

DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. VIII. THERMOLYSES DE PERBENZOATES DE *t*-BUTYLE *p*-SUBSTITUÉS. DISCUSSIONS SUR LA CORRELATION DE HAMMETT

B. MAILLARD, J.J. VILLENAVE et C. FILLIATRE

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence-Cédex (France)

(Reçu le 2 janvier 1980)

ABSTRACT

The study of the thermolysis of some *p*-substituted *t*-butyl peroxybenzoates in diphenyl ether confirms that (i) electron-withdrawing groups stabilize the peroxydic bond, and (ii) electron-repelling groups make it weaker. However, as the influence of these substituents is not considerable, the differences between the kinetic or activation parameters being not much greater than experimental errors, one must observe some caution before drawing conclusions on the correlations between electronic effects and stability characteristic parameters.

RESUME

L'étude de la thermolyse de perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués en solution dans l'éther de diphényle confirme l'influence des substituants sur la stabilité de ces peresters: les groupes attracteurs d'électrons renforcent la liaison peroxydique et, inversement, les groupes donneurs la fragilisent. L'influence des substituants n'étant pas considérable, elle ne provoque pas, entre les paramètres cinétiques ou d'activation correspondant aux divers composés, des écarts très supérieurs aux incertitudes de mesure. On doit alors observer une certaine prudence avant de tirer des conclusions des essais de corrélation entre paramètres caractéristiques des effets électroniques et de la stabilité thermique.

INTRODUCTION

Dans un précédent mémoire [1], nous avons rapporté les résultats de l'étude cinétique, par analyse microcalorimétrique différentielle en programmation linéaire de température (AMD), de la thermolyse de perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués **I** en solution dans le phtalate de di-*n*-butyle. Nous avons observé une faible influence des substituants du noyau aromatique; toutefois, il ne semblait pas exister de relation simple entre les paramètres caractéristiques de la stabilité (constante de vitesse ou, plus exactement, $\ln k_r$) et ceux permettant d'évaluer les effets électroniques des substituants (σ de Hammett).

Ce dernier point est en contradiction avec les conclusions de Blomquist et Berstein [2] qui ont annoncé l'existence d'une corrélation, linéaire, entre $\ln k_r$ et σ . Souhaitant effectuer une comparaison, nous avons repris, par AMD, l'étude cinétique de la thermolyse de perbenzoates **1** en solution dans l'éther de diphényle, solvant utilisé par Blomquist et Berstein [2].

Dans ce mémoire, nous décrirons et nous étudierons les résultats obtenus avec le perbenzoate de *t*-butyle **1c** et ses dérivés *p*-substitués nitro **1a**, chloro **1b**, méthyle **1d** et méthoxyle **1e**.

ETUDE "CHIMIQUE" DE LA THERMOLYSE DES PERESTERS **1** DANS L'ETHER DE DIPHENYLE

Cette étude est entreprise pour savoir si la réaction envisagée remplit les conditions nécessaires [3,4] pour que les déterminations cinétiques par AMD puissent être effectuées.

Les travaux de Blomquist et Berstein [2] ont montré, au moins pour des concentrations initiales en perester inférieures à 0,2 M, que le processus de décomposition induite par les radicaux n'intervient pas de façon sensible. Blomquist et Berstein [2] en ont tiré la conclusion que la thermolyse des peresters **1** dans l'éther de diphényle apparaît bien comme un processus monomoléculaire. Ainsi, on peut considérer que se trouve remplie la condition exigeant que la scission de la liaison peroxydique constitue la phase cinétiquement déterminante de la suite des réactions conduisant aux produits finals.

Pour savoir si l'autre condition (coefficient de proportionnalité entre chaleur dégagée et nombre de molécules décomposées dans l'unité de temps indépendant de la température) est respectée, nous avons effectué l'analyse des produits obtenus après des décompositions des peresters réalisées en isotherme à différentes températures du domaine exploré en AMD.

Produits des décompositions en isotherme

La molécule d'éther de diphényle ne possédant pas d'atome d'hydrogène labile le schéma réactionnel proposé dans le mémoire précédent ne peut être adopté. Il doit être remplacé par un schéma du type de celui donné Fig. 1 qui fait intervenir la substitution homolytique aromatique [5].

La Fig. 1 ne donne qu'une image très simplifiée du processus réactionnel. Il faut penser, par exemple, que si le radical phényle (**4**) est l'un des plus aptes à se fixer sur le noyau aromatique [5], l'addition est également possible pour les radicaux benzoyloxy (**3**) ou les radicaux méthyle. Le nombre des produits qui peuvent être attendus est ainsi très élevé, ce qui explique qu'ils n'aient pas tous été identifiés et, donc, qu'aucune analyse quantitative complète ne soit possible. Nous nous sommes limités à doser les mêmes produits que dans le cas du phtalate de di-*n*-butyle. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

Dans le Tableau 1, on note que, quels que soient le perester et la température, les quantités de benzène substitué (**8**) et, surtout, d'acide benzoïque

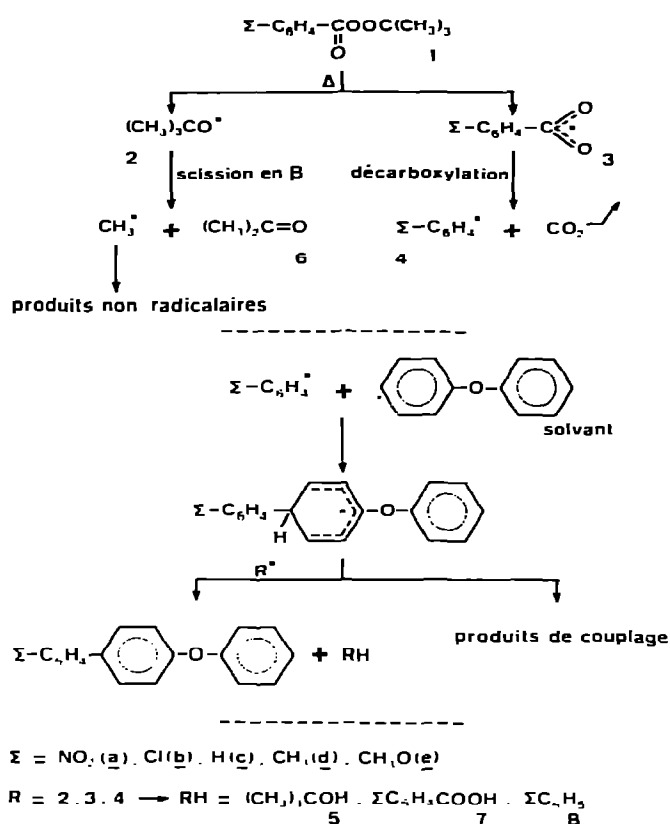


Fig. 1. Thermolyse des perbenzoates 1 dans l'éther de diphenyle.

TABLEAU 1

Produits de la thermolyse ^a des peresters 1 en solution dans l'éther de diphenyle

Σ	T (°C)	[5]	[6]	[5]/[6]	[7]	[8]
CH ₃ O	120	0,030	0,068	31/69	0,002	0,036
	135	0,028	0,071	28/72	0,002	0,036
	150	0,025	0,073	26/74	0,002	0,031
CH ₃	120	0,032	0,066	33/67	0,003	b
	135	0,029	0,070	29/71	0,004	b
	150	0,024	0,072	25/75	0,005	b
H	120	0,031	0,068	31/69	0,004	0,038
	135	0,028	0,068	29/71	0,002	0,034
	150	0,028	0,070	29/71	0,004	0,029
Cl	125	0,033	0,070	32/68	0,001	0,034
	140	0,027	0,069	28/72	0,001	0,034
	155	0,024	0,075	24/76	0,002	0,034
NO ₂	125	0,030	0,072	29/71	0,002	0,037
	140	0,026	0,072	27/73	<0,001	0,033
	155	0,025	0,075	25/75	<0,001	0,026

^a Les concentrations sont données pour une concentration initiale en perester égale à 0,1 M.^b Les différents essais réalisés n'ont pas donné de résultats reproductibles.

p-substitué (7) sont très faibles. Ceci est en accord avec le "piégeage" des radicaux par l'éther de diphenyle. Les quantités d'alcool *t*-butylique (5) et d'acétone (6) permettent de faire le bilan complet de l'évolution des radicaux *t*-butoxyle (2). On remarque, comme pour les produits 7 et 8, que les quantités de 5 et 6 sont très peu dépendantes de la température. On peut alors penser qu'il n'y a pas de modification notable du mécanisme réactionnel lorsque la température s'élève et, donc, admettre que les évolutions des radicaux libres formés lors de la thermolyse se produisent dans des proportions relatives à peu près constantes dans la plage de température explorée en AMD.

On peut remarquer que l'étude chimique donne peu de renseignements dans le cas de l'éther de diphenyle. Pour cette raison, nous avons pris des précautions particulières lors des études cinétiques. Ainsi, nous avons effectué les mesures avec des solutions à 0,05 et 0,1 mole l⁻¹. Le fait d'obtenir, aux incertitudes près, les mêmes séries de constantes de vitesse nous a fourni un argument supplémentaire pour admettre que l'AMD ne conduit pas à des résultats erronés dans le cas des peresters 1.

CINETIQUES DES THERMOLYSES DES PERESTERS 1 DANS L'ETHER DE DIPHENYLE

Les études ont été réalisées selon le protocole expérimental déjà signalé [1]. Les paramètres cinétiques et les paramètres d'activation, calculés suivant des techniques précédemment décrites [6,7], sont consignés dans les Tableaux 2 et 3. Dans le Tableau 4 nous avons mis en parallèle nos propres résultats (k_r et ΔG^\ddagger correspondantes) et ceux de Blomquist et Berstein [2].

Le Tableau 3 montre que les substituants du noyau aromatique exercent, comme dans le cas du phtalate de di-*n*-butyle, une influence modérée sur la stabilité de la liaison peroxydique; les substituants attracteurs d'électrons l'augmentent et les substituants donneurs la diminuent.

Dans le Tableau 4, nous avons rapporté les résultats expérimentaux de Blomquist et Berstein [2] (A) ainsi que les paramètres cinétiques recalculés (B) à partir de E_a et $\ln Z$, eux-mêmes déterminés par régression linéaire [7] sur les données expérimentales précédentes (A). Les enthalpies libres d'activation ΔG^\ddagger indiquées sont celles évaluées directement à partir des k_r correspondantes suivant la relation $k_r = kT/h \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$. L'une des principales remarques que l'on peut faire sur ce Tableau est qu'entre les résultats de Blomquist et Berstein [2] et les nôtres (C) il y a accord dans quelques cas (écarts inférieurs à 10% pour $\Sigma = \text{CH}_3$, à toute température ou pour $\Sigma = \text{Cl}$ à 120,2°C, $\Sigma = \text{H}$ à 130,9°C, ...) mais que, le plus souvent, ce sont des différences qui se manifestent. Comme, en outre, les écarts entre (B) et (C) varient suivant les températures, il semble qu'aucune systématique ne puisse être dégagée.

Problème des écarts entre les résultats de Blomquist et Berstein [2] et les nôtres

On peut être tenté, pour expliquer ces écarts, d'invoquer des différences dans les degrés de pureté des composés. En fait, cette hypothèse doit être

TABLEAU 2

Paramètres cinétiques expérimentaux ^{a,b,c} de la thermolyse des peresters 1 dans l'éther de diphényle

Σ	T (°C)								
	115	120	125	130	135	140	145	150	155
a NO ₂				1,38	2,4	4,2	7,1	12,0	19,9
				1,40	2,4	4,3	7,1	12,1	20
				1,32	2,3	4,0	6,7	11,6	19,1
b Cl			1,18	2,1	3,6	6,0	9,8	16,2	
			1,15	2,1	3,6	6,2	10,4	18,1	
			1,22	2,2	3,6	6,2	10,3	18,3	
c H			1,50	2,6	4,6	7,5	12,7	21	
			1,54	2,7	4,6	8,0	13,1	20	
			1,45	2,6	4,4	7,7	12,9	19,6	
d CH ₃		1,24	2,2	3,7	6,1	10,3			
		1,27	2,2	3,7	6,4	10,6			
		1,22	2,1	3,5	6,0	10,0			
e CH ₃ O	1,01	1,72	2,9	4,8	8,1	12,9	22		
	0,94	1,61	2,8	4,6	8,0	13,1	22		
	0,97	1,60	2,7	4,7	7,9	12,9	22		

^a Constantes de vitesses k_T en 10^{-4} sec^{-1} (réactions du premier ordre).^b Les k_T ne sont données ici que tous les 5° mais elles sont, en fait, évaluées tous les 2,5°.^c La reproductibilité des différents résultats permet de considérer que l'incertitude sur k_T est de l'ordre de ±5%.

rejetée dans la mesure où nous avons utilisé, pour chacun des peresters, plusieurs échantillons préparés séparément et où nous avons vérifié, à chaque fois, la correspondance des caractéristiques avec les données de la littérature. Il faut d'ailleurs remarquer que des différences sensibles se manifestent dans le cas du *p*-nitroperbenzoate de *t*-butyle (1a) alors que celui-ci est assez facile à obtenir pur, par recristallisation.

Il n'est pas davantage possible d'invoquer des erreurs dans nos résultats ou ceux de Blomquist et Berstein [2]. Dans les deux cas les incertitudes sont évaluées d'après la reproductibilité des valeurs de k_T obtenues lors d'analyses distinctes (±5% pour nous, erreur de 3% annoncée par Blomquist et Berstein [2] mais l'incertitude peut aussi être chiffrée à ±5% eu égard aux écarts entre valeurs expérimentales A et valeurs recalculées B). Seules pourraient donc exister, dans l'un ou l'autre cas, des erreurs systématiques mais ceci n'est pas en accord avec le fait que les écarts ne paraissent obéir à aucune loi.

Puisqu'il semble qu'aucune explication satisfaisante ne puisse être trouvée, nous pensons que la signification qu'il faut attribuer aux différences entre paramètres cinétiques est celle d'une certaine incertitude ("incertitude vraie") liée à des conditions expérimentales non totalement maîtrisables. Dans le Tableau 4, on constate que la différence la plus grande entre les valeurs, à la même température, des enthalpies libres d'activation (B et C) est

TABLEAU 3

Paramètres d'activation de la thermolyse des peresters 1 dans l'éther de diphényle

Σ	T (°C)	E_a^a	$\ln Z$	$\Delta H^\ddagger a$	$\Delta S^\ddagger a$	$\Delta G^\ddagger a, b$	k_r^c
NO ₂	100	36,6 ± 0,6	36,8 ± 0,8	35,9 ± 0,6	12,1 ± 1,5	31,3	0,035
	110			35,9 ± 0,6	12,1 ± 1,5	31,2	0,128
	120			35,9 ± 0,6	12,1 ± 1,5	31,1	0,43
	130			35,8 ± 0,6	12,1 ± 1,5	31,0	1,36
	140			35,8 ± 0,6	12,0 ± 1,5	30,9	4,1
Cl	100	35,7 ± 0,7	36,1 ± 0,9	35,0 ± 0,7	10,8 ± 1,7	30,9	0,059
	110			34,9 ± 0,7	10,7 ± 1,7	30,8	0,21
	120			34,9 ± 0,7	10,7 ± 1,7	30,7	0,67
	130			34,9 ± 0,7	10,7 ± 1,7	30,6	2,1
	140			34,9 ± 0,7	10,6 ± 1,7	30,5	6,2
H	100	35,1 ± 0,5	35,6 ± 0,6	34,4 ± 0,5	9,8 ± 1,2	30,7	0,080
	110			34,3 ± 0,5	9,7 ± 1,2	30,6	0,28
	120			34,3 ± 0,5	9,6 ± 1,2	30,5	0,87
	130			34,3 ± 0,5	9,6 ± 1,2	30,4	2,6
	140			34,3 ± 0,5	9,5 ± 1,2	30,4	7,6
CH ₃	100	34,4 ± 0,6	35,0 ± 0,7	33,7 ± 0,6	8,6 ± 1,4	30,5	0,113
	110			33,6 ± 0,6	8,5 ± 1,4	30,4	0,38
	120			33,6 ± 0,6	8,5 ± 1,4	30,3	1,23
	130			33,6 ± 0,6	8,4 ± 1,4	30,2	3,7
	140			33,6 ± 0,6	8,4 ± 1,4	30,1	10,4
CH ₃ O	100	33,4 ± 0,4	34,1 ± 0,6	32,7 ± 0,4	6,8 ± 1,1	30,1	0,177
	110			32,6 ± 0,4	6,7 ± 1,1	30,1	0,57
	120			32,6 ± 0,4	6,6 ± 1,1	30,0	1,64
	130			32,6 ± 0,4	6,5 ± 1,1	30,0	4,8
	140			32,6 ± 0,4	6,5 ± 1,1	29,9	13,0

^a E_a , ΔH^\ddagger et ΔG^\ddagger en kcal mole⁻¹, ΔS^\ddagger en cal mole⁻¹ K⁻¹.

^b L'incertitude sur ΔG^\ddagger , évaluée à partir de la reproductibilité des valeurs de k_r (±5%) [8] est inférieure à ±0,1 kcal mole⁻¹.

^c k_r , en 10⁻⁴ sec⁻¹, recalculées à partir des paramètres d'activation.

de 0,3 kcal mole⁻¹. L'"incertitude vraie" sur ΔG^\ddagger peut donc être évaluée à $\delta\Delta G^\ddagger = \pm 0,15$ kcal mole⁻¹. Suivant la relation $\ln k_r = \ln kT/H - \Delta G^\ddagger/RT$ et en supposant qu'il n'y a pas d'erreur sur T , l'incertitude correspondante sur $\ln k_r$, est égale, vers 400 K, à $\delta \ln k_r = \pm 0,18$. L'"incertitude vraie", relative, sur ΔG^\ddagger est $\delta\Delta G^\ddagger/\Delta G^\ddagger = \pm 0,5\%$. Un tel chiffre est habituellement considéré comme faible ce qui revient à considérer que ΔG^\ddagger est déterminée avec une bonne précision. Il en est évidemment de même pour les constantes de vitesse mais, dans ce cas, la relation $\delta x/x = \delta \ln x$ conduit à $\delta k_r/k_r = \pm 18\%$, valeur habituellement considérée comme élevée.

Par la suite, nous serons amenés à utiliser aussi bien ΔG^\ddagger que k_r et il faudra garder en mémoire l'identité qui existe entre des incertitudes relatives de l'ordre de ±20% sur k_r et de ±0,5% sur ΔG^\ddagger .

TABLEAU 4

Comparaison des k_r et ΔG^\ddagger ^a déterminées dans l'éther de diphenyle^b

Σ		T (°C)			
		100	110,1	120,2	130,9
NO ₂	A		0,076 (31,6)	0,32 (31,3)	1,11 (31,2)
	B	c	0,086 (31,5)	0,33 (31,3)	1,24 (31,1)
	C		0,129 (31,2)	0,44 (31,1)	1,53 (31,0)
Cl	A	0,039 (31,3)	0,185 (30,9)	0,64 (30,8)	2,4 (30,5)
	B	0,044 (31,2)	0,180 (31,0)	0,68 (30,7)	2,6 (30,5)
	C	0,059 (30,9)	0,21 (30,8)	0,70 (30,7)	2,3 (30,6)
H	A	0,067 (30,8)	0,23 (30,8)	0,90 (30,5)	2,9 (30,4)
	B	0,062 (30,9)	0,23 (30,8)	0,80 (30,6)	2,8 (30,5)
	C	0,080 (30,7)	0,28 (30,6)	0,91 (30,5)	3,0 (30,4)
CH ₃	A	0,094 (30,6)	0,32 (30,5)	1,06 (30,4)	3,3 (30,4)
	B	0,102 (30,5)	0,35 (30,5)	1,11 (30,4)	3,6 (30,3)
	C	0,113 (30,5)	0,38 (30,4)	1,22 (30,3)	3,9 (30,2)
CH ₃ O	A	0,107 (30,5)	0,42 (30,3)	1,28 (30,3)	4,3 (30,1)
	B	0,125 (30,4)	0,41 (30,3)	1,34 (30,2)	4,5 (30,1)
	C	0,177 (30,1)	0,58 (30,1)	1,79 (30,0)	5,5 (29,9)

^a k_r en 10^{-4} sec⁻¹ (ΔG^\ddagger en kcal mole⁻¹ = $RT \ln kT/hk_r$).^b Valeurs expérimentales de Blomquist et Berstein [2] (A), valeurs recalculées à partir de E_a et $\ln Z$ obtenus par traitement statistique [7] des données précédentes (B), nos résultats (C).^c Des valeurs ont été déterminées à 141,5°C [A : 3,9 (31,0); B : 4,4 (30,9); C : 4,9 (30,8)].ESSAIS DE CORRELATION ENTRE $\ln k_r$ ET σ DE HAMMETT DES SUBSTITUANTS

Blomquist et Berstein [2] ont conclu qu'il y avait une relation linéaire entre $\ln k_r$ et σ en se basant sur une étude graphique (tracé de la droite $\ln k_r$ à 120,2°C en fonction de σ avec $\delta k_r/k_r$ prise égale à $\pm 3\%$ et $\delta\sigma = \pm 0,025$. Pour pouvoir comparer les résultats, nous avons opéré de la même manière (avec $\delta k_r/k_r = \pm 5\%$, valeur tirée de la reproductibilité entre plusieurs analyses).

Notre étude graphique est représentée, pour diverses températures, dans la Fig. 2. Les résultats de Blomquist et Berstein [2] nous ont servi pour tracer les graphes représentés Figs. 3 et 4.

La Fig. 2 montre que, quelle que soit la température, on ne peut pas considérer, avec la précision sur k_r adoptée, qu'il y ait une bonne corrélation. Nous retrouvons ici la contradiction avec les conclusions de Blomquist et Berstein [2] que nous avons déjà signalée dans le cas du phtalate de di-*n*-butyle. Il faut, toutefois, noter que ces dernières conclusions ont été tirées du tracé d'une droite $\ln k_r/k_{r0} = f(\sigma)$ pour une seule température (120, 2°C). Les Figs. 3 et 4 montrent que les valeurs expérimentales ou recalculées ne satisfont pas de manière indiscutable à la relation de Hammett pour d'autres

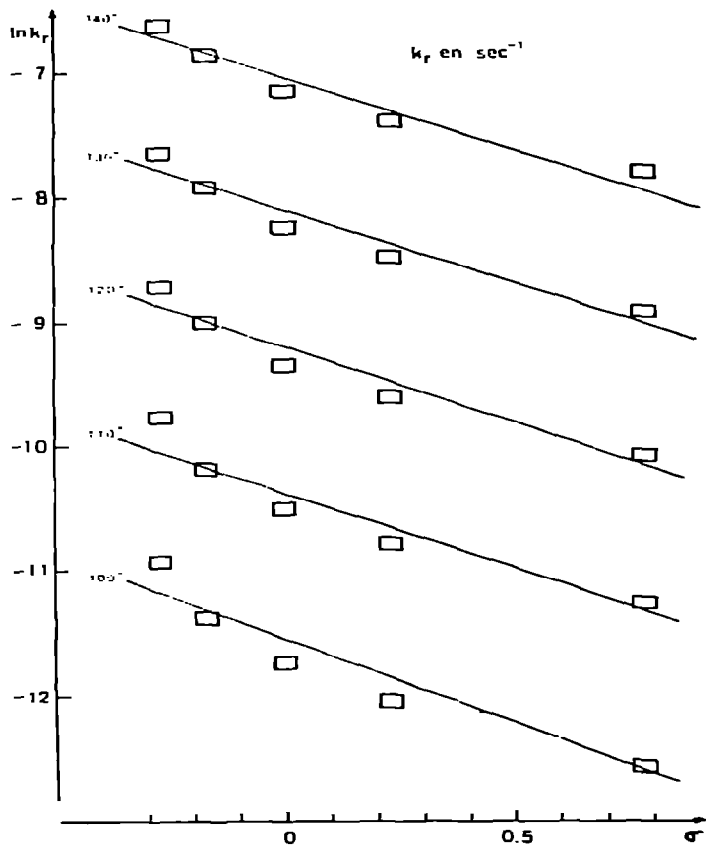


Fig. 2. $\ln k_r$ en $f(\sigma)$ suivant nos résultats expérimentaux (C).

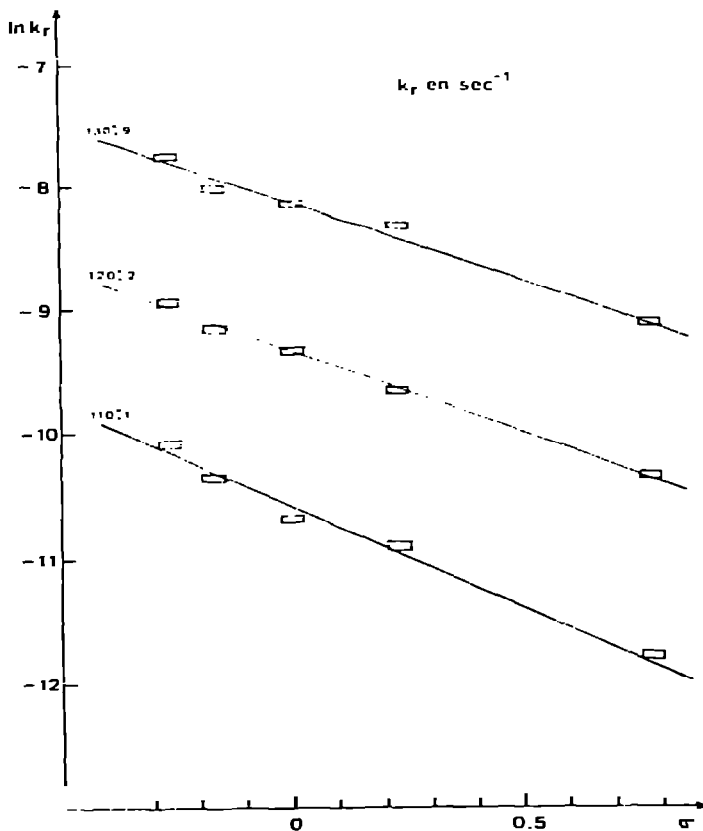


Fig. 3. $\ln k_r = f(\sigma)$ d'après les résultats expérimentaux de Blomquist et Berstein [2] (A).

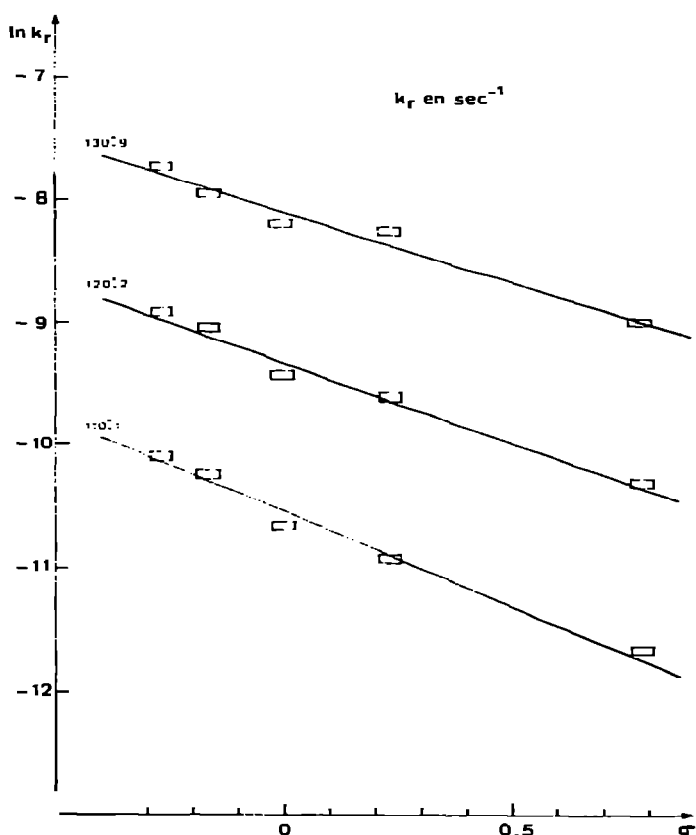


Fig. 4. $\ln k_r = f(\sigma)$ d'après les résultats de Blomquist et Berstein [2] [valeurs recalculées (B)].

températures. Comme il n'y a aucune raison pour que la corrélation n'existe que dans des conditions particulières, on peut penser que les résultats de Blomquist et Berstein [2] n'établissent pas l'existence d'une corrélation de Hammett de manière irréfutable. La contradiction avec nos résultats n'est donc pas tellement évidente.

Doit-on alors conclure qu'il n'y a pas de corrélation de Hammett dans le cas des perbenzoates de t-butyle p-substitués?

Nous pensons que l'étude que nous avons effectuée montre qu'il n'est pas possible de tirer cette conclusion, pas plus d'ailleurs que la conclusion inverse. Nous avons, en effet, observé que l'"incertitude vraie" sur ΔG^\ddagger est de $\pm 0,15$ kcal mole⁻¹; entre deux peresters de σ voisins, les différences entre ΔG^\ddagger à une même température sont de l'ordre de 0,2 kcal mole⁻¹. Ainsi, l'influence des substituants sur la stabilité du perbenzoate de t-butyle se traduit par des variations de ΔG^\ddagger du même ordre de grandeur que les "incertitudes vraies" sur ce paramètre (rappelons que le raisonnement serait identique en considérant $\ln k_r$ au lieu de ΔG^\ddagger). Dans ces conditions, on conçoit qu'aucune conclusion nette ne puisse être tirée.

CONCLUSIONS

Le désaccord apparent entre nos résultats et ceux de Blomquist et Berstein [2] dans des essais de corrélation de type Hammett pour les constantes de vitesse de la thermolyse de perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués nous a amenés à reprendre, par AMD, l'étude cinétique de la décomposition de ce type de peresters en solution dans l'éther de diphényle. Nous sommes arrivés à la conclusion que, dans le cas des peresters 1, l'influence des substituants sur la stabilité est faible et que les écarts qu'elle provoque ne sont pas significatifs en regard des différences observées entre des paramètres cinétiques d'origines différentes (sans que la précision de chaque technique puisse être mise en cause).

Nous pensons que les essais de corrélation doivent être plutôt réservés à des réactions dans lesquelles l'influence électronique des substituants a une grande importance. Quand ce n'est pas le cas, il semble difficile de tirer des conclusions définitives à partir des résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, **39** (1980) 195.
- 2 A.T. Blomquist et I.A. Berstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1951) 5546.
- 3 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, **30** (1979) 83.
- 4 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, **30** (1979) 93.
- 5 M.J. Perkins, dans J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Vol. II, Wiley Interscience, New York, 1973, p. 231 et références citées.
- 6 J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Comput. Chem.*, **3** (1979) 95.
- 7 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Comput. Chem.*, **3** (1979) 101.
- 8 J.J. Villenave, C. Gardrat, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, **33** (1979) 363.
- 9 J.J. Villenave, B. Maillard, C. Filliatre et M.J. Bourgeois, *Thermochim. Acta*, **30** (1979) 103.