

ÓĀĒ 547.822.5:547.831.4

Ī.Ē. Nēyī ēī, Ā.Ā. Ōōī ē

Êaai oi ai -oei e-aneî a enneaai aai ea daeoe

ī ðyī ī aī ēī aedi aai ēy ī aei oi ðūō øañðe-eai ī ūō

açī ðeñōūō aãðãðī òeēēī ā ðaçēe-ī ūī ē

ēī aedðpūēī ē ñeñðai ai ē

Ī ðaai e-aneea ēī ai ðī eçai ai ūā ī aoi ayō ī ðe-
ī ai ai ea ā ī ðaai e-aneī ī ñeī ðaçā, aei ðeī èè, ī ā-
æoeī ā. Nðaaē ī eō ī aeaai ū ai ðeaedonī ūā ē ī ðī-
ðeaī ī eedi ai ūā ī ðai aãðòū, ñeī ðaðe-aneea
ai ðī ī ī ū ūeoi aeaī ī ē æaeaçū, ðai ðaai ī ēī ī ððā-
ñoi ūā āāūāñðaa ē ð.ā. Aoi ēī āā ā ððeēēī aeaao
ī aeaãããð ðyāī ī ōī eeaēuī ūō ñai ēñaa ī ī ñðaaī ā-
ī ēp ñ ðeī ðī ī ē aoi ī ī : ī aei ē yī āðaeāē ñayçe
óaeãðī ā-ēī ā, +oi ī ī çai ēyāð āai aeu ā aoi ī ðe-
-aneī ā ēī eūoi ðaçēe-ī ūā Ōōī eoeī ī aeuī ūā aoi-
ī ū ī ī ñðaañðai ī çai āūai ēy aoi ī ā ēī āā, ā ðææā
ñī ī ñai ī ñouþ ī aðaçi āūaaðu ðaçēe-ī ūā ī ī eea-
eai oi ūā ñī aaeī ai ēy ēī āā – ððeēēī ai çī aeaai-
aaī eaū, ððeēēī ai çī aeaadaī ēñeēaðū, ēī ai ī ea-
aūā ñī èè ē að. Ōeī ēy ī ī eeaaeai oi ūō ñī aaeī ai ēē
ēī āā ā ī ī ñeaaī ea ai āū ēī ðai ñeai ī ðaçæaaãñy
aeaai aadý ī ī ī ai ī aðaçēp ī ðī oannī ā, ā ēī oi ðūō
ī ī ē ó-anoaopō – aaeī aai eoi aai ea, ī eēñeēðaeū-
ī ūā ī ðaaiaūai ēy aeaai īā, aeaai īā, aeeēī īā,
aðai īā; eēñeī ðī ā-, açī ð-, ñaðī -, ñaeai ñī aadæa-
ūeō ē aððaeō aðeēe-aneēō ē aãðãðī ðeēēe-ā-
ñeēō ī ðaai e-aneēō ñī aaeī ai ēē.

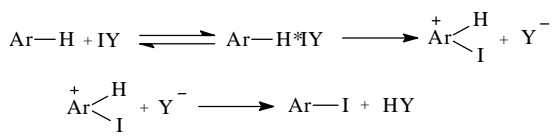
Ī ai aei ēī aedi aai ea aðai īā ī ī ī ī aei ī ðe-
-ei ai ī ðī ðaeaað çī ā-eðaeuī ī ððoi āā, +ai ðeī-
ðeī aai ea ē aoi ī eoi aai ea. Ā ī añoi yūaa aðai y
ñōūāñðaað ai eūøī ā ēī e-aneai ðaçī ī ī aðaçi ūō
ī aoi ai ā ī ðyī ī ai ēī aedi aai ēy. Ī aeaī eaa ðani ðī-
ñðai ai ī ūā eç ī eō – yoi ðaaēoeē ñ ēī ai ī ā ī ðe-
ñðoñðaeē ī eēñeēðaeāē, ðæēā eaē ñī añū ñaðī ī ē
ē açī oi ī ē eēñeī ð (ī aoi ā Ōðī ī ī āā-ī ī aaeī āā),
ēī ai ī āaaay ē ēī ai ay eēñeī ðū, ī aaoēñoi ay eēñ-
eī ða ē að. Ē ī aoi aai ī ðyī ī ai ēī aedi aai ēy ñeā-
ããð ī oi añðe ðææā ēī aedi aai ea N-ēī añeēoe-
ī ēī eai ī ē ēī ai ī ā ī ðeñðoñðaeē ñoeūōaða
ñãðãðã [1]. Ā ī ī ñeaaī āā aðai y ī ī yaeēēñū ī aoi-
āū ī ðyī ī ai ēī aedi aai ēy ñ eñī ī euçī aai eaī ðaa-
aaī oi ā, aai aedðpūeō ñoi aayaeoðī ðeēuī ūē
ēī ā. Ē ðæēī ðaaai ðai ī oi ī ñyō ñeñoi ū: ICl –
Ag₂SO₄ – H₂SO₄, oãðaeī aaeēēī eōðeē (ŌĒĀ) –
H₂SO₄, ŌĒĀ – CF₃COOH. Ī ī ñeaaī ēī ē ðaaai ðai ē
óaañy ā ai ñaoi +ī ī ī yaeēō ñeī aeyō ēī aedi-
aaou ai eūøēī ñoi aeoðeðī aai ī ūō ē ī aei oi ðūā
oi aãai ī ī aãæeðeðeðī aai ī ūā aðai ū. Ōae,
ī ðe eñī ī euçī aai èè ñeñoi ū ICl–Ag₂SO₄ – H₂SO₄
ī ī ēī ay ēī ī aãñey ī eoi aai çī ēā ā 3-ēī ai eoi-
aaī çī ē ī ðī eñoi aeo çā 8–9 ī ēī ī ðe 20 °C. Ī ðe 0 °C
ī ðī oannī çaeai +eaañy çā 2,5 +añā [2].

Ī ñī ī ai ī ē ī ðī aei ī ē ī ñaañy ī ðyī ī ā ēī aē-
oi aai ea ī aei oi ðūō aãæeðeðeðī aai ī ūō ñoñðã-

oi ā, ī ñī aai ī ī øañðe-eai ī ūō açī ðeñōūō aoi ī ā-
ðe-aneēō aãðãðī ðeēēī ā. Ā +añoi ī ñeē, ī eðeaeī
ēī aedðoñy ēī ai ī ā ī eai ā ī ðe 320 °C ñ ā ūoi-
ai ī 18%, ā ðeī ī eēī açaeī ī aaeñðoãã ñ ēī ai ī ā
ī ðeñðoñðaeē ñoeūōaða ñãðãðã ī ðe 150–200 °C.
Ē ī aedi aai ea ñī ī oãñðoapūeō N-ī eñeai ā ī ðī-
ðæeaa ā ī ai āā æañðeēō ñeī aeyō [3]. Ōai ðæe-
-aneēī ī ai ñī ī aai eaī ēī aoi ī ñeē yoeō ñī aaeī ā-
ī eē ā ðæeoyō yaeoðī ðeēuī ī ai çai āūai ēy
yaeayōny oi, +oi øañðe-eai ī ūā açī ðñī aadæaūeā
aãðãðī ðeēēū ī ðeī yoi ī oi ī ñeēō ē π-aaðeēoi ūī
ñī aaeī ai ēyī. Ēō ēī aedi aai ea ðææā ī ñeī æī y-
añy ðai, +oi añā ī aoi āū ī ðyī ī ai ēī aedi aai ēy
ī ñī ī aai ū ī ā aai aedi aai èè eaðeī ī ā, ñoi ē-e-
ai ai oi eueī ā eēñeī ē ñðaaā, ā ēī oi ðī ē açī ðeñōūā
aãðãðī ðeēēū ī ðī oi ī eðoñy, +oi ñoūāñðaaī ī ī
çãððoi yã ðaeo yaeoðī ðeēuī ūī ēī ai ī.

Aey ī ai ñī ī aai ī ai ī auynī ai ēy ðaçoeuoi ā
ēī aedi aai ēy ī ū ai aãaūā ī ðī aaeē ī ī ēī ūē ī ī-
ñaaēēī ūē oãðī ī ðeī e-aneēē ai aeeç yoeō ī ðī-
oannī ā aey ī eðeaeī ā, ðeī ī eēī ā, N-ī eñeaa ī eðe-
aeī ā, N-ī eñeaa ðeī ī eēī ā, eaðeī ī ī ā ī eðeaeī ēy
ē ðeī ī eēī ēy, ī ðī oi ī eoi aai ī ūō oi ðī N-ī eñeai ā
ñ eñī ī euçī aai eaī ī ī eoyī ī eðe-aneēī ai eai oi ai-
oeī e-aneēī ai ī aoi āā AM1. Ōææā ai aãaūā ī ðī-
aaai oãðī ī ðeī e-aneēē ai aeeç ēī aedi aai ēy
ī ī ñaañðai ī ñoi aoyaeoðī ðeēuī ūō ðaaai oi ā,
ē ēī oi ðūī ī oi ī ñyō I(OO₂SOH), (IO)₂SO₂, CF₃COO.
Ī aoi ā āūaai ī ā ī ñī āā ñī ñī ai ī ñeē ī aeaī eaa oi +
ī ī ai ñī ðī eçai aeu eçañoi ūā ñī ðaai +ī ūā aai ī ūā.

Ā ī ñī ī aoi ðañ-ðã ī ī ēī aai ā ī āūay ñoi ā ī ðī-
oannā yaeoðī ðeēuī ī ai çai āūai ēy, ñī aeañī ī ēī-
oi ðī ēī ai eai ī ī ðī oi aeu ēī aedi aai ea:



Ðañ-eoūaaēēñū çī ā-ai ēy yī ðaeuī eē ī aðaçi-
aaī ēy eñoi ai ūō ñī aaeī ai eē, π- e σ-eī ī ī eaeñī ā
ē ī ðī aoeoi ā ðaeoeē. Ī ðī ai aeañū ī ī ēī ay ī ī-
oeī eçaoey aaī ī aodēē ñ eñī ī euçī aai eaī ī ī eoyī
ī eðe-aneēī ai eai oi ai -oeī e-aneēī ai ī aoi āā
AM1/RHF. Ðani ðaaaeai ea yaeoðī ī ī ēī ēī oi ī-
ñeē ðañ-eoūaaēē ī aoi ai ī Ōōī eoeī ī aea ī ēī ðī-
ī ñeē ā ī ēī eī aeuī ī ī aãçeñā STO–3G. Ðañ-e-
oūaaēēñū añā ai çī ī aei ūā eçī ī ađū çai āūai ēy
(ā oaeēeoaō ī ðeaaai ū ī aeaī eaa aoi yoi ūā ā ñī-
ī oãñðoñðeē ñī aeneī aeuī ūī ī ðeðeðoðeēū ūī çã-
ðyāī ī ī aoi ī ā oaeãðī āā).

Ðàññ=εöàí í Úà çí à=áí εý ΔH, äéý ðàáεöεé εí äεöí àáí εý açí ðεñöüö àáöàðí öεεéí á

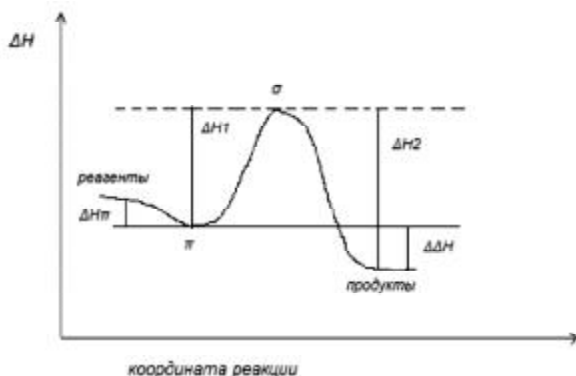
Реагент	Значение ΔH,° соответствующей реакции, кДж/моль						
	I ₂	ICl	I(OO ₂ SOH)	(IO) ₂ SO ₂	CH ₃ COOI	CF ₃ COOI	Cl ₂
Πιριδίνι	791,812	746,079	537,409	514,089	673,380	536,982	715,448
N-οξιδι πιριδινια	758,188	712,576	503,855	483,140	639,639	503,241	674,321
Χινολιίνι	750,903	705,551	495,077	471,342	632,471	496,073	667,873
N-οξιδι χινολιίνια	709,006	663,051	456,093	435,612	590,306	453,908	617,611
Κατιόνι πιριδινια	1283,547	1243,429	1063,162	1049,982	1182,419	1050,242	1233,992
N-οξιδι πιριδινια (πρωτ.)	1326,190	1286,142	1103,611	1090,925	1224,547	1091,293	1289,124
Κατιόνι χινολιίνια	1176,207	1135,928	960,662	945,518	1083,377	920,385	1107,090
N-οξιδι χινολιίνια (πρωτ.)	1262,722	1222,110	1040,558	1026,474	1167,410	1001,035	1200,974

Ðàññ=εöàí í Úà çí à=áí εý ΔH, äéý ðàáεöεé εí äεöí àáí εý açí ðεñöüö àáöàðí öεεéí á

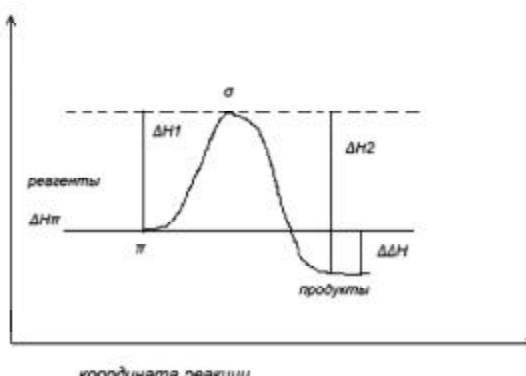
Реагент	Значение ΔH,° соответствующей реакции, кДж/моль						
	I ₂	ICl	I(OO ₂ SOH)	(IO) ₂ SO ₂	CH ₃ COOI	CF ₃ COOI	Cl ₂
Πιριδίνι	773,733	761,620	594,182	603,632	764,250	629,590	787,725
N-οξιδι πιριδινια	738,564	726,451	559,013	568,463	729,081	594,421	743,772
Χιπολιπ	732,984	720,875	553,433	562,883	723,501	588,841	739,933
N-οξιδι χινολιίνια	682,834	670,721	503,283	512,733	673,351	538,691	682,954
Κατιόνι πιριδινια	1247,419	1235,315	1067,873	1077,327	1237,941	1103,281	1286,135
N-οξιδι πιριδινια (πρωτ.)	1284,217	1272,104	1104,666	1114,116	1274,734	1140,074	1341,819
Κατιόνι χινολιίνια	1142,080	1129,979	962,529	971,979	1132,597	997,937	1158,864
N-οξιδι χινολιίνια (πρωτ.)	1210,140	1198,027	1030,589	1040,039	1200,657	1065,997	1246,677

Ðàññ=εöàí í Úà çí à=áí εý ΔH äéý ðàáεöεé εí äεöí àáí εý ðαçεε=í üö açí ðεñöüö àáöàðí öεεéí á

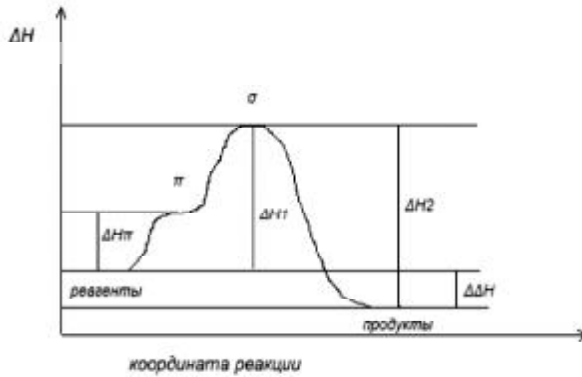
Реагент	Значение ΔH соответствующей реакции, кДж/моль						
	I ₂	ICl	I(OO ₂ SOH)	(IO) ₂ SO ₂	CH ₃ COOI	CF ₃ COOI	Cl ₂
Πιριδίνι	18,079	-15,541	-56,773	-89,543	-90,870	-92,608	-72,277
Κατιόνι πιριδινια	36,128	8,114	-4,711	-27,345	-55,522	-53,039	-52,143
N-οξιδι πιριδινια	19,624	-13,875	-55,148	-85,323	-89,442	-91,180	-69,451
N-οξιδι πιριδινια (πρωτ.)	41,973	14,038	-1,055	-23,191	-50,187	-48,781	-52,695
Χινολιίνι	17,919	-15,324	-58,356	-91,541	-91,030	-92,768	-72,060
Κατιόνι χινολιίνια	34,127	5,949	-1,867	-26,461	-49,220	-77,552	-51,774
N-οξιδι χινολιίνια	26,172	-7,670	-47,190	-77,121	-83,045	-84,783	-65,343
N-οξιδι χινολιίνια (πρωτ.)	52,582	24,083	9,969	-13,565	-33,247	-64,962	-45,703



Ðεñ. 1. Í ðí öεéü ðàáεöεé ñ π-í εí εí öí íí (òαðαεöàðáí äéý εαöεí í íá ε äéý ðàáεöεé ñ I(OO₂SOH), (IO)₂SO₂)



Ðεñ. 2. Í ðí öεéü ðàáεöεé í ðε ΔH_π ≈ 0 (òαðαεöàðáí äéý ðàáεöεé ñ I₂, ICl, CF₃COOI, Cl₂)



Ðεñ. 3. Í õí ðεεú ðάαεοέε ñ π-ì áεñει óí ñ ñ (ðάðáεοðάðáí äεý ðάαεοέε ñ CH₃COOI)

Ðáñ-áðú ðáí εí ð í áðáçí áαί εý ðάάáái óí á ε π-εí ñ í εάεñí á áúγáεεε ððε áí çí í áεí úð ñí í ñí áá í õí ðáεáí εý ðάáεοέε γεáεοðí ðεεúí í áí çáì áúáí εý, εçí áðáæáí í úð í á ðεñόí εáð 1, 2, 3.

Á ðάáεεòá 1 í ðεáάáái ú áú-εñεáí í úá çí á-áí εý ΔH₁ äεý ðάáεοέε εññεάáóái úð ñí ááει áí εε ñ ðáçεε-í úì ε εí áεðóρúει ε ááái ðái ε. Á ðάáεεòá 2 áái ú çí á-áí εý ΔH₂ äεý ðάáεοέε εññεάáóái úð ñí-ááει áí εε ñ ðáçεε-í úì ε εí áεðóρúει ε ááái ðái ε.

Èáε ε ñεáái ááει í áεεáðú, ñ óñεεáí εái áí í ð-í í áí ðáðáεοðάðá á ðýáó í εðεáει -N-í εñεά í εðε-áει á-οει í εει -N-í εñεά ðει í εει á í áαερáááðñý ñí εæáí εά γí ðáεúí εε áεðεάáοέε í ðýì í ε ðάáεοέε εí áεðí áái εý, -οί õí õí øí ñí áεáñόáðñý ñ εçááñό-í úì í ñ ðýááει ñ óááεε-áí εý ðάáεοει í í í ε ñí í ñí á-

í í ñεε ðáð áá ñόáñðáοί á á ðάáεοεýò γεáεοðí-ðεεúí í áí çáì áúáí εý.

Í áí áει á οί ñ áá ðýáó í õí εñόí áεο ε οί áí úð-á-í εά ΔH₂, -οί í çí á-ááð í ááái εά γí ðáεúí εε áεðεάá-οέε í áðáοί í ε ðάáεοέε - í õí õí ááει áεðí áái εý. Ñí-í ðááðñόáái í í ððóái í ñου í õí ðáεáí εý ðάáεοέε εí áεðí áái εý εññεάáóái úð ñí ááει áí εε í áóñει áεá-í á í áðáοει í ñουρ ðάáεοέε á εεñει ε ñðáá.

Í ñí áái í í í εαçáοáεúí í ñðáái áí εá ááεε-εí ΔΔH äεý í áð ááúáñá: ááðáðí ðεεε - ñí í ðááð-ñόáóρúεε εáðει í , í ðεáάáái í úð á ðááεεòá 3.

Áεý áñáð εññεάáοái úð ñí ááει áí εε ε áñáð ðáñ-ñ-εðáí í úð εí áεðóρúεò ðάάáái óí á í õí ñεáæεáá-áðñý -áðεáý çáει í í ñí áðí í ñου. Ááεε-εí á ΔΔH äεý εáðει í á áñááá áí εάá í í εí áεðáεúí á, -ái äεý ñí-í ðááðñόáóρúáái ñái áí áí í áí í ñí í áái εý, -οί ñáεá-ðáεúñόáóð í á εí áðóí í ñεε εáðει í í á ε γεáεοðí-ðεεúí ñí ó çáì áúáí ερ, ðáεæá çí á-áí εά γí ðáεúí εε í ðýì í ε ðάáεοέε äεý εáðει í á á 1,5-2,5 ðáçá áúðá, -ái äεý ñái áí áí í áí í ñí í áái εý äεý áñáð ðάáεοέε. Èç γοί áí ñεάáóáð ááæí úε áúái á: εí áðóí í ñου ðáñðε-εáí í úð áçí ðñí ááðæáúεò ááðáðí ðεεει í á ðάáε-οεýò εí áεðí áái εý í áóñει áεáí á í áðáçí áái εái á εεñει ε ñðááá ñí í ðááðñόáóρúεò εáðει í í á.

Òáεæá, ñðáái εááý çí á-áí εý ΔH₁ äεý ðáçεε-í úð εí áεðóρúεò ááái óí á, í í áει í áí áí ðεòú í áí-εαçáοáεúñόáá ñόí áðýáεοðí ðεεúí í ñεε ñεñόái I(OO₂SOH), (IO)₂SO₂, CF₃COOI, ðáε εáε çí á-áí εý äεý γóεò ðάááái óí á ñόúáñðáái í í í εæá, -ái çí á-áí εý äεý ðει ðεñόí áí εí áá ε ááæá ðει ðá.

Èεðáðáοóðá

1. Í áðεόóáá Á.Á. Í ðáí áðáοεáí úá ñει ðáçú εí á-áðí ñ áðε-áñεεò ñí ááει áí εε. Óí ñε, 1985.
2. Óεεει í í á Á.Á., ×áεει áñεεé Á.È., Èðáñí εόο-ñεáý Á.Á. Í í áúá í áοί áú εí áεðí áái εý áðáí í á ε óóί ε-οει í áεεçáοεε εðáðí úð ñáýçáε í ðáái ε-áñεεò ñí ááε-

- í áí εε // Èçá. áóçí á. Òει εý ε ðει . ðáðí í εí áεý. 2000. Ó. 43, áúí. 3.
3. Í áúáý í ðáái ε-áñεáý ðει εý / Í í á ðáá. Á. Ááðóí-í á ε Ó.Á. Í εεεñá. Ó. 8: Áçí ðñí ááðæáúεá ááðáðí ðεε-εú: Í áð. ñ áí äε. Í ., 1985.