}$  дает нам величину  $H_B$  в таком растворе, где  $\lg I = 0$ <sup>14</sup>. Нередко вместо  $pK_{\text{BH}^+}$  вычисляется значение  $H_0$  в растворе, где  $\lg I = 0$ , т. е. величина  $H_0^{(1/2)}$ . Подставляя  $\lg I = 0$  в уравнение (14), получим

$$H_0^{(1/2)} = \frac{1}{m} pK_{\text{BH}^+}. \quad (15)$$

Значение  $H_0$ <sup>32, 33</sup> при полупротонизации исследуемого основания ( $H_0^{1/2}$ ) в некоторых работах рассматривается в качестве величины его  $pK_{\text{BH}^+}$  в  $H_0$ -шкале кислотности<sup>9, 17, 19, 64, 65</sup>.

Метод Эйтса — МакКлелланда основан на предположении о прямой пропорциональности между  $H_X$  и  $H_0$  (13). Эта линейная зависимость соблюдается лишь приближенно и имеет точку излома вблизи  $H_0 = 0$ , так как в рН-области  $m = 1$  для всех  $H_X$  (см. рис. 2). Вследствие этого теряется ясный физический смысл вычисляемых по (14) значений  $pK_{\text{BH}^+}$ , которые не представляют собой термодинамических величин, отнесенных к стандартному состоянию в воде. В лучшем случае эти  $pK_{\text{BH}^+}$  могут рассматриваться как величины, отнесенные к стандартному состоянию в растворе кислоты, где  $H_0 = 0$  (т. е. 4,8 масс. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 4,0 масс. %  $\text{HClO}_4$ ).

#### IV. МЕТОД БАННЕТА — ОЛСЕНА

Метод Баннета — Олсена<sup>66</sup> для вычисления  $pK_{\text{BH}^+}$  базируется на линейной зависимости

$$\lg Q_1 = a \lg Q_2 + b, \quad (16)$$

где  $Q = [B_1][\text{H}^+]/[B_1\text{H}^+]$ ;  $Q_2 = [B_2][\text{H}^+]/[B_2\text{H}^+]$ ;  $B_1$  и  $B_2$  — произвольно выбранные слабые основания; в качестве численного значения  $[\text{H}^+]$  пользуются молярной концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HClO}_4$ <sup>66</sup>. Соблюдение указанной линейной зависимости (16) проверялось в работах<sup>58, 66, 67</sup> для разных оснований  $B_1$  и  $B_2$ . Оказалось, что эта зависимость имеет общий характер и отклонения от нее, как правило, не превышают ошибок эксперимента<sup>67</sup>.

С целью вывода уравнения для вычисления  $pK_{\text{BH}^+}$  Баннет и Олсен<sup>66</sup> стандартизировали шкалу сравнения, т. е. основание  $B_2$ . В качестве последнего был выбран некий гипотетический первичный ароматический амин с  $pK_{\text{BH}^+} = 0$ . Для такого амина  $\lg[B_2]/[B_2\text{H}^+] = H_0$  и

$$\lg Q_2 = H_0 + \lg [\text{H}^+]. \quad (17)$$

Следует подчеркнуть, что выбор функции кислотности  $H_0$  в качестве шкалы сравнения не имеет принципиального значения: в принципе  $H_0$  в (17) можно заменить любой аналогичной функцией кислотности. Функция  $H_0$  выбиралась лишь потому, что она наиболее тщательно измерена и широко известна.

После подстановки (17) в (16) и преобразования получаем выражение:

$$H_0 - \lg I = \Phi(H_0 + \lg [\text{H}^+]) - b, \quad (18)$$

где  $I = [B_1]/[B_1\text{H}^+]$  и  $\Phi = 1 - a$ . Если условие  $\Phi = \text{const}$  сохраняется от стандартного состояния в воде (где  $H_0 - \lg[\text{H}^+] = 0$ ) до растворов кис-

лоты, использованных для измерения  $I_1$ , то легко заметить, что  $-b = -pK_{B,H^+}$  (так как в стандартном состоянии  $H_0 - \lg I_1 = pK_{B,H^+}$ ). Подставляя значение  $-b = pK_{B,H^+}$  в (18), получим уравнение Баннета — Олсена для вычисления  $pK_{B,H^+}$ <sup>66</sup>:

$$H_0 - \lg I_1 = \Phi(H_0 + \lg [H^+]) + pK_{B,H^+} \quad (19)$$

При применении уравнения (19) следует учесть неравную точность значений  $\lg I_1$  (см. (9) и (10)), рассматривая значения  $H_0$  и  $[H^+]$  как абсолютно точные.

Путем сочетания формул (5) и (19) легко показать, что<sup>1, 68</sup>:

$$H_x + \lg [H^+] = (1 - \Phi)(H_0 + \lg [H^+]). \quad (20)$$

Эта зависимость между функциями кислотности  $H_x$  и  $H_0$  свободна от недостатка, отмеченного в случае более простой формулы Эйтса — Мак Клелланда (13). Зависимость (20) не имеет излома вблизи  $H_0 = 0$ , характерного для (13) (см. рис. 2 и 3), поскольку как  $H_x + \lg [H^+]$ , так и  $H_0 + \lg [H^+]$  стремятся к нулю по мере приближения к стандартному состоянию в воде. По зависимостям (20), изображенным на рис. 3, можно судить о постоянстве величины  $\Phi$  для всех случаев от воды до концентрированных растворов сильных кислот. Как видно из рис. 3,  $\Phi = \text{const}$  в умеренно концентрированных растворах кислоты. При высоких концентрациях  $H_2SO_4$  в ряде случаев величина  $\Phi$  уже не постоянна. За счет этого вводится некоторый элемент неопределенности в значения  $pK_{B,H^+}$ , полученные по (19) путем далекой экстраполяции (от концентрированных растворов кислоты).

С целью уточнения интервала возможных ошибок в значениях  $pK_{B,H^+}$ , вычисленных по (19), в работах<sup>69, 70</sup> обращено внимание на то, что в принципе в уравнении (19) функция  $H_0$  может быть заменена любой аналогичной шкалой кислотности. Критерием применимости последней служит соблюдение линейных зависимостей типа (20). Если в (16) в качестве стандартного основания  $B_2$  использовать некое гипотетическое основание с  $pK_{B,H^+} = 0$ , которое протонируется без эффектов специфической сольватации, т. е. согласно шкале кислотности  $\lg a_{H^+}$ , то уравнения (19) и (20) примут соответственно вид<sup>69</sup>:

$$-\lg a_{H^+} - \lg I_1 = \Phi(-\lg a_{H^+} + \lg [H^+]) + pK_{B,H^+}, \quad (21)$$

$$H_x + \lg [H^+] = (1 - \Phi)(-\lg a_{H^+} + \lg [H^+]). \quad (22)$$

Как видно из рис. 4, пропорциональность, т. е. условие  $\Phi = \text{const}$  соблюдается в случае уравнения (22) лучше, чем для аналогичной зависимости с  $H_0$  (уравнение (20)) (см. рис. 3)<sup>70</sup>. Поэтому значения  $pK_{B,H^+}$ , вычисленные по (21), ближе к соответствующим термодинамическим величинам, чем вычисленные по (19). Для  $pK_{B,H^+} > -3$  формулы (19) и (21) дадут лишь несущественно отличающиеся значения  $pK_{B,H^+}$ <sup>69</sup>. Однако для очень слабых оснований с  $pK_{B,H^+} < -3$  расхождения в значении  $pK_{B,H^+}$ , полученных по (19) и (21), доходят до трех единиц  $pK_{B,H^+}$ <sup>69</sup>. Такие расхождения в значениях  $pK_{B,H^+}$  вызваны в первую очередь нарушением линейной зависимости (20) при высоких концентрациях сильной кислоты<sup>70</sup>.

В результате широкого применения метода Баннета — Олсена в настоящее время общее признание получила точка зрения, согласно которой для количественной характеристики основности слабого основания, кроме  $pK_{B,H^+}$  требуется еще и значение сольватационного параметра  $\Phi$ . Такая интерпретация параметра  $\Phi$  была дана уже Гамметом<sup>68</sup> и получила дальнейшее развитие в работах Модена и Скоррано<sup>1</sup>. Сольвата-

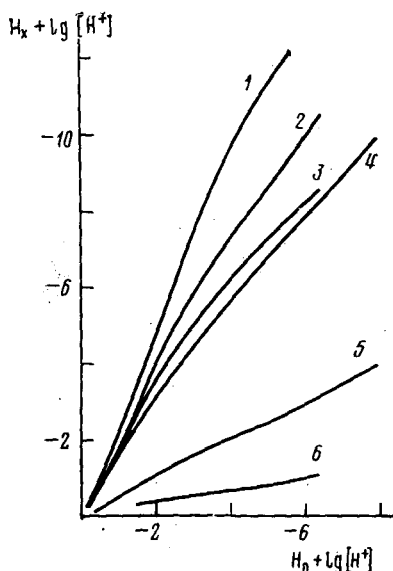


Рис. 3

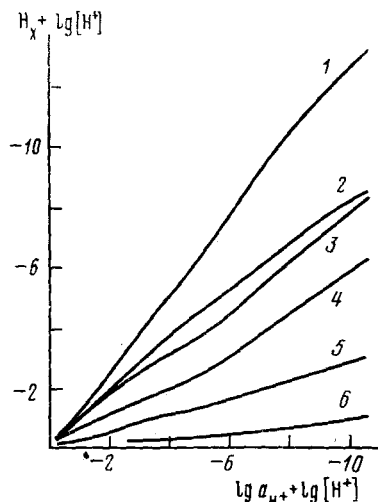


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между функциями кислотности согласно Баннету и Олсену<sup>66, 68</sup> (см. уравнение (20); водные растворы серной кислоты, 25° С): 1 —  $H_X = H_R$ <sup>43</sup>; 2 —  $H_X = -\lg a_{H^+}$ <sup>54</sup>; 3 —  $H_X = H_M$ <sup>42</sup>; 4 —  $H_X = H_0$ <sup>32</sup>; 5 —  $H_X = H_A$ <sup>34</sup>; 6 —  $H_X = H_{\text{РОН}}$ <sup>40</sup>

Рис. 4. Зависимость величин  $H_X + \lg [H^+]$  от  $(-\lg a_{H^+} + \lg M)$  для различных функций кислотности  $H_X$  в водных растворах серной кислоты (25° С): 1 —  $H_X = H_R$ <sup>43</sup>; 2 —  $H_X = H_M$ <sup>42</sup>; 3 —  $H_X = H_0$ <sup>32</sup>; 4 —  $H_X = H_0$ <sup>32</sup>; 5 —  $H_X = H_A$ <sup>34</sup>; 6 —  $H_X = H_{\text{РОН}}$ <sup>40</sup>

ционный параметр  $\Phi$  не зависит от  $pK_{\text{BH}^+}$  слабого основания и определяется его природой. Величина  $\Phi$  стандартизована так, что для воды  $\Phi = 1$ <sup>1, 20</sup> и для первичных аминов  $\Phi = 0$ <sup>1, 66</sup>. Разным типам слабых оснований соответствуют следующие значения  $\Phi$ <sup>1</sup>: арилкарбинолам от  $-1,02$  до  $-1,59$ , азуленам  $-0,70$ , третичным ароматическим аминам от  $-0,33$  до  $-0,48$ , амидам от  $+0,42$  до  $+0,55$ , спиртам  $+0,85$  и т. д. Связь между значениями  $\Phi$  и сольватационными эффектами при протонизации слабых оснований рассматривается в обзоре<sup>1</sup>.

Для сравнения  $\Phi$  с  $m$  из уравнения (14) отметим, что при высоких концентрациях кислоты значение  $\lg [H^+]$  мало по сравнению с абсолютным значением  $H_0$ . Поэтому в этих условиях уравнение (19) практически эквивалентно уравнению (14) с  $m = 1 - \Phi$ , что подтверждается и непосредственным сравнением значений  $m$  и  $1 - \Phi$ <sup>1</sup>.

По своему содержанию как классическое уравнение Баннета — Олсена (20), так и его модификация (22) сводятся к линейным зависимостям свободных энергий. Действительно, из уравнений (20) и (22) соответственно следует, что<sup>66, 69</sup>

$$\lg \frac{f_{H^+} f_X}{f_{\text{XH}^+}} = (1 - \Phi) \lg \frac{f_{H^+} f_B}{f_{\text{BH}^+}}, \quad (23)$$

$$\lg \frac{f_{\text{XH}^+}}{f_X} = \Phi \lg f_{H^+}. \quad (24)$$

Уравнения (23) и (24) указывают на линейные зависимости между изменениями свободной энергии соответствующих частиц.

## V. МЕТОДЫ МСР И КОКСА — ЭИТСА

Обнаруженная Баннетом и Олсеном зависимость (23) привлекла к себе внимание итальянской исследовательской группы Марзиано, Цинино и Пассерини (сокращенно этот коллектив обозначается как группа МСР). Указанная группа авторов<sup>71</sup> решила отказаться от построения шкалы сравнения  $\lg (f_{\text{H}}+f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+})$  (в уравнении (20)) с применением функции кислотности Гаммета  $\text{H}_0$ . Вместо этого они предложили рассматривать слабые основания с частично перекрывающимися областями ионизации<sup>71</sup>:

$$\lg \frac{[\text{X}]}{[\text{XH}^+]} + \lg [\text{H}^+] = n_{\text{X}} \left( \lg \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} + \lg [\text{H}^+] + pK_{\text{BH}^+} \right) - pK_{\text{XH}^+}, \quad (25)$$

где  $[\text{H}^+]$  — молярная концентрация сильной кислоты, X представляет собой несколько более слабое основание, чем B. Линейная зависимость (25) позволяет определить  $pK_{\text{XH}^+}$  следующего индикатора X в данном ряду и соответствующий наклон графика зависимости (25)

$$n_{\text{X}} = \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{X}}}{f_{\text{XH}^+}} / \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}. \quad (26)$$

Применяя уравнение (25) к следующему индикатору Y (причем  $pK_{\text{YH}^+} < pK_{\text{XH}^+}$ ), определяем значение  $n_{\text{Y}}$ :

$$n_{\text{Y}} = \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{Y}}}{f_{\text{YH}^+}} / \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{X}}}{f_{\text{XH}^+}}. \quad (27)$$

Путем повторения этой процедуры шаг за шагом определяются все относительные наклоны  $n_{\text{X}}, n_{\text{Y}}, \dots, n_{\text{Z}}$  вплоть до самого слабого основания Z. Предполагая, что  $n_{\text{X}}, n_{\text{Y}}, \dots, n_{\text{Z}}$  постоянны, т. е. производные типа  $d(\lg f_{\text{H}}+f_{\text{Y}}/f_{\text{YH}^+})/d(\lg f_{\text{H}}+f_{\text{X}}/f_{\text{XH}^+})$  не зависят от I (определенного по уравнению (3)) соответствующих оснований, нетрудно связать первый член (B) в данном ряду со следующими (X, Y, ..., Z):

$$\begin{aligned} \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} &= \frac{1}{n_{\text{X}}} \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{X}}}{f_{\text{XH}^+}} = \frac{1}{n_{\text{X}}n_{\text{Y}}} \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{Y}}}{f_{\text{YH}^+}} = \dots = \\ &= \frac{1}{n_{\text{X}}n_{\text{Y}} \dots n_{\text{Z}}} \lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{Z}}}{f_{\text{ZH}^+}} = -M_{\text{c}}. \end{aligned} \quad (28)$$

По уравнению (28) вычислялась так называемая функция из коэффициентов активности  $M_{\text{c}}$ <sup>71</sup>. Для этого использовались значения  $n_{\text{X}}, n_{\text{Y}}, \dots, n_{\text{Z}}$  и значения

$$\lg \frac{f_{\text{H}}+f_{\text{Z}}}{f_{\text{ZH}^+}} = -pK_{\text{ZH}^+} - \lg \frac{[\text{Z}][\text{H}^+]}{[\text{ZH}^+]}. \quad (29)$$

Если функция  $M_{\text{c}}$  известна, то  $pK_{\text{BH}^+}$  произвольно выбранного слабого основания B определяется из линейной зависимости<sup>71</sup>:

$$\lg I + \lg [\text{H}^+] = n_{\text{B}}M_{\text{c}} - pK_{\text{BH}^+} \quad (30)$$

с использованием метода наименьших квадратов и учетом неравной точности, определенных по (3) значений I (см. уравнение (10)).

К сожалению, значения шкалы  $M_{\text{c}}$ , вычисленные по разным рядам слабых оснований, не совпадают\* в случае растворов, содержащих бо-

\* Расхождения шкал  $M_{\text{c}}$  обусловлены тем, что для их построения использовались полученные с помощью (3) значения I в областях перекрывания соседних индикаторов, где абсолютные значения  $\lg I$  больше (0,7—1,1), с чем неизбежно связана относительно невысокая точность их определения (см. уравнение (10)).

ТАБЛИЦА 2

Значения  $M_c$ ,  $X$  и  $\lg c_{H^+}$  для водных растворов серной и соляной кислоты

Концентрация кислоты, масс. %	Раствор $H_2SO_4$			Раствор $HClO_4$	
	$-10 \cdot M_c^{72}$	$X^{73}$	$\lg c_{H^+}^{73}$	$X^{73}$	$\lg c_{H^+}^{69}$
5	0,172	0,103	-0,205	0,091	-0,293
10	0,354	0,231	0,117	0,212	0,018
15	0,555	0,387	0,315	0,371	0,209
20	0,785	0,573	0,461	0,571	0,349
25	1,053	0,790	0,577	0,819	0,459
30	1,358	1,038	0,674	1,116	0,552
35	1,706	1,317	0,757	1,468	0,633
40	2,096	1,628	0,828	1,879	0,705
45	2,526	1,969	0,891	2,354	0,773
50	2,999	2,345	0,945	2,908	0,833
55	3,514	2,763	0,992	3,561	0,891
60	4,075	3,238	1,033	4,337	0,941
65	4,682	3,795	1,069	5,241	0,977
70	5,338	4,459	1,097	6,220	1,022
74	5,896	5,080	1,118	6,983	1,057
80	6,786	6,150	1,143	—	—
84	7,427	6,906	1,133	—	—
90	8,547	7,985	0,996	—	—
95	9,808	8,989	0,654	—	—
99	—	10,754	-0,153	—	—

лее 40 масс. %  $H_2SO_4$  <sup>71</sup>. Авторы изложенного подхода отдают предпочтение шкале  $M_c$ , вычисленной по ионизации гамметовских индикаторов (протонирующихся симбатно функции кислотности  $H_0$ ) <sup>71</sup>. Поэтому МСР-группа исследователей разработала новую методику вычисления шкалы  $M_c$  на основе всех возможных значений  $I$ , относящихся ко всей области ионизации (обычно  $0,1 \leq I \leq 1$ ). Однако в соответствующей статье <sup>72</sup> приведены лишь новые значения  $M_c$  для водных растворов серной кислоты (см. табл. 2), но не содержится конкретных данных о методе расчета  $M_c$ .

В те же годы (1976—1977 гг.) и независимо от группы МСР над этой же проблемой работали также Кокс и Эйтс <sup>73</sup>. Признавая универсальность зависимости (23), они записывают ее в виде

$$\lg \frac{f_{H^+} f_B}{f_{BH^+}} = m^* \lg \frac{f_{H^+} f_{B^*}}{f_{B^*} H^+} = m^* X, \quad (31)$$

где  $B^*$  — некое гипотетическое стандартное основание. Величина  $X$  идентична  $-M_c$ , однако Кокс и Эйтс предлагают называть ее избыточной кислотностью (excess acidity) <sup>73</sup>. Согласно Коксу и Эйтсу, значение  $pK_{BH^+}$  слабого основания  $B$  вычисляется по уравнению <sup>73</sup>

$$-\lg I - \lg c_{H^+} = m^* X + pK_{BH^+}, \quad (32)$$

где  $c_{H^+}$  — концентрация гидратированных протонов в растворе (см. табл. 2). Это уравнение решается методом наименьших квадратов с учетом неравной точности значений  $I$  (см. уравнение (10)).

В отличие от работы <sup>72</sup>, Кокс и Эйтс приводят детальное описание математических процедур, использованных для расчета  $X$  <sup>73</sup>. Не вдаваясь в подробности алгоритма, отметим лишь, что значения  $X$  получаются итерационным методом по уравнению

$$X = \frac{1}{m^*} (-\lg I - \lg c_{H^+} - pK_{BH^+}), \quad (33)$$

в котором первоначально задаются произвольные значения  $pK_{BH^+}$  и  $m^*$ . Полученная приближенная оценка шкалы использовалась в свою очередь для уточнения значений  $pK_{BH^+}$  и  $m^*$  по уравнению (32) и т. д. Указанная процедура повторяется до достижения не изменяющихся более значений  $X$ <sup>73</sup>. При этом использовались значения  $I$ , полученные по уравнению (3) во всей области ионизации для 165 оснований в растворе, содержащем 0—99,5 масс. %  $H_2SO_4$  и для 76 оснований в растворе, содержащем 0—78 масс. %  $HClO_4$ .

В табл. 2 приведены шкалы  $X$  для водных растворов серной и хлорной кислот. Из табл. 2 видно, что значения  $X$  в общем близки к значениям  $-M_c$ , умноженным на 10 (введение этого масштабного множителя влияет лишь на значения сольватационного параметра). Несмотря на это, значения  $pK_{BH^+}$ , вычисленные с использованием  $X$  и  $M_c$ , часто отличаются друг от друга более чем на 0,3 единицы  $pK_{BH^+}$ <sup>73</sup>. Правда, этот вывод относится к значениям  $pK_{BH^+}$ , полученным с применением первоначальной шкалы  $M_c$ <sup>71</sup> (от применения которой ее авторы к настоящему времени уже отказались). Но пока не получено значений  $pK_{BH^+}$ , вычисленных на основе новой шкалы  $M_c$ <sup>72</sup>. Авторы этой шкалы<sup>72</sup> воздерживаются от ее применения ввиду того, что они хотят усовершенствовать методику расчета  $pK_{BH^+}$  так, чтобы в доверительном интервале  $pK_{BH^+}$  отражалась бы и ширина доверительного интервала шкалы  $M_c$  (см. уравнение (30)).

В дополнительных таблицах к работе<sup>73</sup> проведено обширное сопоставление значений  $pK_{BH^+}$ , полученных с применением  $X$ -шкалы (по уравнению (32)), методом Баннета—Олсена (по уравнению (19)) и методом функции кислотности (по уравнению (5)). Как правило, эти значения  $pK_{BH^+}$  близки друг другу (с точностью  $\pm 0,2$  единицы  $pK_{BH^+}$ ). Однако наряду с этим встречаются и такие различия в значениях  $pK_{BH^+}$ , которые превышают 1 единицу  $pK_{BH^+}$ . Отметим, что уравнения (5) и (32) дадут совпадающие значения  $pK_{BH^+}$  только в том случае, если все индикаторы, использованные для построения соответствующей функции кислотности  $H_X$ , имеют равные значения  $m^*$  (с точностью  $\pm 0,1$ <sup>74</sup>, см. уравнение (32)).

#### VI. ВЫЧИСЛЕНИЕ $pK_{BH^+}$ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДИКАТОРНОГО ОТНОШЕНИЯ

Все перечисленные выше методы расчета  $pK_{BH^+}$  исходили из значений индикаторного отношения  $I$ , вычисленных по уравнению (3) (или по (4)). В результате широкого распространения ЭВМ в настоящее время заслуживает внимание методика вычисления  $pK_{BH^+}$  (и сольватационного параметра) непосредственно из результатов эксперимента (т. е. из значений  $\epsilon$  или  $\nu$ ), минуя стадию определения  $I$  по уравнениям (3), (4)<sup>20, 75</sup>. Указанный подход реализуется следующим образом: из уравнения (3) легко получить:

$$\epsilon = \frac{I\epsilon_B + \epsilon_{BH^+}}{1 + I} \quad (34)$$

(аналогичное выражение получается из уравнения (4)). Далее, применяя любой из рассмотренных выше методов расчета  $pK_{BH^+}$  (т. е. одно из уравнений (8), (14), (19), (21), (30) или (32)), выводится зависимость  $\lg I$  от  $pK_{BH^+}$  параметров среды  $P$  и сольватации  $S(H_0, H_X, c_{H^+}, X, M_c$  относятся к параметрам среды  $P$ ,  $m, \Phi, n, m^*$  относятся к параметрам сольватации  $S$ ):

$$\lg I = F(pK_{BH^+}, P, S);$$

откуда

$$I = 10^{F(pK_{\text{BH}^+}, P, S)} \quad (35)$$

Подставляя (35) в (34), получим систему из  $k$  трансцендентных уравнений ( $k \geq 3$ ) с двумя неизвестными ( $pK_{\text{BH}^+}$  и  $S$ ). Задача сводится теперь к нахождению таких значений  $pK_{\text{BH}^+}$  и  $S$ , при которых некоторая функция от величины расхождения расчета с экспериментом, например

$$\Psi = \sum_{i=1}^{i=k} (\epsilon_{i,\text{расч}} - \epsilon_{i,\text{эсп}})^2 \quad (36)$$

имела бы минимальное значение. Из-за нелинейного характера полученной системы уравнений минимум функции  $\Psi$  не может быть найден стандартным методом регрессионного анализа. Поэтому сформулированная задача решается одним из итерационных методов. В настоящее время существует и применяется большое количество таких методов решения систем уравнений<sup>76</sup>. Из них можно здесь упомянуть методы Ньютона (и его модификаций)<sup>76</sup>, скорейшего спуска<sup>76</sup> и варьирования коэффициентов<sup>77</sup>. Выбор метода решения системы трансцендентных уравнений во многом определяется возможностями применяемой ЭВМ и наличием подходящих подпрограмм.

Следует отметить, что в принципе описанная методика обработки экспериментальных данных позволяет определить не только  $pK_{\text{BH}^+}$  и  $S$ , но и один из параметров предельных форм<sup>20</sup>, т. е.  $\epsilon_{\text{B}}$  или  $\epsilon_{\text{BH}^+}$ , входящих в (34). Тогда из системы трансцендентных уравнений ( $k \geq 4$ ) определяются не два, а три неизвестных. Однако в последнем случае появляется опасность впасть в «игру цифр» (эта опасность особенно велика, если на кривой зависимости  $\epsilon$  от состава среды не наблюдается более или менее четкого плато вблизи предельной формы, т. е.  $\epsilon_{\text{B}}$  или  $\epsilon_{\text{BH}^+}$ ).

Итак, за последние годы произошли существенные изменения в методах расчета  $pK_{\text{BH}^+}$  слабых оснований. На задний план отступили метод функции кислотности (уравнение (5)) и метод Эйтса — МакКлелланда (14)). От первого из них отказались в результате появления множества функций кислотности, что указывает на ограниченность постулата Гаммета (7). Метод Эйтса — МакКлелланда потерял свою актуальность из-за своего эмпирического приближенного характера и потери значимости базисной функции кислотности ( $H_0$ ).

Вместо этих старых методов расчета в настоящее время выдвигаются новые методы, основанные на принципе линейности свободных энергий (ЛСЭ) (см. уравнение (23)). Из этих методов пока наибольшей популярностью пользуется метод Баннета — Олсена (уравнение 20)). Однако ввиду использования в нем функции кислотности  $H_0$ , построенной на основе постулата Гаммета (7), предпочтение следует дать более новым и свободным от этого недостатка методам. К числу последних относятся идентичные по своей сущности методы группы МСР (с  $M_c$ -функцией) и Кокса — Эйтса (с  $X$ -функцией). К преимуществам этих методов можно отнести следующее: во-первых, вычисление  $pK_{\text{BH}^+}$  с применением функции  $X$  ( $M_c$ ) основывается на предельно простом и ясном теоретическом фундаменте: требуется лишь соблюдение принципа ЛСЭ (23). Во-вторых, отпадает необходимость пользоваться множеством функций кислотности. Каждая сильноокислая система характеризуется только одной функцией типа  $X(M_c)$  и каждое слабое основание имеет два параметра ( $pK_{\text{BH}^+}$  и  $m^*$ ), описывающих его ионизацию. Параметр  $m^*$  может рассматриваться как мера сольватацион-

ных взаимодействий со средой (небезынтересно отметить, что  $m^* \approx 1 - \Phi^{73}$ ).

Наряду с указанными положительными сторонами следует однако иметь в виду и то, что шкалы  $X$  и  $M_c$  пока еще не совпадают, что говорит о необходимости продолжения работ по уточнению и унифицированию шкалы типа  $X$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Arnett, G. Scorrano, Adv. Phys. Org. Chem., **13**, 84 (1976).
2. E. M. Arnett, Progress in Physical Organic Chemistry, v. 1, J. Wiley and Sons, N. Y.—London—Sydney, 1963, p. 223.
3. N. C. Deno, Survey of Progress in Chemistry, v. 2. Acad. Press, N. Y., 1964, p. 155.
4. C. H. Rochester, Acidity Functions, Acad. Press, London—N. Y., 1970.
5. М. И. Винник, Успехи химии, **35**, 1922 (1966).
6. R. H. Boyd, Solute Solvent Interactions, Marcel Dekker, N. Y., 1969, p. 97.
7. Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орг. соед., **5**, 489 (1968).
8. G. A. Olah, A. M. White, Chem. Rev., **70**, 561 (1970).
9. M. Liler, Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid, Acad. Press, N. Y., 1971.
10. K. Yates, R. A. McClelland, Progress in Physical Organic Chemistry, v. 11. J. Wiley and Sons, N. Y.—London—Sydney, 1974, p. 323.
11. J. N. Brönsted, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **42**, 718 (1923).
12. T. M. Lowry, Chem. Ind., **42**, 43 (1923).
13. C. C. Greig, C. D. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6453 (1968).
14. Г. Ф. Терещенко, Т. И. Смирнова, Г. И. Колдобский, В. А. Островский, А. С. Енин, Л. И. Багал, Ж. орг. химии, **8**, 236 (1972).
15. И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский, Спектротрический анализ в органической химии, «Химия», Л., 1975, стр. 155.
16. G. C. Levy, J. D. Cargioli, W. Racela, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6238 (1970).
17. M. Liler, J. Chem. Soc., **B**, 1971, 334.
18. A. Levi, G. Modena, G. Scorrano, J. Am. Chem. Soc., **96**, 6585 (1974).
19. P. Haake, R. D. Cook, G. H. Hurst, Там же, **89**, 2650 (1967).
20. P. Bonvicini, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, Там же, **95**, 5960 (1973).
21. D. W. Earls, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, 1641.
22. W. J. Spillane, J. B. Thompson, Там же, 1977, 580.
23. Н. К. Скворцов, Г. Ф. Терещенко, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Ж. общ. химии, **46**, 521 (1976).
24. Н. К. Скворцов, Г. Ф. Терещенко, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, **43**, 981 (1973).
25. G. Scorrano, Acc. Chem. Res., **6**, 132 (1973).
26. T. A. Modro, W. F. Reynolds, K. Yates, Canad. J. Chem., **54**, 1439 (1976).
27. A. Koeberg-Telder, H. Cerfontain, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 226.
28. H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, C. Kruk, Tetrahedron Letters, **42**, 3639 (1975).
29. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», М., 1975, стр. 17.
30. R. A. McClelland, W. F. Reynolds, Canad. J. Chem., **54**, 718 (1976).
31. Ю. Р. Сийгур, М. Мяги, Ю. Л. Халдна, Э. Т. Липпмаа, Реакц. способн. орган. соед., **8**, 267 (1971).
32. C. D. Johnson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6654 (1969).
33. S. A. Attiga, C. H. Rochester, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 1624.
34. J. T. Edward, S. C. Wong, Canad. J. Chem., **55**, 2492 (1977).
35. M. Reagan, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5506 (1969).
36. R. L. Hinman, J. Long, Там же, **86**, 3796 (1964).
37. T. G. Bonner, J. Phillips, J. Chem. Soc., **B**, 1966, 650.
38. C. Tissier, M. Tissier, Bull. chim. soc. France, 1972, 2109.
39. E. M. Arnett, G. W. Mach, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2671 (1964).
40. D. J. Lee, R. Cameron, Там же, **93**, 4724 (1971).
41. K. Yates, R. A. McClelland, Там же, **95**, 3055 (1973).
42. Т. К. Родима, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орган. соед., **7**, 391 (1970).
43. M. J. Cook, N. L. Dassanayake, C. D. Johanson, A. R. Katritzky, T. W. Toone, J. Am. Chem. Soc., **97**, 760 (1975).
44. P. Bonvicini, A. Levi, V. Lucchini, G. Scorrano, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 2267.
45. J. Janata, G. Jansen, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1972, 1656.
46. J. Mindl, M. Večera, Coll. Czech. Chem. Commun., **36**, 3621 (1971).
47. J. T. Edward, I. Lantos, G. D. Derdall, S. C. Wong, Canad. J. Chem., **55**, 812 (1977).
48. S. R. Lockerente, P. van Brandt, A. Bruylants, Bull. Sci. Acad. roy. Belge, **58**, 23 (1972).

49. В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин, Математическая обработка физико-химических данных, Изд. МГУ, М., 1970.
50. A. J. Kresge, H. J. Chen, Anal. Chem., 41, 74 (1969).
51. V. C. Armstrong, R. B. Moodie, J. Chem. Soc., B, 1968, 275.
52. Ю. П. Сийгур, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орган. соед., 7, 211 (1970).
53. T. A. Modro, K. Yates, J. Janata, J. Am. Chem. Soc., 97, 1492 (1975).
54. Ю. Л. Халдна, И. А. Коппель, Реакц. способн. орган. соед., 13, 89 (1976).
55. R. H. Boyd, J. Am. Chem. Soc., 85, 1555 (1963).
56. Т. К. Родима, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орган. соед., 7, 1273 (1970).
57. Б. С. Крумгальз, К. П. Мищенко, Д. Г. Трабер, Теор. экспер. химия, 7, 98 (1971).
58. K. Yates, H. Wai, G. Welch, R. A. MacClelland, J. Am. Chem. Soc., 95, 418 (1973).
59. E. M. Arnett, R. P. Quirk, J. J. Burke, Там же, 92, 1260 (1970).
60. K. Yates, S. A. Shapiro, Canad. J. Chem., 50, 581 (1972).
61. R. Paccerni, N. C. Marziano, P. Traverso, Gazz. Chim. Ital., 105, 901 (1975).
62. A. J. Kresge, H. J. Chen, L. E. Hakka, J. Kouba, J. Am. Chem. Soc., 93, 6174 (1971).
63. K. Yates, R. A. McClelland, J. Am. Chem. Soc., 89, 2686 (1967).
64. P. Olavi, I. Virtanen, M. Maikkula, Tetrahedron Letters, 47, 4855 (1968).
65. D. W. Farlow, R. B. Moodie, J. Chem. Soc., B, 1970, 334.
66. J. F. Bunnett, F. Olsen, Canad., J. Chem. 44, 1899 (1966).
67. N. C. Marziano, P. G. Traverso, R. C. Passerini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, 306.
68. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 355.
69. Ю. Л. Халдна, И. А. Коппель, Х. И. Куура, Реакц. способн. орган. соед., 14, 212 (1977).
70. Ю. Л. Халдна, И. А. Коппель, Х. И. Куура, Там же, 15, 13 (1978).
71. N. C. Marziano, G. M. Cimino, R. C. Passerini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1915.
72. N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. Tomasin, R. C. Passerini, Там же, 1977, 309.
73. R. A. Cox, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 100, 3861 (1978).
74. R. A. Cox, R. Stewart, Там же, 98, 488 (1976).
75. R. I. Zalevski, G. E. Dunk, Canad. J. Chem., 47, 2263 (1969).
76. В. Л. Загускин, Справочник по численным методам решения уравнений, Физматгиз, М., 1960.
77. Ю. Л. Халдна, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1976, № 384, 118.

Тартуский государственный университет  
Кафедра аналитической химии