

УДК 547.584:513.83

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ ПРОГНОЗ КИСЛОТНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ
ПЛАВЛЕНИЯ ДИЕНОВЫХ АДДУКТОВ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА
С N-АЛКИЛКАРБОКСИИМИДАМИ МАЛЕИНОВОЙ, ЦИКЛОГЕКСЕН-
И ЭНДИКОВОЙ 1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

© 2010 М.С. Салахов*, О.Т. Гречкина, Б.Т. Багманов

Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана, Сумгайыт

Статья поступила 2 июня 2009 г.

С доработки — 17 августа 2009 г.

Исследованы корреляционные зависимости теоретико-информационных индексов с константой кислотной ионизации и температурой плавления N-алкилкарбоксиимидов гексахлорбициклопентен-, гексахлортрициклоундецен- и гексахлортетрациклододецен-1,2-дикарбонных кислот и выявлены прогностические возможности этих индексов.

Ключевые слова: N-алкилкарбоксиимиды гексахлорбициклопентен-, гексахлортрициклоундецен-, гексахлортетрациклододецен-1,2-дикарбонных кислот, теоретико-информационный индекс, константа кислотной ионизации, температура плавления.

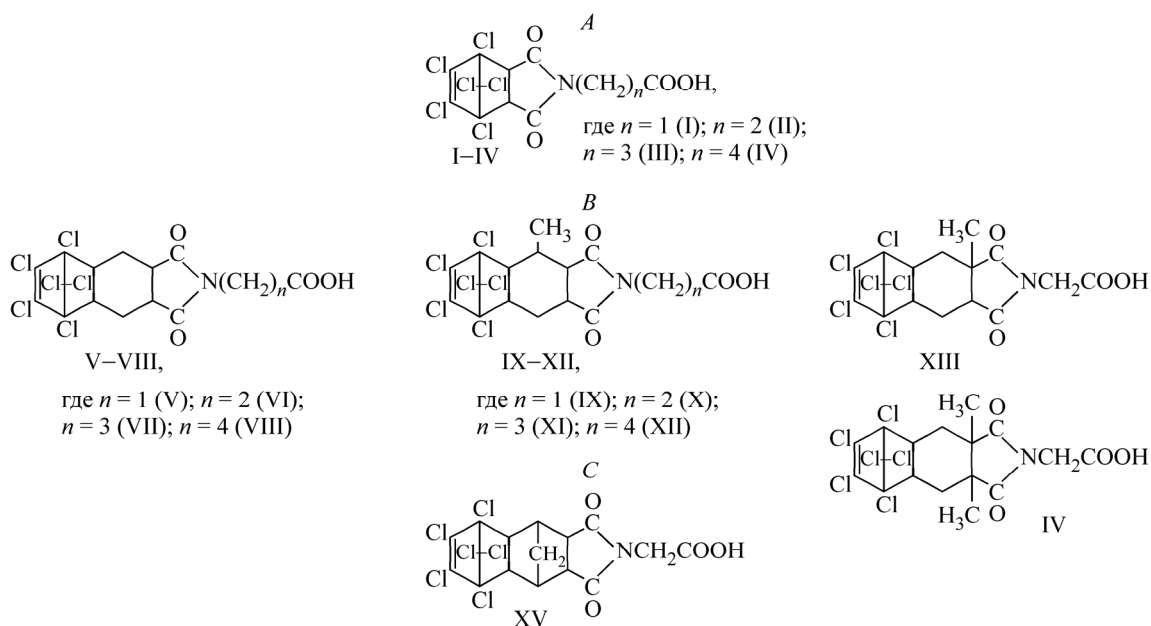
Установление связи между значениями физико-химических параметров органических соединений и структурой их молекул является одной из фундаментальных проблем химии, в решении которой в настоящее время широко используются топологические методы исследования [1—3].

В продолжение наших систематических исследований по синтезу [4, 5], изучению стереохимии [6, 7] и установлению взаимосвязи между реакционной способностью и структурой аддентов диеновых аддуктов гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с ангидридами и имидами [7—9] циклических 1,2-дикарбонных кислот целью данной работы является корреляционный анализ взаимосвязи теоретико-информационных индексов и константы кислотной ионизации (pK_α), температуры плавления ($T_{пл}$) синтезированных нами [4] N-алкилкарбоксиимидов гексахлорбициклопентен- (ГХБЦГ) (I—III), гексахлортрициклоундецен- (ГХТЦУ) (V—VII, IX—XI) 1,2-дикарбонных кислот и возможность предсказания значений pK_α и $T_{пл}$ для (VIII, XII) и других моно- и диметилзамещенных N-алкилкарбоксиимидов ГХТЦУ- (XIII, XIV) и гексахлортетрациклододецен- (ГХТЦД) (XV) 1,2 дикарбонных кислот.

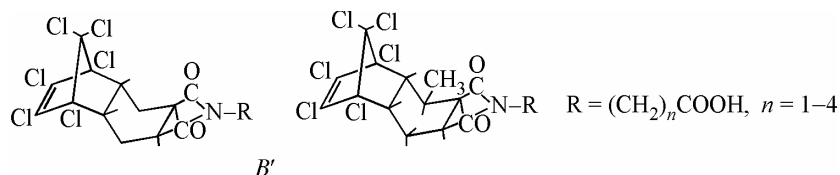
Ранее нами выявлено, что в ряду полихлорированных имидокарбонных кислот A, имеющих одинаковый бициклический фрагмент и различающихся только количеством метиленовых звеньев в алкилкарбоксильной группе имидного кольца ($n = 1—4$), теоретико-информационные индексы хорошо коррелируют с pK_α и $T_{пл}$, и показано, что линейные зависимости между этими индексами с одной стороны, pK_α и $T_{пл}$ соединений (I—IV) — с другой, носят более строгий характер, чем корреляции, в которых были использованы топологические индексы Винера и Рандича [10].

Теоретико-информационные индексы информационного содержания графа относительно окрестности k -го порядка в расчете на одну вершину (IC_k), полного информационного содержания (TIC_k), структурного информационного содержания (SIC_k) и комплементарного информационного содержания (CIC_k) ($k = 0—2$) рассчитаны по известной методике [11].

* E-mail: salahov_mustafa@mail.ru



В данной работе на первом этапе проведена попытка установления корреляционных зависимостей теоретико-информационных индексов IC_k , TIC_k , SIC_k и CIC_k ($k = 0—2$) со значениями pK_α и $T_{пл}$ N-алкилкарбоксиимидов *эндо-экзо*-1,8,9,10,11,11-гексахлортрицикло[6,2,1,0^{2,7}]ундец-9-ен-4,5-дикарбоновой кислоты V—VII и *эндо-экзо*-1,8,9,10,11,11-гексахлор-3-метилтрицикло[6,2,1,0^{2,7}]ундец-9-ен-4,5-дикарбоновой кислоты IX—XI, имеющих одинаковую пространственную структуру B', с целью выявления возможности применения этих индексов для прогнозирования значений $T_{пл}$ и pK_α еще не синтезированных соединений VIII, XII.



Методом наименьших квадратов рассчитаны регрессионные уравнения (1)—(4) для зависимости между индексами нулевого порядка и pK_α для V—VII, причем уравнение, описывающее зависимость $f(IC_0)—pK_\alpha$ (1), имеет наименьшую погрешность и, следовательно, может быть использовано для нахождения значений pK_α соединений ряда B, не содержащих метильных групп:

$$pK_\alpha = -31,939IC_0 + 68,66, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,01; \quad (1)$$

$$pK_\alpha = -49,083SIC_0 + 25,103, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,10; \quad (2)$$

$$pK_\alpha = 4,166CIC_0 - 6,771, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,12; \quad (3)$$

$$pK_\alpha = 0,214TIC_0 - 9,369, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,28. \quad (4)$$

Исследуя изменения значений индексов первого порядка в зависимости от значений pK_α , получены уравнения (5)—(7), из которых следует, что корреляционная зависимость $f(CIC_1)—pK_\alpha$ имеет наименьшую погрешность относительно зависимостей $f(IC_1)—pK_\alpha$ и $f(SIC_1)—pK_\alpha$:

$$pK_\alpha = -4,857IC_1 + 23,535, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,19; \quad (5)$$

$$pK_\alpha = -15,725SIC_1 + 17,241, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,18; \quad (6)$$

$$pK_\alpha = 2,492CIC_1 + 2,428, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,16. \quad (7)$$

Корреляционные зависимости между теоретико-информационными индексами второго порядка и pK_α выражены уравнениями (8)—(10), среди которых уравнение, содержащее индекс SIC_2 , обладает наименьшей погрешностью:

Т а б л и ц а 1

Индексы IC_k , TIC_k , SIC_k , CIC_k ($k = 0-2$), $T_{пл}$ и pK_α соединений I—XII

Соединение	IC_0	TIC_0	CIC_0	SIC_0	IC_1	TIC_1	CIC_1	SIC_1	IC_2	TIC_2	CIC_2	SIC_2	pK_α	$T_{пл}$
I	2,044	55,196	2,711	0,429	3,171	92,069	1,346	0,717	3,85	103,95	0,905	0,809	5,8	302
II	2,031	60,942	2,889	0,413	2,959	88,792	1,961	0,601	4,115	124,35	0,776	0,842	7,10	198
III	2,007	66,254	3,086	0,398	3,399	112,189	1,644	0,674	4,197	138,501	0,847	0,832	7,84	160
IV	1,979	71,27	3,189	0,383	3,341	120,29	1,828	0,646	4,201	151,236	0,968	0,813	8,6	96
V	1,961	72,559	3,068	0,389	3,600	133,2	1,429	0,715	4,178	154,386	0,851	0,831	6,03	310
VI	1,921	76,842	3,401	0,361	3,317	132,694	2,005	0,623	4,182	167,28	1,140	0,786	7,30	198
VII	1,900	81,700	3,526	0,35	3,233	139,019	2,193	0,596	4,172	179,396	1,254	0,769	7,98	154
VIII	1,873	86,164	3,651	0,339	3,199	147,154	2,325	0,579	4,143	190,578	1,381	0,750	—	—
IX	2,304	92,16	3,018	0,433	3,299	131,96	2,023	0,62	4,462	178,480	0,860	0,838	6,21	298
X	1,9	81,700	3,526	0,35	3,247	139,922	2,179	0,599	4,477	192,511	0,949	0,825	7,45	163
XI	1,874	86,204	3,650	0,339	3,206	147,476	2,318	0,580	4,484	206,264	1,04	0,812	8,10	114
XII	1,838	90,062	3,777	0,327	3,137	153,713	2,478	0,559	4,405	215,845	1,21	0,785	—	—

$$pK_\alpha = 0,079TIC_2 - 6,092, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,208; \quad (8)$$

$$pK_\alpha = 4,752CIC_2 + 1,963, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,13; \quad (9)$$

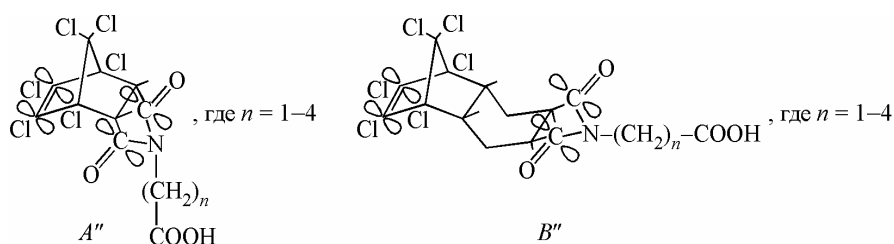
$$pK_\alpha = -30,791SIC_2 + 31,592, \quad \bar{\sigma}_{ост} = 0,12. \quad (10)$$

Линейной корреляции между индексами TIC_1 , IC_2 и pK_α (табл. 1) для соединений V—VII не обнаружено.

При проведении анализа возможности использования теоретико-информационных индексов IC_k , TIC_k , SIC_k и CIC_k нулевого, первого и второго порядков для установления корреляционной зависимости структура—константа кислотной ионизации выявлено, что уравнение (1), содержащее индекс информационного содержания графа относительно окрестности нулевого порядка IC_0 , обладает наименьшим значением $\bar{\sigma}_{ост}$ среди уравнений (1)—(10), следовательно, его использование для нахождения значений pK_α соединений ряда *B*, не содержащих метильных групп, является преимущественным. Несмотря на то что при расчете индексов нулевого порядка разбиение вершин на классы эквивалентности производится с учетом только типа атомов, соответствующих вершинам графа, тем не менее, индекс нулевого порядка предпочтителен относительно индексов первого и второго порядков в корреляции $f(ТИ) - pK_\alpha$ исследуемых соединений V—VII. Этот факт вытекает из пространственной структуры V—VII, где отдаленность перхлорированного цикла от имидной части ослабляет индукционное влияние этого фрагмента *B''*, и, тем самым, учет более высоких степеней симметрии окрестности при расчете индексов первого и второго порядков делает эти индексы менее предпочтительными.

Следует отметить, что ранее для прогнозирования константы кислотной ионизации соединения IV был использован теоретико-информационный индекс второго порядка TIC_2 [10]. Предпочтительность индекса второго порядка относительно индексов нулевого и первого порядков для соединений ряда *A* обусловлена тем, что при расчете индексов второго порядка наиболее полно учитывается взаимное влияние атомов в молекуле, следовательно, учитывается индукционное влияние π -электронов двойной связи $C=C$ перхлорированного цикла на имидную часть молекулы в жесткой пространственной структуре бициклогептенового кольца соединений I—IV, так как наличие 1,4-бипланарных группировок обеспечивает их сближение через пространство *A''*, а в соединениях V—VIII индукционное влияние перхлорированного цикла намного слабее, чем в соединениях I—IV в результате отдаленности хлорированной группировки от карбоксильной группы *B''*.

Рассчитанное по уравнению (1) предполагаемое значение pK_α соединения VIII, для которого нет экспериментальных данных, равно 8,84.



Проведено исследование соотношений $f(\text{ТИ})-T_{\text{пл}}$ для индексов IC_k , TIC_k , SIC_k и CIC_k ($k = 0-2$) соединений V—VII и выявлено, что между индексами TIC_1 и IC_2 и $T_{\text{пл}}$ этих соединений корреляционной зависимости нет.

Зависимости между теоретико-информационными индексами IC_0 , TIC_0 , SIC_0 , CIC_0 , IC_1 , SIC_1 , CIC_1 , TIC_2 , SIC_2 и CIC_2 и $T_{\text{пл}}$ соединений V—VII выражены уравнениями (11)—(20).

$$T_{\text{пл}} = 3986SIC_0 - 1240,2, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 1,41; \quad (11)$$

$$T_{\text{пл}} = 2582,8IC_0 - 4756,6, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 6,16; \quad (12)$$

$$T_{\text{пл}} = -16,916TIC_0 + 1524,402, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 30,63; \quad (13)$$

$$T_{\text{пл}} = -344,9CIC_0 + 1370,539, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 2,83; \quad (14)$$

$$T_{\text{пл}} = 421,837IC_1 - 1203,837, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 9,27; \quad (15)$$

$$T_{\text{пл}} = -201,08CIC_1 + 598,5, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 6,48; \quad (16)$$

$$T_{\text{пл}} = 1281,4SIC_1 - 604,75, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 8,06; \quad (17)$$

$$T_{\text{пл}} = -6,305TIC_2 + 1274,051, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 23,45; \quad (18)$$

$$T_{\text{пл}} = -385,83CIC_2 + 638,68, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 1,39; \quad (19)$$

$$T_{\text{пл}} = 2501,5SIC_2 - 1768,2, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 2,45. \quad (20)$$

Предполагаемое значение $T_{\text{пл}}$ для VIII вычислено с помощью уравнения (19), которое обладает наименьшим значением $\bar{\sigma}_{\text{ост}}$ среди (11)—(20) и равно 106 °С.

Также нами выявлены зависимости $f(\text{ТИ})-pK_{\alpha}$ (21)—(30) и $f(\text{ТИ})-T_{\text{пл}}$ (30)—(39) для IX—XI:

$$pK_{\alpha} = -4,177IC_0 + 15,699, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,40; \quad (21)$$

$$pK_{\alpha} = -15,353SIC_0 + 112,972, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,39; \quad (22)$$

$$pK_{\alpha} = 2,926CIC_0 - 2,699, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,22; \quad (23)$$

$$pK_{\alpha} = 0,123TIC_1 - 9,98, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,23; \quad (24)$$

$$pK_{\alpha} = -37SIC_1 + 29,083, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,28; \quad (25)$$

$$pK_{\alpha} = 6,152CIC_1 - 6,116, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,20; \quad (26)$$

$$pK_{\alpha} = 0,069TIC_2 - 5,945, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,27; \quad (27)$$

$$pK_{\alpha} = 19,688CIC_2 - 2,900, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,25; \quad (28)$$

$$pK_{\alpha} = -72,692SIC_2 + 67,224, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,25; \quad (29)$$

$$T_{\text{пл}} = 395,443IC_0 - 609,501, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 27,946; \quad (30)$$

$$T_{\text{пл}} = -282,893CIC_0 + 1152,939, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 10,049; \quad (31)$$

$$T_{\text{пл}} = 1613,167SIC_0 - 411,657, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 25,729; \quad (32)$$

$$T_{\text{пл}} = 2903,472IC_1 - 927,52, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 64,475; \quad (33)$$

$$T_{\text{пл}} = -595,348CIC_1 + 1485,358, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 28,337; \quad (34)$$

$$T_{\text{пл}} = 3708SIC_1 - 2029,425, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 40,915; \quad (35)$$

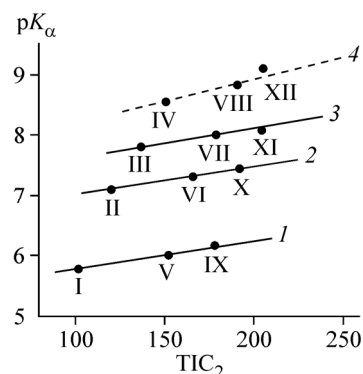
$$T_{\text{пл}} = -11,908TIC_1 + 1855,918, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 33,076; \quad (36)$$

$$T_{\text{пл}} = -1033,25CIC_2 - 1172,945, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 34,293; \quad (37)$$

$$T_{\text{пл}} = -6,629TIC_2 + 1467,364, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 37,762; \quad (38)$$

$$T_{\text{пл}} = 2391SIC_2 - 1780,908, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 84,409. \quad (39)$$

Корреляционная зависимость $f(\text{TIC}_2)$ — pK_α для N-карбоксиметил- (1), карбоксиэтил- (2), карбоксипропил- (3) и карбоксибутил- (4) имидов циклических 1,2-дикарбоновых кислот I—XII



Установлено, что индексы TIC_0 , IC_1 и IC_2 не коррелируют с pK_α соединений IX—XI.

Для нахождения предполагаемого значения pK_α для XII использовано уравнение (26), у которого наименьшее значение $\bar{\sigma}_{\text{ост}}$ среди (21)—(29): $pK_\alpha = 9,13$.

Среди уравнений (30)—(39) наибольшее значение $\bar{\sigma}_{\text{ост}}$ имеют уравнения (33), (39), что указывает на то, что зависимости $f(\text{IC}_1)$ — $T_{\text{пл}}$ и $f(\text{SIC}_2)$ — $T_{\text{пл}}$ выражены слабо. Значение $T_{\text{пл}} = 85^\circ\text{C}$ для XII рассчитано по уравнению (31), которое среди соотношений (30)—(39) обладает наименьшим значением $\bar{\sigma}_{\text{ост}}$.

Значения pK_α и $T_{\text{пл}}$, полученные для соединения VIII, более приемлемые, чем для XII, так как зависимости $f(\text{ТИ})$ — pK_α (1) и $f(\text{ТИ})$ — $T_{\text{пл}}$ (19) для V—VII обладают меньшим значением погрешностей, чем для соединений IX—XI (26) и (31).

Нами также установлены корреляционные зависимости $f(\text{ТИ})$ — pK_α соответственно для N-карбоксиметил-I, V, IX (40), (41), карбоксиэтил-II, VI, X (42) и карбоксипропил-III, VII, XI (43) имидов исследуемых полихлорированных кислот (см. рисунок). Параллельное расположение прямых, соответствующих зависимостям $f(\text{TIC}_2)$ — pK_α соединений I, V, IX, II, VI, X и III, VII, XI (см. рисунок), указывает на идентичный характер изменения константы кислотной ионизации в зависимости от изменения значения индекса TIC_2 N-карбоксиметил-I, V, IX, карбоксиэтил-II, VI, X и карбоксипропил-III, VII, XI имидов исследуемых полихлорированных дикарбоновых кислот, что следует также и из уравнений, описывающих эти зависимости (41)—(43). Расположение прямой, соответствующей линейной зависимости между индексом TIC_2 и предполагаемыми значениями pK_α (44) для N-карбоксибутил имидов IV, VIII, XII, несколько отклоняется от параллельности прямых, соответствующих зависимостям $f(\text{TIC}_2)$ — pK_α соединений I, V, IX, II, VI, X и III, VII, XI (см. рисунок). Это можно объяснить тем, что предполагаемое значение pK_α для соединения XII рассчитано с меньшей точностью (26), чем для IV [10] и VIII (1). Тем не менее наличие зависимости (44) для N-карбоксибутилимидов IV, VIII, XII, подобной аналогичным соотношениям (41)—(43) для N-карбоксиметил-I, V, IX, карбоксиэтил-II, VI, X и карбоксипропил-III, VII, XI имидов исследуемых кислот, подтверждает полученные нами данные по pK_α соединений VIII, XII:

$$pK_\alpha = 0,6707\text{TIC}_2 + 3,2208, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,01; \quad (40)$$

$$pK_\alpha = 0,0054\text{TIC}_2 + 5,2333, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,09; \quad (41)$$

$$pK_\alpha = 0,0051\text{TIC}_2 + 6,4629, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,02; \quad (42)$$

$$pK_\alpha = 0,0038\text{TIC}_2 + 7,3089, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,05; \quad (43)$$

$$pK_\alpha = 0,008\text{TIC}_2 + 7,3658, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 0,07. \quad (44)$$

Нами также установлено, что существует линейная зависимость $f(\text{ТИ})$ — $T_{\text{пл}}$ для N-карбоксиметил-I, V, IX (45) и карбоксипропил-III, VII, XI (46) имидов ГХБЦГ- и ГХТЦУ-1,2-дикарбоновых кислот:

$$T_{\text{пл}} = -216,22\text{SIC}_0 + 394,16, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 1,12; \quad (45)$$

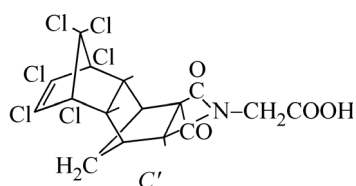
$$T_{\text{пл}} = -0,637\text{TIC}_2 + 253,66, \quad \bar{\sigma}_{\text{ост}} = 16,88. \quad (46)$$

Таким образом, полученные корреляционные зависимости позволяют рассчитать предполагаемые значения pK_α и $T_{\text{пл}}$ монометил-XIII, диметил-XIV N-карбоксиметил имидов ГХТЦУ- и ГХТЦД-XV-1,2-дикарбоновых кислот. Рассчитав индексы SIC_0 и TIC_2 для XIII—XV, с помощью уравнений (40) и (45) были найдены предполагаемые значения pK_α и $T_{\text{пл}}$ этих соединений (табл. 2). Рассчитанные значения температуры плавления соединений XIII—XV согласуются с полученными ранее экспериментальными данными [4].

Т а б л и ц а 2
Индексы SIC_0 и TIC_2 и предполагаемые значения pK_α и $T_{пл}$ для XIII—XV

Соединение	SIC_0	TIC_2	pK_α	$T_{пл}, ^\circ C$
XIII	0,433	181,36	6,20	300
XIV	0,35	180,944	6,22	318
XV	0,395	159,947	6,10	307

значение pK_α для XV больше, чем для VIII и меньше, чем для IX, XIII, XIV, что обусловлено большим влиянием хлорсодержащего фрагмента на метиленовый мостик в результате жесткости тетрациклической структуры соединения XV C'.



Таким образом, в результате проведенных исследований из установленных линейных зависимостей между pK_α , $T_{пл}$ и теоретико-информационными индексами IC_k , TIC_k , SIC_k и CIC_k ($k = 0-2$), являющимися дескрипторами молекулярной топологии, удалось прогнозировать значения этих констант для несинтезированных соединений VIII, XII и синтезированных соединений XIII—XV, для которых значения pK_α не определены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радченко Е.В., Палюлин В.А., Зефиоров Н.С. // Рос. хим. журн. – 2006. – **50**, № 2. – С. 76.
2. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026.
3. Du Z., Zhou B., Trinajstić N. // Match. – 2009. – **62**, N 1. – P. 131.
4. Салахов М.С., Гусейнов М.М., Гусейнов Э.М. и др. // Журн. орган. химии. – 1976. – **12**, № 8. – С. 1719.
5. Guseinov M.M., Salakhov M.S. // J. Chem. Tech. – 1978. – P. 44.
6. Салахов М.С., Гусейнов М.М., Трейвус Э.М. и др. // В Сб.: Вопросы стереохимии. – Одесса, 1974. – № 4. – С. 81–85.
7. Мусаева Н.Ф., Салахов М.С., Байрамов А.А. и др. // Журн. орган. химии. – 1982. – **18**, № 7. – С. 1423.
8. Мусаева Н.Ф., Салахов М.С., Сулейманов С.Н. и др. // Докл. АН АзССР. – 1984. – **60**, № 5. – С. 37.
9. Мусаева Н.Ф., Салахов М.С. // В Сб.: Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. – Баку, 1985. – С. 9–10.
10. Салахов М.С., Багманов Б.Т., Гречкина О.Т. // Журн. хим. проблемы. – Баку, 2009. – № 1. – С. 144.
11. Рувре Д. Следует ли заниматься разработкой топологических индексов? // Химические приложения топологии и теории графов / Под. ред. Р. Кинга. – М.: Мир, 1987. – С. 183.

Результаты наших расчетов значений pK_α (см. табл. 2) для соединений XIII, XIV подтверждают близость значений pK_α этих соединений к значению для IX (см. табл. 1), что объясняется присутствием в соединениях XIII, XIV одной или двух метильных групп, являющихся электронодонорными заместителями, ослабляющими кислотные свойства, что также характерно для соединения IX, которое содержит один метильный радикал. Рассчитанное