

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Количественные закономерности)

В. А. Пальм

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1069
II. Правило линейной зависимости между изменениями свободных энергий (л.с.э.)	1070
III. Влияние факторов строения на реакционную способность. Основные принципы	1072
IV. Индукционные константы заместителей	1073
V. Универсальность индукционных констант заместителей	1074
VI. Стерические константы заместителей по данным кинетики кислотного гидролиза сложных эфиров	1076
VII. Количественный учет влияния гиперконъюгации	1078
VIII. Количественный учет сопряжения между π -связями	1079
IX. Влияние полярных эффектов заместителей в ядре на реакционную способность ароматических соединений. Уравнение Хаммета	1080
X. Полярные и стерические константы орто-заместителей	1089
XI. Проблема количественного отделения влияний индукционного эффекта и полярного сопряжения	1090
XII. Обобщение понятия полярных констант заместителей	1096
XIII. Использование принципа л. с. э. для получения специальных корреляционных уравнений с ограниченной областью приложения	1098
XIV. Проблема учета эффекта поля	1100
XV. Эффект непосредственной близости	1104
XVI. Корреляционные схемы с переменным реакционным центром	1105
XVII. Корреляции полярографических потенциалов полувольты	1107
XVIII. Использование принципа л. с. э. в случае радикальных реакций	1108
XIX. Корреляция дипольных моментов	1109
XX. Некоторые количественные соотношения в области зависимости реакционной способности от растворителя	1110
XXI. Свободная энергия как единственная универсальная мера реакционной способности	1115
XXII. Практическая эффективность линейных корреляционных уравнений	1116
XXIII. Заключение	1119

I. ВВЕДЕНИЕ

За последнее время в области зависимости реакционной способности органических соединений от их строения и от свойств растворителя открыт ряд количественных закономерностей. Аналогичные количественные соотношения существуют также и между некоторыми физическими параметрами, с одной стороны, и строением или свойствами растворителя, — с другой. Эти закономерности не являются только разрозненными чисто эмпирическими зависимостями. Они образуют некий комплекс, настолько единый, что не лишено смысла дискутировать вопрос: не имеем ли мы здесь дело с фундаментом весьма общей количественной теории области.

В связи нельзя не вспомнить идею, высказанную в Докладе комиссии ОХН АН СССР¹. «Проблема реакционной способности должна поставлена как проблема количественного изучения химических в различных системах.Под этим углом зрения весь

огромный экспериментальный материал органической химии, относящийся к проблеме реакционной способности, должен быть подвергнут критическому рассмотрению и тщательному анализу».

Указанная работа, конечно, не может быть выполнена в рамках одной статьи. Мы ставим перед собой более узкую задачу — осветить по возможности систематически лишь наиболее важные, на наш взгляд, успехи, достигнутые в развитии количественной теории зависимости реакционной способности органических соединений от их строения, а также от природы растворителя.

При этом оказывается возможным изложить большую часть имеющегося материала с единой точки зрения. Эта возможность объясняется тем, что многие рассматриваемые количественные закономерности основываются на правиле линейной зависимости между изменениями свободных энергий (л. с. э.). Примененное сначала Бренстедом² и Хамметом^{3,4} в сравнительно ограниченных рамках, это правило может считаться в настоящее время весьма общей эмпирической закономерностью.

Настоящий обзор не претендует на полноту охвата всего материала. В особенности это относится к главе 20, которая написана совместно с Е. С. Рудаковым. Проблемы количественной теории влияния растворителя на реакционную способность и другие свойства не могли быть рассмотрены нами с необходимой широтой. Можно лишь отметить необходимость отдельного обстоятельного обзора по этой проблеме.

Качественная сторона зависимости реакционной способности и других свойств органических соединений от их строения не будет здесь отдельно рассмотрена. Для ознакомления с этой проблемой полезно обратиться к общеизвестным монографиям⁵⁻⁹ и к докладу комиссии ОХН АН СССР¹. Следует остановиться только на некоторых проблемах терминологии. Термин «резонанс», принятый в ряде оригинальных статей, реферируемых нами, заменен словом «сопряжение». При этом, нам кажется, что на данном этапе развития наших знаний полезно различать два вида сопряжения: неполярное и полярное. Под первым мы понимаем механизм взаимодействия между π -электронами, который может быть назван «гомолитическим» — разумеется с чисто формальной точки зрения. Неполярное сопряжение имеет место, например, в бутadiене, бензоле и т. д. Полярное сопряжение обозначает взаимодействие между π -электронными парами и атомами по «гетеролитическому» механизму, например, в анилине, нитробензоле, карбоксильной группе и т. д.

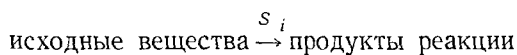
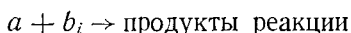
Заместители, имеющие электронодонорные свойства в случае реализации полярного сопряжения, называются заместителями типа +С. Соответствующие электроноакцепторные заместители принадлежат к типу —С. Последние должны содержать атом, обладающий полной или частичной координативной ненасыщенностью. В качестве примеров можно назвать атом бора в группе $B(CH_3)_2$ (полная координативная ненасыщенность) и атомы, связанные π — связью с более электроотрицательными атомами — углерод в карбонильной группе и т. д. (частичная координативная ненасыщенность).

II. ПРАВИЛО ЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ (Л. С. Э.)

Рассмотрим сначала понятие реакционной серии^{4,10}. Под последней понимается однотипное химическое превращение, которому может подвергаться ряд соединений типа $X_i \rightarrow Y$, где Y — постоянный для данной серии реакционный центр (участок молекулы, в которой происходят изменения в результате данной реакции), X_i — какой-либо заместитель. Подразумевается постоянство условий реакции (температура, растворитель и т. д.).

Если рассматривать в качестве переменных реакционный центр, тип превращения, а также условия реакции, то мы получим набор реакционных серий, охватывающий в принципе все возможные органические реакции. В каждой из таких серий в качестве переменного выступает заместитель X_i .

В случае отдельно взятой реакционной серии в качестве переменного может выступать также атакующий реагент (b_i) или растворитель (s_i). В подобных случаях мы получим следующие наборы реакционных серий:



Количественной мерой реакционной способности в случае данной реакционной серии является либо свободная энергия ΔF_i реакции, если рассматривается равновесие, либо свободная энергия активации $\Delta F_{\ddagger i}$, если рассматривается скорость реакции.

Из термодинамики¹¹ и теории активированного состояния¹² известно, что

$$\Delta F = -2,303RT \lg K$$

и

$$\Delta F_{\ddagger} = -2,303RT \lg k - 2,303RT \lg \frac{kT}{n}$$

где K — константа равновесия и k — константа скорости.

В связи с этим, удобной с точки зрения химии мерой изменения свободной энергии является логарифм константы равновесия или скорости $\lg k$.

Л. с. э. выполняется, если между величинами $\lg k_i$ для различных реакционных серий в каком-либо из указанных трех наборов существует линейная зависимость:

$$(\lg k_i)_m = \alpha + \beta (\lg k_i)_n \quad (2,1)$$

где m и n — индексы реакционных серий, α и β — постоянные.

Обозначив через k_0 величину константы равновесия или скорости для какой-либо реакции данной серии, выбранной в качестве стандарта (стандартные x_0 , a_0 или s_0), мы получим для л. с. э. следующую общую форму записи:

$$(\lg k_i/k_0)_m = \text{const} (\lg k_i/k_0)_n \quad (2,2)$$

Величина $\lg k_i/k_0$ является мерой изменения свободной энергии реакции или активации при переходе от стандартной реакции к i -ой в пределах данной реакционной серии.

Примером приложения правила л. с. э. в форме (2, 1) является каталитический закон Бренстеда, который может быть записан следующим образом:

$$\lg k = \text{const} + \beta \lg K,$$

где k — каталитическая константа скорости для какой-либо кислоты (или основания) в случае реакции, подверженной общему кислотному (или основному) катализу, K — константа кислотности (или основности) указанной кислоты (или основания).

В виде (2, 2) правило л. с. э. было широко применено Хамметом^{3,4} в целях корреляции реакционной способности m - или p -замещенных производных бензола. Обозначив $\text{const} = \rho$ и принимая, что $\rho \equiv 1$ для реакционной серии (диссоциация замещенных бензойных кислот в воде

при 25°), выбранной в качестве стандарта сравнения, Хаммет придал соотношению (2, 2) следующую форму:

$$\lg k_i/k_0 = \rho\sigma_i \quad (2,3)$$

где $\sigma_i \equiv \lg k_i/k_0$, k_i и k_0 — константы диссоциации замещенной и незамещенной бензойных кислот соответственно.

Выражение (2, 3) известно под названием уравнения Хаммета. Последнее имеет довольно ограниченную сферу приложения (*m*- и *p*-замещенные производные бензола). Как будет показано ниже, правило л. с. э. в виде (2, 1) или (2, 2) является лишь частным случаем более общей закономерности.

III. ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ СТРОЕНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

В общем виде проблема зависимости реакционной способности от строения была рассмотрена Хамметом⁴. Дальнейшее развитие введенных им принципов и их более широкое практическое приложение осуществлено в основном в работах Тафта¹⁰ и других. Эти принципы заключаются в следующем.

Поскольку величина константы равновесия или скорости определяется *изменением* свободной энергии в ходе реакции или активации, то не все факторы, влияющие на значения свободных энергий исходных веществ и конечных продуктов реакции или активированных комплексов, оказывают влияние также и на реакционную способность. Такое влияние наблюдается лишь в том случае, если изменения, вызванные в значениях свободных энергий исходных веществ, не равны таковым для конечных продуктов реакции или активированного комплекса. В противном случае эти изменения, в результате взаимной компенсации, не будут оказывать влияния на величину ΔF или ΔF^\ddagger .

Если, следуя теории активированного состояния, рассматривать активированные комплексы по аналогии с обычными молекулами, то учет влияния факторов строения на скорость реакции не должен принципиально отличаться от такового в случае равновесия.

Второе важное обстоятельство заключается в том, что изменения в величинах ΔF или ΔF^\ddagger , вызванные различными факторами строения, являются независимыми друг от друга и суммарное значение изменения свободной энергии может быть рассмотрено с точки зрения простой аддитивности указанных элементарных изменений¹⁰. Независимость и аддитивность этих величин следует из того, что изменения, вызванные в величине ΔF различными факторами строения, могут рассматриваться как малые возмущения по отношению к величинам свободных энергий реагентов и конечных продуктов реакций или активированных комплексов¹⁰.

Следовательно, суммарное изменение свободной энергии реакции или активации может быть разложено в ряд, отдельные слагаемые которого соответствуют различным факторам строения, оказывающим влияние на реакционную способность:

$$\lg k/k_0 = P + H + G + \psi + S \quad (3,1)$$

где k и k_0 — константы равновесия или скорости для данного и стандартного соединений соответственно, $P = -\Delta\Delta F_p/2,303 RT$ и т. д., факторы строения обозначены через: P — индукционный эффект, H — гиперконъюгация, G — полярное сопряжение, ψ — неполярное сопряжение, S — стерические эффекты.

В (3,1) не включены слагаемые, соответствующие эффекту непосредственной близости, эффекту поля и внутримолекулярной водород-

ной связи, поскольку имеется еще мало примеров количественного учета влияния этих факторов на реакционную способность.

Если сопоставить (3,1) с (2,2), то напрашивается вывод, что в действительности принцип л. с. э. относится не к величине $\lg k_i/k_0$, а к отдельным слагаемым в правой части (3, 1) например, к P . Если это так, то соблюдение л. с. э. в виде соотношений типа (2, 1) или (2, 2) свидетельствует о малости всех остальных слагаемых в правой части (3, 1), за исключением одной или двух, связанных между собой хотя бы грубо-приближенной линейной зависимостью. Из этого следует, что область приложения принципа л. с. э. может оказаться более широкой, чем пределы применимости соотношений типа (2, 1) и (2, 2).

IV. ИНДУКЦИОННЫЕ КОНСТАНТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Имеется ряд попыток определить количественно влияние индукционного эффекта заместителей на реакционную способность органических соединений¹³⁻¹⁶. К настоящему времени наибольшее практическое приложение получили соответствующие постоянные σ^* для различных заместителей, введенные Тафтом¹⁷.

Основываясь на выводе Ингольда¹⁸, что сопряжение и стерический фактор для заместителя X_i в сложных эфирах ($X_i - COOR$) оказывают одинаковое влияние на скорость как щелочного, так и кислотного гидролиза, Тафт¹⁷ осуществил количественное определение величины влияния индукционного эффекта:

$$P_i = (\lg k_i/k_0)_B - (\lg k_i/k_0)_A \quad (4,1)$$

где B и A — индексы, обозначающие щелочной и кислотный гидролиз соответственно.

Величины P были использованы Тафтом в целях построения количественной шкалы так называемых алифатических полярных констант σ^* различных заместителей. Величины σ^* получаются путем деления величин P на 2,48¹⁹. Множитель $1/2,48$ вводится с целью приведения масштаба σ^* величин в соответствие с масштабом σ величин Хаммета. В качестве стандартного заместителя выбрана метильная группа. Следовательно $\sigma_{CH_3}^* \equiv 0,000$.

Поскольку электроотрицательные заместители ускоряют щелочной гидролиз сложных эфиров, то более электроотрицательные заместители характеризуются большими положительными значениями σ^* , и наоборот. Так как выбор стандартного заместителя произвольный, то численные значения σ^* и даже их знак зависят от выбранного стандарта. Однако разности между величинами σ^* для какой-либо пары заместителей не зависят от выбора стандарта сравнения.

В области зависимости величины σ^* от строения заместителя имеют место две простые закономерности¹⁰: правило аддитивности и закон затухания индукционного эффекта. Правило аддитивности может быть записано следующим образом:

$$\sigma_{(X_1X_2X_3C)}^* = \sigma_{(X_1CH_3)}^* + \sigma_{(X_2CH_3)}^* + \sigma_{(X_3CH_3)}^* \quad (4,2)$$

В большинстве случаев правило аддитивности выполняется весьма точно, однако если X_1 , X_2 и X_3 — сильно электроотрицательные заместители, например, хлор или фтор, то бывают отступления от правила аддитивности, особенно при введении третьего заместителя.

Согласно закону затухания индукционного эффекта, введение углерода (группы CH_2) между заместителем X и реакционным центром уменьшает влияние индукционного эффекта первого на последний примерно в 2,8 раза, если X — электроотрицательный заместитель,

$$\sigma_{(XCH_2)}^* = (1/2,78) \sigma_X^* \pm 0,005 \quad (4,3)$$

Если X — водород или предельный углеводородный радикал, то

$$\sigma_{(XCH_3)}^* = -0,100 + (1/4,90) \sigma_{(X)}^* \pm 0,01 \quad (4,4)$$

Следует отметить, что фактор 2,8 в (4,3) не является вполне универсальной величиной. Например, Мак Гоуэн¹⁵ указывает, что введение группы CH_2 между заместителем и реакционным центром уменьшает влияние индукционного эффекта на изменение свободной энергии лишь в два раза.

Индукционные константы заместителей представляют собой сложные величины и являются количественной характеристикой совместного влияния следующих факторов: электроотрицательности первого атома заместителя X , степени гибридизации валентных орбит этого атома, полярного сопряжения или поляризации π -связей внутри заместителя X , эффекта поля, действующего в одном направлении с направленностью σ -связей, соединяющих заместитель с реакционным центром (в особенности если на одном из атомов заместителя, за исключением первого, имеется единичный заряд), электронной плотности на первом атоме (в особенности если этот атом обладает целым единичным зарядом), и электроотрицательности более удаленных от реакционного центра атомов^{10, 19}. Совместное влияние указанных факторов и получило в классической электронной теории название индукционного эффекта заместителя.

Значения величин σ^* для различных заместителей приведены в табл. 1. Как видно, из приведенных там данных, порядок расположения заместителей по убывающим значениям σ^* такой же, как это следует из качественных представлений об индукционном эффекте^{6, 7, 9}.

V. УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ИНДУКЦИОННЫХ КОНСТАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

В конце главы 3 было отмечено, что соблюдения л. с. э. в наиболее простой форме, как это имеет место в случае уравнения Хаммета, следует ожидать в тех случаях, когда всеми слагаемыми в правой части (3, 1), кроме одного, можно пренебречь. В связи с этим в тех случаях, когда ответственным за изменения в реакционной способности является лишь индукционный эффект, соблюдается следующая зависимость²⁶:

$$\lg k/k_0 = \rho^* \sigma^* \quad (5,1)$$

или, если реакционный центр связан с несколькими заместителями:

$$\lg k/k_0 = \rho^* \sum \sigma^* \quad (5,2)$$

где k и k_0 — константы скорости или равновесия для $X \rightarrow Y$ и $X_0 \rightarrow Y$ соответственно, σ^* — индукционная константа заместителя X , ρ^* — константа чувствительности к влиянию со стороны индукционного эффекта в случае данной реакционной серии. Суммирование в (5, 2) ведется по величинам σ^* для всех заместителей, связанных с реакционным центром.

Выражение (5,1) может быть названо специальным уравнением Тафта, поскольку в нем учитывается только влияние индукционного эффекта. Для тех реакционных серий, в случае которых не соблюдается условие малости всех слагаемых в правой части (3, 1), за исключением P , специальное уравнение Тафта записывается в следующем виде^{2e}:

$$P = \rho^* \sigma^* \quad (5,3)$$

Тафтом с сотрудниками^{2e-32}, а также рядом других авторов^{16, 20-22, 33-39} показано, что уравнения (5, 1), (5, 2) и (5, 3) применимы в случае самых различных реакционных серий. Положительные

Таблица 1

Полярные (индукционные) константы σ^* Тафта.

Заместитель	σ^*	Ссылка на литературу	Заместитель	σ^*	Ссылка на литературу
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	+5,3	*	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2$	+0,60	10
NO_2	+3,9	*	C_6H_5	+0,600	10
CH_3SO_2	+3,7	*	HOCH_2	+0,555	10
CN	+3,6	*	CH_3OCH_2	+0,520	10
F	+3,1	*	$\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$	+0,50	10
Cl	+2,9	*	H	+0,490	10
COOH	+2,9	*	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}$	+0,410	10
Br	+2,8	*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	+0,405	10
CCl_2	+2,65	10	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2$	+0,385	10
CF_3	+2,6	*	$\text{CH}_3\text{CH=CH}$	+0,360	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	+2,38	10	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2$	+0,32	10
J	+2,36	*	$\text{NC}(\text{CH}_2)_3$	+0,30	24
F_2CH	+2,05	10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	+0,215	10
CH_3OOC	+2,00	10	$\text{CH}_3\text{CH=CH—CH}_2$	+0,13	10
Cl_2CH	+1,940	10	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3$	+0,12	10
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2^+$	+1,90	10	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}$	+0,11	10
$\text{O}_2\text{N—CH=CH}$	+1,704	10	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$	+0,11	25
CH_3CO	+1,65	10	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$	+0,080	10
HO	+1,55	*	$\text{NC}(\text{CH}_2)_4$	+0,06	24
CH_3O	+1,45	*	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}$	+0,04	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C}$	+1,35	10	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3$	+0,02	10
$\text{R—C}\equiv\text{C}$	+1,30	20	CH_2	+0,000	10
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2$	+1,32	10	$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	—0,06	10
NCCH_2	+1,300	10	$\text{CN}(\text{CH}_2)_6$	—0,06	24
$\text{Cl}_2\text{C—CH=CH}$	+1,188	10	C_2H_5	—0,100	10
FCH_2	+1,10	10	$\text{H—C}_6\text{H}_7$	—0,115	10
HOOCCH_2	+1,05	*	$\text{H—C}_6\text{H}_9$	—0,125	10
ClCH_2	+1,05	10	$\text{H—C}_6\text{H}_9$	—0,130	10
HOOC—CH=CH	+1,012	21	Циклогексил	—0,15	10
BrCH_2	+1,000	10	$(\text{CH}_3)_3\text{C—CH}_2$	—0,165	10
CF_3CH_2	+0,92	10	$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	—0,18	22
Cl—CH=CH_2	+0,900	21	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	—0,190	10
$\text{Cl}_2\text{CH—CH=CH}_2$	+0,882	21	Циклопентил	—0,200	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	+0,86	22	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}$	—0,210	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	+0,850	10	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	—0,225	10
JCH_2	+0,85	10	CH_2	—0,24	22
$\text{N}\equiv\text{C—}(\text{CH}_2)_2$	+0,80	24	CH_2	—0,26	22
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{CH}$	+0,765	10	$\text{CH}_2\text{—CH}_2$	—0,26	10
$\text{CH}_2=\text{CH}^{**}$	+0,653	21	$\text{CH}_2\text{—CH}_2$	—0,28	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO—N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	+0,70	22	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$	—0,300	10
$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	+0,67	22	$(\text{CH}_3)_3\text{C—}(\text{CH}_3)\text{CH}$		
			$(\text{CH}_3)_3\text{C}$		

* Вычислено по формуле: $\sigma_{(x)}^* = 2,85 \cdot x_{\text{CH}_2}$ ** Величина +0,653 для заместителя $\text{CH}_2=\text{CH}$ по-видимому несколько завышена. Если вычислить σ^* для указанного заместителя путем комбинирования правил затухания и аддитивности индукционного эффекта, получается величина +0,40.

значения ρ^* характеризуют реакции, прохождению которых благоприятствуют электроотрицательные заместители. Отрицательные значения ρ^* имеют место в том случае, если электроотрицательные заместители препятствуют прохождению реакции.

Следует особо подчеркнуть тот факт, что одни и те же величины σ^* характеризуют влияние соответствующих заместителей на реакционную способность органических соединений в чрезвычайно разнообразных химических процессах. Эти же значения σ^* характеризуют количественно влияние соответствующих заместителей на некоторые физические константы органических соединений. Из таковых следует отметить инфракрасные частоты поглощения, соответствующие валентным колебаниям некоторых заместителей^{10, 25, 26, 39, 40}, коэффициенты поглощения алифатических спиртов в инфракрасной области⁴¹, дипольные моменты^{10, 26}.

Исходя из перечисленных фактов, Тафт приходит к выводу, что величины σ^* являются универсальными параметрами, характеризующими количественно лишь соответствующие заместители независимо от строения остальной части данной молекулы и от того, какие химические или физические свойства рассматриваются. Закономерности зависимости σ^* от строения заместителя указывают на то, что мы имеем здесь дело с количественным выражением явления, которое получило название индукционного эффекта^{10, 26}. Универсальность соотношения (5, 3), и в особенности соблюдение в ряде случаев уравнений (5, 1) и (5, 2), открывают возможность для определения величин σ^* исходя из самых различных реакционных серий. В принципе конкретный источник определения σ^* -параметров безразличен и не влияет на их величину. Значения σ^* для различных заместителей, приведенные в табл. 1, получены исходя из различных реакционных серий. Для заместителей, величины σ^* которых могут быть вычислены исходя из нескольких реакционных серий, приведены средние значения.

Бесьма важная проблема применения уравнения Тафта к гетерогенным каталитическим реакциям в литературе пока не обсуждалась. Если обработать соответствующим образом данные для реакции дегидрогенизации спиртов $X_1X_2C\dot{O}H$ ⁴², то $\rho^*\Sigma\sigma^*$ корреляция соблюдается удовлетворительно лишь для пяти спиртов из восьми. Наблюдаемые отклонения не могут быть приписаны влиянию стерического эффекта.

В настоящее время можно считать установленным, что величины σ^* являются универсальными лишь приближенно. Особенно это относится, по-видимому, к таким соединениям, где между реакционным центром и заместителем находится атом не углерода, а какого-либо другого элемента, например, кремния¹⁶.

VI. СТЕРИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПО ДАННЫМ КИНЕТИКИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

В гл. 4 было указано, что в случае кислотного гидролиза сложных эфиров $P \approx 0$ или, что равноценно, $\rho^* \approx 0$. Следовательно, величина $(\lg k/k_0)_A$ зависит от стерического фактора и сопряжения. Если ограничиваться эфирами α , β -насыщенных карбоновых кислот, то неполярное сопряжение также отсутствует. Реакционная способность в этом случае зависит только от стерического фактора и гиперконъюгации. Пренебрегая также последним, Тафт^{17, 10} воспользовался данными по кинетике кислотного гидролиза сложных эфиров в целях построения количественной шкалы стерических констант заместителей, принимая, что

$$(\lg k/k_0)_A \equiv S \equiv E_s \quad (6,1)$$

В качестве стандартного заместителя избрана метильная группа. Следовательно, $E_{S(CH_3)} = 0$. Поскольку при активации сложного эфира углерод карбонильной группы переходит из второго валентного состояния в первое, то активация сопровождается «сжатием» заместителей. Вследствие этого радикалы, занимающие много места, замедляют скорость реакции, и величины E_S для всех заместителей, имеющих более крупные размеры чем метил, отрицательны.

Закономерности зависимости величин E_S от строения заместителей не имеют ничего общего с таковыми в случае индукционных констант заместителей. Одновременно с этим, упомянутые закономерности имеют характер, подтверждающий стерическую природу величин E_S .

Интересно отметить, что введение заместителей в β -положении оказывает на величину E_S несколько большее влияние, чем замещение в α -положении. Замещение в γ -положении почти не влияет на E_S . Следует также подчеркнуть, что к стерическим константам заместителей не приложимо правило аддитивности, как это имеет место в случае индукционных констант σ^* . Введение второго и третьего заместителя в α - или β -положения оказывает на величину E_S намного большее влияние, чем введение первого заместителя¹⁰.

Тафтом с сотрудниками^{10, 17, 31, 32} показано, что величины E_S не являются только специфической характеристикой соответствующих заместителей в реакции кислотного гидролиза сложных эфиров. В случае некоторых других реакционных серий, для которых $\rho^* \approx 0$, соблюдается следующее соотношение:

$$\lg k/k_0 = \delta E_S \quad (6,2)$$

где δ — константа чувствительности к влиянию со стороны стерического эффекта заместителя для данной реакционной серии.

В некоторых случаях, когда влиянием индукционного эффекта пренебречь нельзя, существует зависимость^{17, 32}:

$$\lg k/k_0 = \rho^* \sigma^* + \delta E_S \quad (6,3)$$

Соотношения (6, 2) и (6, 3) являются по своему смыслу примерами приложения правила л. с. э. к стерическому слагаемому в правой части (3, 1):

$$S = \delta E_S \quad (6,4)$$

Вопрос об общности и пределах применимости уравнения (6, 4) не может пока еще считаться решенным из-за недостаточности имеющегося экспериментального материала.

Зависимость типа (6,2) не соблюдается в случае реакции кислотного гидролиза тиоацетатов $CH_3-COS-X$ ¹⁰.

Причиной неприменимости формулы (6, 4) могут в некоторых случаях служить дополнительные стерические эффекты — например, стерические препятствия сопряжению, как это происходит в случае реакции щелочного гидролиза анилидов⁴³.

Стерический эффект в случае реакции гидролиза кеталей рассмотрен в¹².

Хотя количественных данных о влиянии стерических эффектов заместителей на реакционную способность еще мало, все же могут быть сделаны некоторые существенные выводы. С одной стороны, можно считать доказанным, что правило л. с. э. приложимо к стерическому составляющему в (3, 1), если рассматриваются реакционные серии, аналогичные с точки зрения тех стерических изменений, которые происхо-

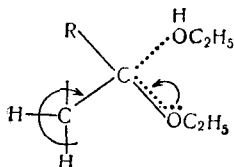
дят около реакционного центра в процессе реакции или активации. С другой стороны, по-видимому, не существует универсальной шкалы стерических констант заместителей, аналогичной шкале величин σ^* . Возможно, что для количественного учета влияния стерических эффектов заместителей в случае разнообразных реакционных серий окажется необходимым использовать некоторый определенный набор стерических постоянных для каждого заместителя.

Влияние стерических факторов на реакционную способность может быть рассмотрено как результат наложения двух факторов — стерического напряжения и стерических препятствий движению^{10, 44}.

Другой подход к количественной трактовке стерического эффекта приведен в⁴⁵. Там указывается, что величины E включают кроме стерического, еще так называемый «пондераль» эффект (влияние изменения массы заместителя на частоты колебаний и статистическую сумму).

VII. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ГИПЕРКОНЬЮГАЦИИ

Кревой и Тафт²⁸ показали на примере реакций кислотного гидролиза ацеталей и кеталей, что если в ходе активации или реакции изменяется гиперконъюгация заместителей с реакционным центром, то это приводит к значительным отклонениям от зависимости типа (5, 1) или (5, 2). В конкретном случае указанной реакции гиперконъюгация в исходных ацеталах и кеталах отсутствует, возникая в активированном состоянии вследствие появления частично координативно ненасыщенного углеродного атома возникающей карбонильной группы*:



Авторы показали²⁸, что гиперконъюгационная составляющая в (3, 1) аддитивно складывается из величин, характеризующих гиперконъюгацию с реакционным центром отдельных связей C—H:

$$H = (\Delta n)h \quad (7,1)$$

где h — параметр, характеризующий данную реакционную серию; $\Delta n = n - n_0$, где n — число связей C—H, участвующих в гиперконъюгации в случае данных заместителей, n_0 — то же для стандартных заместителей. В качестве стандарта избрана метильная группа, для которой $n = 3$.

Скорость кислотного гидролиза ацеталей и кеталей коррелируется уравнением²⁸:

$$\lg k/k_0 = \rho^* \Sigma \sigma^* + (\Delta n)h \quad (7,2)$$

Соотношение (7, 1) описывает количественно влияние гиперконъюгации на реакционную способность также и в случае ряда других реакционных серий: гидрогенизации альдегидов и кетонов²⁶, гидрогенизации *транс*-замещенных этиленов²⁶ и т. д.

Развивая дальше указанную точку зрения, Тафт и Льюис⁴⁷ пришли к выводу, что более точные результаты можно получить, если учесть участие в гиперконъюгации также и связей C—C (α -углеродных атомов). Тогда величина гиперконъюгационной составляющей может быть выражена следующим образом:

$$H = n_H h_H + n_C h_C \quad (7,3)$$

* Механизм кислотного гидролиза ацеталей и кеталей рассмотрен в⁴⁶.

где n_n и n_c — числа связей С—Н и С—С, участвующих в гиперконъюгации, соответственно. В качестве стандартного заместителя в данном случае избран водород ($n_n = n_c = 0$). Отношение h_n/h_c равно $1,3 \pm 0,1$ для пара-алкильных заместителей в случае производных бензола и $\sim 2,5$ в случае алифатических соединений, независимо от реакционной серии.

Сделана попытка^{48, 49} вычислить h_n и h_c по методу молекулярных орбит. При этом гиперконъюгация рассматривается, по аналогии с эффектом непосредственной близости (см. гл. 15) как результат «перекрытия» s-орбиты водорода π -орбитой углерода 2 в Н—С¹—С², то есть, как результат наличия « α -водородной» связи. Получено полуколичественное согласие с экспериментальными данными.

Рассмотрение гиперконъюгации с указанной точки зрения приводит к выводу, что это явление (эффект Бейкера — Натана) не относится к классу, объединяемых термином сопряжение.

Проблема стерических препятствий гиперконъюгации рассмотрена в⁵⁰.

VIII. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ СОПРЯЖЕНИЯ МЕЖДУ π -СВЯЗЯМИ

Если в случае реакционных серий, для которых применима корреляция типа (7, 2), ввести в круг рассматриваемых соединений такие, в которых имеются α -, β -ненасыщенные заместители, то соотношение (3, 1) приобретает следующую форму³⁰:

$$\Delta\Delta F \text{ (или } \Delta\Delta H) = \rho * \Sigma \sigma^* + (\Delta n) h + \Delta\Delta E\psi \quad (8,1)$$

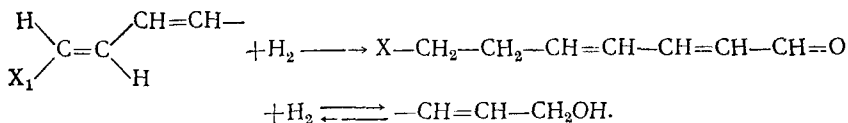
Следовательно, энергия сопряжения $\Delta\Delta E\psi$ может быть вычислена по формуле:

$$\Delta\Delta E\psi = \Delta\Delta F \text{ (или } \Delta\Delta H) - \rho * \Sigma \sigma^* - (\Delta n) h \quad (8,2)$$

Если экспериментальные данные относятся к скоростям реакций (например, в случае кислотного гидролиза ацеталей и кеталей), то свободная энергия сопряжения вычисляется по формуле³⁰:

$$\Delta\Delta F_\psi = -2,303 RT (\lg k/k_0 - \rho * \Sigma \sigma^* - (\Delta n) h) \quad (8,3)$$

Кревой и Тафт³⁰ вычислили величины $\Delta\Delta E_\psi$ для ряда *транс*-замещенных этиленов и ненасыщенных альдегидов исходя из теплот или свободных энергий равновесия соответственно. Обе указанные реакционные серии отличаются тем, что в конечном продукте реакции отсутствует сопряжение, имеющееся в исходной молекуле:



В работе³⁰ приведены также величины $\Delta\Delta F_\psi$ для реакции кислотного гидролиза ацеталей и кеталей. Кревой²⁰ вычислил величины $\Delta\Delta F_\psi$ для замещенных сопряженных ацетиленов, исходя из теплот гидрогенизации этих соединений.

Во всех указанных случаях имеют место следующие закономерности^{20, 30}. В пределах случайных колебаний, которые редко выходят за пределы ± 1 ккал, энергия сопряжения π -связи (в «составе» двойной или тройной связи) с какой-либо системой π -связей (в простейшем случае — двойной связью) остается в пределах данной реакционной серии постоянной величиной.

Кроме того, сопряжение двух связей $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ энергетически эквивалентно

сопряжению между связями $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ и $\text{C}=\text{O}$. Заметим, что в первом

случае имеет место только неполярное сопряжение, а во втором на последнюю накладывается также и полярное сопряжение, так как карбонильная группа относится к заместителям типа —С. Из равенства энергий сопряжения в обоих случаях следует, что составляющее полярного сопряжения мало по сравнению с энергией неполярного сопряжения. В связи с этим можно сказать, что рассматриваемые в этой главе величины относятся к неполярному сопряжению.

Энергия сопряжения — аддитивная величина в том смысле, что для соединений, в которых данная двойная или тройная связь сопряжена с двумя системами π -связей величина ΔE_{ϕ} приблизительно в два раза больше, чем в случае односопряженных систем.

Тафт и Кревой подчеркивают ³⁰, что так называемые «экспериментальные» энергии «резонанса», приводимые Уэландом ⁵¹, получены без учета влияния индукционного эффекта. Пренебрежение указанным фактором приводит к настолько грубым ошибкам, что полученные таким образом данные не имеют практически никакой ценности.

Особо следует подчеркнуть хорошее согласие с экспериментальными данными величин энергий сопряжения, вычисленных, по методу молекулярных орбит ³⁰.

Изменения энергии сопряжения карбоксильной группы с фенильным ядром при образовании активированного комплекса в реакции каталитического разложения дифенилдиазометана бензойной кислотой ⁵² и при диссоциации бензойной кислоты ²⁶ составляют $\sim 0,5$ ккал. В обоих случаях изменение энергии сопряжения связано с превращением карбоксила в анион карбоксилата. При этом валентное состояние карбонильного углерода не меняется и неполярное сопряжение, очевидно, сохраняется. Однако способность карбоксильной группы к полярному сопряжению должно сильно уменьшиться в связи с появлением на ней отрицательного заряда. Поэтому есть основания отнести вышеуказанные 0,5 ккал за счет уменьшения (или исчезновения) полярного сопряжения карбонильной группы с фенильным ядром. Это подтверждает приведенный выше вывод, что энергия неполярного сопряже-

ния полярной двойной связи типа $\text{C}=\text{O}$ с π -электронной системой значительно больше энергии соответствующего полярного сопряжения.

Общим выводом является, что энергия неполярного сопряжения двойной связи с системой π -связей колеблется в пределах от 5 до 7 ккал. В целях приближенной оценки можно пользоваться величиной в 6 ккал.

Исходя из эмпирического правила, гласящего, что энергия гиперконъюгации примерно в десять раз меньше энергии сопряжения, оценено значение параметра h для реакции гидролиза сложных эфиров ³⁰. Полученное значение $h = 0,5$ ккал/моль указывает на то, что величины стерических констант заместителей содержат заметное гиперконъюгационное составляющее, равное 0,35 Δl . Например, в случае водорода $E_s = +1,24$, $\Delta n = -3$ и $0,35 \Delta n = +1,05$. Следовательно, так называемая «стерическая» константа водорода имеет в основном гиперконъюгационную природу.

IX. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ЯДРЕ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. УРАВНЕНИЕ ХАММЕТА

Подробный обзор имеющихся данных в области применения, точности и пределов приложимости уравнения Хаммета по состоянию проблемы на 1953 г. приведен в работе Жаффе ⁵³. Там же приведен ценный справочный материал: величины ρ и $\lg K_0$ для 218 реакционных серий. В этой главе будут рассмотрены только некоторые главные положения, освещенные указанным автором, поскольку в последующий период

быстрого развития теории многие представления в данной области были значительно усовершенствованы.

Как было сказано выше, уравнение Хаммета служило образцом для многих других попыток приложения л. с. э. к органическим реакциям. Это связано с тем, что уравнение Хаммета, как и уравнение (5, 1), являются наиболее простыми по форме случаями выполнения л. с. э., когда нет необходимости разложения величины $\Delta\Delta F$ на составляющие. В случае специального уравнения Тафта $\Delta\Delta F$ тоже не разлагается на составляющие, так как при этом рассматриваются только такие реакционные серии, для которых влиянием всех остальных факторов, кроме индукционного эффекта, можно пренебречь. По отношению к уравнению Хаммета это не так. С самого начала было ясно, что влиянием полярного сопряжения в данном случае пренебречь нельзя, по меньшей мере в случае пара-замещенных производных бензола. Таким образом, уравнение Хаммета описывает совместное влияние двух факторов: индукционного эффекта и полярного сопряжения⁴¹. В связи с этим анализ проблем, связанных с применением уравнения Хаммета, более сложен.

Как уже было отмечено в главе 2, уравнение Хаммета имеет вид:

$$\lg k/k_0 = \rho\sigma \quad (9,1)$$

Первоначально использовался только один набор констант заместителей σ , основанный на константах диссоциации замещенных бензойных кислот (стандартная реакционная серия, $\rho=1$). Значения констант σ были определены для многих различных заместителей и использованы в целях вычисления величин ρ в большом количестве реакционных серий^{4, 53}. В одних случаях уравнение (9, 1) описывало экспериментальные данные с большой степенью точности (рис. 1), однако имеются также и примеры отклонений (рис. 2), иногда значительных (рис. 3). Например, величины σ для таких заместителей, как NO_2 , COOH , CHO , CN , COCH_3 и др., определенные из констант диссоциации бензойных кислот, не могут быть использованы при изучении кислотной диссоциации *m*- и *p*-замещенных фенолов и основности *m*- и *p*-замещенных анилинов^{4, 54-56}. Поскольку все эти заместители обладают значительными отрицательными полярными эффектами сопряжения, то указанное явление получило объяснение с точки зрения существования прямого сопряжения между заместителем типа $-\text{C}$ и реакционным центром типа $+\text{C}$ ⁴.

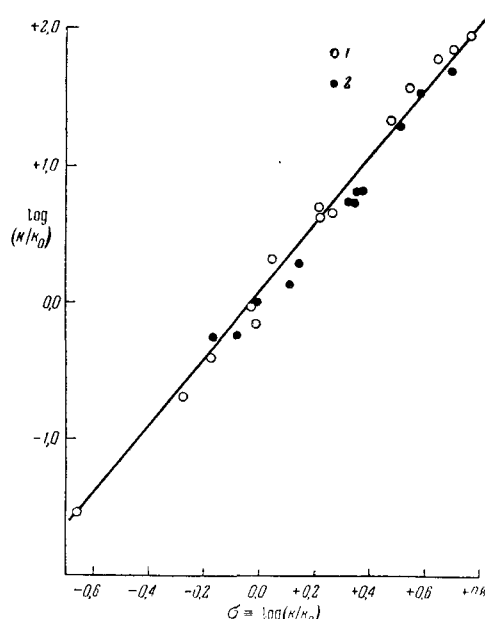
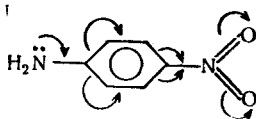
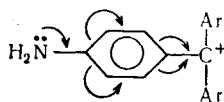


Рис. 1. Линейная зависимость величин $\lg k/k_0$ для реакции щелочного гидролиза *m*- или *p*-замещенных этилбензоатов в 60% водном ацетоне при 25° от σ Хаммета, определенных из констант диссоциации бензойных кислот. 1 — *m*-заместители; 2 — *p*-заместители



Для реакционных серий, в которых такого рода сопряжение имеет место, были введены новые, так называемые «дуалистические» значения величин констант σ^- для *p*-заместителей типа $-C^+$.

Аналогичное положение имеет место, если заместитель типа $+C$ вступает в прямое полярное сопряжение с реакционным центром типа $-C$. Например, в случае реакций, в которых участвуют или образуются триарилкарбоний-ионы:



Для таких реакционных серий были введены новые константы заместителей σ^+ , которые учитывают способность данного заместителя

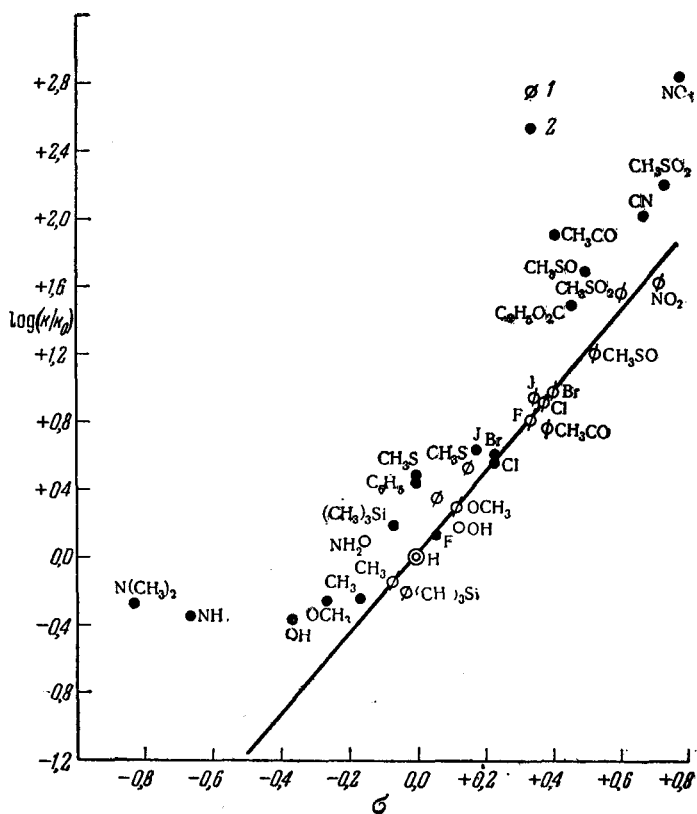


Рис. 2. Отклонения от уравнения Хаммета в случае реакции кислотной диссоциации *m*- или *p*-замещенных фенолов при 25°. 1 — *m*-заместители; 2 — *p*-заместители

вступать в прямое полярное сопряжение с реакционным центром типа $-C$ ⁵⁷⁻⁶⁵. Поскольку к последним относится и карбоксильная группа, которая в замещенных бензойных кислотах соединена непосредственно с фенильным ядром и может вступать в прямое сопряжение с заместителем типа $+C$, то «нормальные» значения σ для пара-заместителей этого типа на самом деле уже учитывают в некоторой степени их способность к прямому полярному сопряжению⁵⁷⁻⁶⁶.

* Вместо σ^- ранее пользовались символом σ_p^* 4, 43, 53.

Поскольку прямое полярное сопряжение всегда усиливает поляризацию реакционного центра, вызванную заместителем, то $\sigma^- > \sigma$ и $\sigma^+ < \sigma$.

Если реакционный центр способен вступать в прямое полярное сопряжение как с $+C$, так и с $-C$ заместителями, то, в первом случае используются константы σ^+ , а во втором — σ^- ⁶⁷.

Соотношения между величинами σ и σ^- проанализированы также методом молекулярных орбит. Изменения электронной плотности в мета-положениях пропорциональны соответствующим значениям σ . Изменения энергии локализации в *m*-положениях пропорциональны величинам σ , в *p*-положениях — величинам σ^- ⁶⁸.

Значения констант заместителей σ , σ^+ и σ^- не остаются постоянными, если в целях их определения пользоваться различными реакционными сериями. Следовательно, константы заместителей в уравнении Хаммета не являются вполне универсальными параметрами. Например, величина σ^- для CH_3SO_2 , вычисленная по данным для реакции диссоциации замещенных анилиний-ионов, равна +0,98, а по данным для реакции диссоциации фенолов +1,13⁵⁵ и т. д. Этим обстоятельством и обусловлена необходимость введения для некоторых реакционных серий констант заместителей σ^+ . Ведь «нормальные» значения σ для заместителей типа $+C$, определенные из констант диссоциации бензойных кислот, по смыслу являются также константами типа σ^+ . Поэтому величины σ , вычисленные для $+C$ заместителей исходя из экспериментальных данных для реакционных серий, в случае которых реакционный центр принадлежит к типу $+C$ или изолирован от фенильного ядра насыщенной боковой цепью, имеют значительно большие положительные значения, чем «нормальные» σ ⁵⁷.

Величины σ могут при переходе от одной реакционной серии к другой изменяться в значительных пределах даже и тогда, когда отсутствует прямое сопряжение заместителя с реакционным центром⁵⁷.

Не меньший интерес представляет зависимость постоянной реакции k от природы реакции, строения реагента и растворителя. Для всех реакций, протеканию которых благоприятствуют электроотрицательные заместители, ρ имеет положительные значения. Реакции, которым благоприятствуют электронодонорные заместители, характеризуются отрицательными величинами ρ . Абсолютная величина ρ характеризует «чувствительность» данной реакции к влиянию полярных эффектов и способность атомной группировки, соединяющей фенильное ядро с реакционным центром, к передаче влияния полярных эффектов заме-

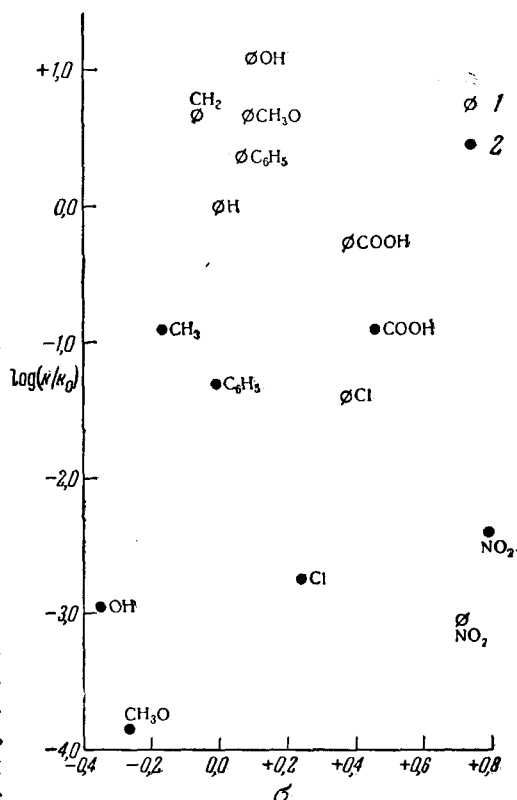


Рис. 3. Несоблюдение уравнения Хаммета в случае реакции разложения *m*- и *p*-замещенных фенилдиазонийхлоридов в воде при 29°. 1 — *m*-заместители; 2 — *p*-заместители

стителителей в ядре. Введение какой-либо группы атомов Z между ароматическим ядром и реакционным центром приводит к уменьшению ρ , которое может быть количественно выражено множителем π' , не зависящим от природы реакционного центра, характера и условий реакции^{53, 70, 71}. Величины π' , вычисленные по методу молекулярных орбит⁵³, находятся в согласии с экспериментом, что видно из нижеследующих данных:

Z	π' экспер.	π' вычисл.	Z	π' экспер.	π' вычисл.
$-\text{CH}_2$	$0,410 \pm 0,084$	—	$-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$0,145 \pm 0,015$	$0,136$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$0,206 \pm 0,009$	—	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$	$0,035$	$-0,010$
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$0,508 \pm 0,038$	$0,683$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	$-0,013$
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	$0,303 \pm 0,040$	$0,177$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$0,25$	—

В случае реакционных серий, представляющих собою диссоциацию кислот, в которых кислотная функциональная группа связана непосредственно с фенильным ядром, величина ρ зависит от поляризуемости центрального атома (например, в $\text{B}(\text{OH})_2$) функциональной группы. ρ увеличивается параллельно увеличению ионной рефракции иона, получающегося при дополнении валентной оболочки этого атома до 8 электронов^{53, 72}.

Жаффе, исходя из проведенного им статистического исследования с охватом 336 реакционных серий⁷³ пришел к выводу, что $\rho_m = \rho_p$. Этот результат является естественным, поскольку использованные упомянутым автором величины $\sigma_{\text{мета}}$ и $\sigma_{\text{пара}}$ вычислены исходя из предположения, что $\rho_{\text{мета}} = \rho_{\text{пара}}$. В связи с этим результат, полученный Жаффе, не имеет никакого отношения к действительным константам чувствительности к влиянию полярных эффектов заместителей на мета- и паразположения бензольного ядра. Хайн⁷⁴ рассматривая эту проблему исключает постулат о равенстве обеих констант чувствительности и приходит к выводу, что ρ_m и ρ_p должны заметно отличаться друг от друга. Это вполне понятно с точки зрения быстрого затухания интенсивности влияния индукционного эффекта с увеличением расстояния между заместителем и реакционным центром.

Имеются некоторые примеры эмпирических зависимостей, связывающих величину ρ для данной реакции с составом смешанного растворителя⁷⁵ или с диэлектрической постоянной среды⁷⁶.

Что касается области применимости уравнения Хаммета, то она охватывает самые различные реакционные серии как гетеролитические, так и гомолитические⁵³.

Уравнение Хаммета позволяет осуществить корреляцию некоторых физических постоянных замещенных ароматических и гетероциклических соединений, например, частот инфракрасного поглощения, соответствующих некоторым валентным колебаниям^{53, 77-83}.

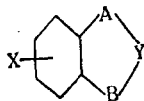
Для практики существенны некоторые правила аддитивности⁵³. Если в бензольном ядре имеется несколько заместителей в m - и p -положениях, или с реакционным центром связаны симметрично несколько бензольных ядер, может быть использовано следующее соотношение:

$$\lg k/k_0 = \rho \Sigma \sigma \quad (9,2)$$

Если несколько бензольных ядер связаны с реакционным центром несимметрично, то

$$\lg k/k_0 = \Sigma \rho \sigma \quad (9,3)$$

В случае соединений типа



может быть использована формула ⁸⁴:

$$\lg k/k_0 = \rho, \sigma_m + \rho_2 \sigma_p \quad (9,4)$$

Поскольку величины σ_p являются мерой совместного влияния индукционного эффекта и полярного сопряжения, то они могут быть использованы и в случае соответствующих алифатических ненасыщенных систем. Кислотность *транс*-3-замещенных акриловых кислот описывается обычным уравнением Хаммета ⁸⁵. Величины индукционных постоянных заместителей типа *транс*-X—CH=CH— связаны с величинами σ_p для X следующим соотношением ⁸⁶.

$$\sigma^* = 0,60 + 1,60\sigma_p \quad (9,5)$$

Весьма большой интерес представляет применение уравнения Хаммета к гетероциклическим соединениям. Указанная проблема имеет несколько аспектов. С одной стороны, имеются примеры обычной σ — ρ корреляции Хаммета в случаях, когда гетероатом является реакционным центром. Это относится, например, к основностям 3- и 4-замещенных пиридинов и соответствующих окисей ⁸⁷. С другой стороны, замещение группы =CH— в

бензольном ядре группами =N—, $\text{N} \rightarrow \text{O}$ и NH^+ может быть рассмотрено

по аналогии с замещением водорода в *m*- или *p*-положениях и указанным группам могут быть присвоены соответствующие значения σ_3 и σ_4 ^{87–89}. Однако имеются данные, что величины σ_3 и σ_4 для =N— не остаются постоянными при переходе от одной реакционной серии к другой ⁹⁰.

Уравнение типа Хаммета:

$$\lg k/k_0 = \rho\sigma \quad (9,6)$$

где σ равна логарифму отношения констант диссоциации замещенной и незамещенной карбоновых кислот данного ряда, применимо к некоторым замещенным производным тиюфена, фурана, тиазола и пиридина. В случае производных тиюфена и фурана ρ имеет примерно такое же значение, как и в случае производных бензола (за исключением одной реакционной серии), для производных тиазола и пиридина это не так ⁹¹.

В указанных случаях под уравнением Хаммета не понимается соблюдение пропорциональности между величинами $\lg k/k_0$ и σ , определенными исходя из констант диссоциации замещенных бензойных кислот. В связи с этим величины σ в (9,6) не обязательно равны σ Хаммета (в случаях, когда ρ в (9,6) не равно ρ в уравнении Хаммета для бензольного ряда). Зависимости, подобные (9,6) и вообще случай соблюдения л. с. э. часто объединяются общим названием «уравнение Хаммета». Такое широкое толкование этого термина и отождествление уравнения Хаммета с принципом л. с. э. в настоящее время вряд ли целесообразно.

Уравнение Хаммета, как и уравнение Тафта, может быть с успехом использовано при исследовании механизмов реакций ^{4,10,53,72,92–95} и др.

Значения констант σ , σ^- и σ^+ для различных заместителей приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Константы заместителей в уравнении Хаммета

Приводятся величины по Жаффе⁵³, вычисленные путем статистического усреднения данных по всем реакционным сериям, для которых имелись экспериментальные данные к 1953 г.; по Мак Даниэлу и Брауну⁹⁶, полученные исходя из констант диссоциации замещенных бензойных кислот или данных для реакционных серий, для которых ρ определено с использованием величин Σ , вычисленных из констант диссоциации бензойных кислот; и отдельно величины, приводимые другими авторами по данным какой-либо одной реакционной серии, для которой значение ρ известно.

Заместитель	σ_m			σ_p			σ^-	σ^+	
	По Жаффе ⁵³	По Мак Даниэлу и Брауну ⁹⁶	Другие	По Жаффе ⁵³	По Мак Даниэлу и Брауну ⁹⁶	Другие		мета	пара
CH ₃	-0,069	-0,069		-0,170	-0,170	от -0,080 ⁹⁵ до -0,170		-0,066 ⁶⁵	-0,311 ⁶⁵
C ₂ H ₅	-0,043	-0,07		-0,151	-0,151			-0,064 ⁶⁵	-0,295 ⁶⁵
C ₃ H ₇	—	—		-0,126	—			—	—
CH(CH ₃) ₂	—	—		-0,151	-0,151			-0,060 ⁶⁵	-0,280 ⁶⁵
C ₄ H ₉	—	—		-0,161	—			—	—
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	—		-0,115	—			—	—
CH(CH ₃)C ₂ H ₅	—	—		-0,123	—			—	—
C(CH ₃) ₃	-0,120	-0,10		-0,197	-0,197			-0,059 ⁶⁵	-0,256 ⁶⁵
(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	—	—		-0,225	—			—	—
C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	—	—		-0,190	—			—	—
CF ₃	+0,415	+0,43		+0,551	+0,54			+0,520 ⁶²	+0,612 ⁶²
CCl ₃	—	—	+0,407 ²¹	—	—	+0,454 ²¹		—	—
CH ₂ Cl	—	—	—	+0,184	—	—	—	+0,14 ⁶⁵	+0,01 ⁶⁵
CHCl ₂	—	—	+0,185 ²¹	—	—	+0,212 ²¹	—	—	—
CH ₂ CN	—	—		+0,007	—			—	—
CH ₂ CH ₂ COOH	-0,027	—		-0,066	—			—	—
OH	-0,002	+0,121		-0,357	-0,37			—	-0,92 ⁶⁵
OCH ₃	+0,115	+0,115		-0,268	-0,268	-0,361 ⁹⁸		+0,047 ⁶⁵	-0,778 ⁶⁵
OC ₂ H ₅	+0,150	+0,1		-0,250	-0,24			—	—
OC ₃ H ₇	—	+0,1		-0,268	-0,25			—	—
OCH(CH ₃) ₂	—	+0,1		-0,286	-0,45			—	—
OC ₄ H ₉	—	+0,1		-0,320	-0,32			—	—
OC ₅ H ₁₁	—	+0,1		-0,340	-0,34			—	—
O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	—	—		-0,265	—			—	—
CCCH ₂ C ₂ H ₅	—	—		-0,415	—			—	—
OC ₆ H ₅	—	+0,252		-0,028	-0,320			—	-0,5 ⁶⁵
O-	-0,708	—		-0,519	—			—	—
OSOSCH ₃	—	+0,39		—	+0,31			—	—

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Заместитель	σ_m			σ_p			σ^-	σ^+	
	По Жаффэ ⁵³	По Мак Даниэ- лу и Брауну ⁹⁶	Другие	По Жаффэ ⁵³	По Мак Даниэлу и Брауну ⁹⁶	Другие		мста	пара
NH ₂	-0,161	-0,16		-0,660	-0,66			-0,16 ⁶⁵	-1,3 ⁶⁵
NHCH ₃	-0,302	—		-0,592	-0,84				
NHC ₂ H ₅	-0,240	—		—	—				
NHC ₄ H ₉	-0,344	—		—	—				
N(CH ₃) ₂	-0,241	—		-0,600	-0,83				
NHCOCH ₃	—	+0,21		-0,015	0,00			—	-1,7 ⁶⁵
NHCOC ₂ H ₅	+0,217	—		+0,078	—				-0,6 ⁶⁵
NHNH ₂	-0,020	—		-0,550	—				-0,6 ⁶⁵
NHOH	-0,044	—		-0,339	—				
NH ₃ ⁺	+0,634	—		—	—				
NH ₂ CH ₃ ⁺	+0,958	—		—	—				
NH ₂ C ₂ H ₅ ⁺	+0,958	—		—	—				
N(CH ₃) ₃ ⁺	+0,904	+0,88	+0,67 ⁶⁴	+0,859	+0,82	0,66—1,11 ⁶⁴	—	+0,359 ⁶⁵	+0,408 ⁶⁵
N ₂ ⁺	—	—	+1,02	—	—	+1,8 ± 0,5 ⁹⁹			
COOH	+0,355	(+0,37)	+1,7 ⁹⁹	—	—	—			
COOCH ₃	+0,315	—	—	+0,265	(+0,45)	—	+0,728 ⁵¹	+0,322 ⁶²	+0,421 ⁶²
COOC ₂ H ₅	+0,398	+0,37	—	—	—	+0,436 ¹⁰⁰	+0,636 ⁵¹	+0,368 ⁶²	+0,489 ⁶²
COOC ₄ H ₉	—	—	—	+0,522	+0,45	—	+0,678 ⁵³	+0,366 ⁶²	+0,482 ⁶²
COOCH ₂ C ₆ H ₅	—	—	—	—	—	—	+0,674 ⁵³		
CONH ₂	+0,280	—	—	—	—	—	+0,667 ⁵³		
CHO	+0,355	—	+0,382 ¹⁰¹	+0,216	—	—	+0,627 ⁵³		
COCH ₃	+0,306	+0,376	+0,306 ¹⁰¹	+0,516	+0,502	—	+0,126 ⁵³		
COC ₂ H ₅	—	—	—	+0,459	—	—	+0,874 ⁵³		
CN	+0,678	+0,56	+0,52 ¹⁰¹	+0,628	+0,660	+0,65 ¹⁰¹	—		
COO~	+0,104	-0,1	—	+0,132	0,0	—	+1,000 ⁵³	+0,562 ⁶²	+0,659 ⁶²
C ₂ H ₅ OCOCH ₂	—	—	—	—	—	—	—	-0,028 ⁶⁵	-0,023 ⁶⁵
NO ₂	+0,710	+0,710	—	+0,778	+0,778	—	—	-0,01 ⁶⁵	-0,164 ⁶⁵
NO	—	—	—	+0,123	—	—	+1,270 ⁵¹	+0,710 ⁶²	+0,790 ⁶²
F	+0,337	+0,337	—	+0,062	+0,062	—	—	+0,352 ⁶⁵	-0,073 ⁶⁵
Cl	+0,373	+0,373	—	+0,227	+0,227	—	—	+0,399 ⁶⁵	-0,114 ⁶⁵
Br	+0,391	+0,391	—	+0,232	+0,232	—	—	+0,405 ⁶⁵	+0,150 ⁶⁵

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Заместитель	σ_m			σ_p			σ^-	σ^+	
	По Жаффе ⁸³	По Мак Даниэ-лу и Брауну ⁸³	Другие	По Жаффе ⁸³	По Мак Даниэлу и Брауну ⁸³	Другие		мета	пара
J	+0,352	+0,352		+0,276	+0,18	+0,27 ¹⁰²		+0,359 ⁸⁵	+0,135 ⁸⁵
JO ₂	(+0,70)	+0,70		(+0,76)	+0,76				
SCN ₃	+0,144	+0,15		-0,047	0,0			+0,158 ⁸⁵	-0,604 ⁸⁵
SOCH ₃	+0,551	+0,52		+0,567	+0,49	+0,73 ¹⁰³			
SO ₂ CH ₃	+0,647	+0,60	+0,56 ¹⁰¹	+0,728	+0,72	+0,68 ¹⁰¹	+1,049 ⁸³		
SCN	—	—		+0,699	+0,52				
SeCN	—	—		+0,664					
B(OH) ₂	+0,006			+0,454					
Si(CH ₃) ₃	-0,121			-0,072	-0,07			+0,011 ⁸⁵	+0,021 ⁸⁵
Si(C ₂ H ₅) ₃	—	—		—	0,0				
CH ₃ Si(CH ₃) ₃	—	-0,16		—	-0,21				
C ₆ H ₅	+0,218	+0,06		+0,009	-0,01			+0,109 ⁸⁵	-0,179 ⁸⁵
N=N-C ₆ H ₅	—			+0,640	—				
C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅	—			—	—		+1,088 ⁸³		
CH=CH-C ₆ H ₅	+0,141			—	—		+0,619 ⁸³		
AsO ₂ H-	—			-0,019	-0,02				
PO ₂ H-	+0,228	+0,2		+0,238	+0,26		—		
SO ₂	—			+0,381	—		—		
SO ₂ NH ₂	—	+0,46	+0,55 ¹⁰¹	+0,621	+0,57	+0,62 ¹⁰¹	+0,94 ¹⁰¹		
SO ₂ -	—	+0,05	+0,31 ¹⁰¹	—	+0,09	+0,37 ¹⁰¹	+0,58 ¹⁰¹		
3,4-(CH ₂) ₃	—			-0,259	—				
3,4-(CH ₂) ₄	—			-0,477	—				
3,4-(CH) ₄	—	—		+0,170	+0,042				-0,135 ⁸⁵
3,4-CH ₂ O ₂	—			-0,159					
Ge(CH ₃) ₃	—	—		—	-0,0				
Ge(C ₂ H ₅) ₃	—	—		—	-0,0				
Sn(CH ₃) ₃	—	—		—	-0,0				
Sn(C ₂ H ₅) ₃	—	—		—	-0,0				
SeCH ₃	—	+0,1		—	+0,0				
SC ₂ H ₅	—	—		—	+0,03				
SCH(CH ₃) ₂	—	—		—	+0,07				
SH	—	+0,25		—	+0,15				

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Заместитель	σ_m		σ_p		σ^-	σ^+	
	По Жаффэ ²³	По Мак Даннелу и Брауну ²⁴	Другие	По Жаффэ ²³	По Мак Даннелу и Брауну ²⁴	Другие	пара мета
SCOH ₃	—	+0,34	—	—	+0,44	-0,016	
S(CH ₃) ₃ ⁺	—	+1,0	—	—	+0,90	+0,003	
2-CH ₃ C ₆ H ₅	—	—	—	—	—	+0,012	
2-HOC ₆ H ₄	—	—	—	—	—	+0,017	
2-CH ₃ OC ₆ H ₄	—	—	—	—	—	+0,281	
2-ClC ₆ H ₄	—	—	—	—	—	+0,087	
HC≡C—	—	—	—	—	—	-0,043	
CH ₃ C≡C—	—	—	—	—	—	+2,387	
CH ₃ CH=CH—	—	—	+2,187	—	—	—	4,087
≥N ⁺ H	—	—	+2,387	—	—	—	3,987
≥NO ⁺ H	—	—	—	—	—	—	

X. ПОЛЯРНЫЕ И СТЕРИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОРТО-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Как правило, в случае орто-замещенных производных бензола уравнение Хаммета неприменимо⁵³ «Аномальное» поведение орто-замещенных производных бензола принято называть «орто-эффектом». Причиной появления орто-эффекта считается наличие стерических эффектов, в то числе — стерических препятствий сопряжению между реакционным центром и ароматическим ядром, эффекта поля и внутримолекулярной водородной связи^{53,72}.

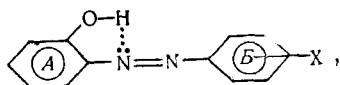
Тафтом^{10, 17, 26} была сделана попытка рассмотреть о-замещенные производные бензола по аналогии с алифатическими соединениями. По формуле (4, 1) им были вычислены с использованием данных о скоростях щелочного и кислотного гидролиза о-замещенных бензоатов полярные константы σ_0^* для о-заместителей. В качестве стандартного заместителя принимался водород. Полученные таким образом «ароматические» полярные константы заместителей σ_0^* по своему физическому смыслу аналогичны постоянным σ Хаммета поскольку они характеризуют совместное влияние индукционного эффекта и полярного сопряжения. В связи с этим они будут ниже обозначены через σ_0 . По величине σ_0 для различных заместителей близки к постоянным σ_p Хаммета.

Известны некоторые реакционные серии, в случае которых стерическое воздействие о-заместителей на реакционный центр незначительно и приложимо уравнение Хаммета — Тафта^{10, 17, 26}:

$$\lg k/k_0 = \rho_0 \sigma_0 \quad (10,1)$$

Обычно величина ρ_0 близка к ρ в уравнении Хаммета для данной реакционной серии, однако это условие соблюдается не всегда¹⁰. Уравнение (10,1) не применимо в случае о-заместителей, которые способны образовывать с реакционным центром внутримолекулярную водородную связь¹⁰.

Величины полярных постоянных для *o*-заместителей были определены также Бейкером и Шульгиным⁷⁷ исходя из исследования изменений частоты инфракрасного поглощения гидроксильной группы, образующей внутримолекулярную водородную связь в шиффовых основаниях типа:



в зависимости от замещения в ядре *B*. В этом случае хорошо соблюдается уравнение Хаммета: $\Delta\nu = \rho\sigma$. Подставляя в это уравнение величину ρ , определенную, исходя из данных для *m*- и *p*-заместителей, указанные авторы вычислили величины σ_0 для *o*-заместителей. В связи с значительной удаленностью кольца *B* от водородной связи, полученные σ_0 должны характеризовать только совместное влияние индукционного эффекта и полярного сопряжения, если отвлечься от составляющего, связанного с эффектом поля. Во всех случаях, за исключением нитрогруппы, величины σ_0 , определенные таким образом, мало отличаются от σ_0^* Тафта.

По-видимому, из-за наложения эффекта поля, постоянные σ_0 Тафта и Бейкера — Шульгина не являются настолько универсальными постоянными, как величины σ Хаммета. Например, частоты инфракрасного поглощения для карбоксильной группы в *o*-замещенных бензойных кислотах, ацетанилидах и некоторых других производных бензола, хотя и изменяются параллельно величинам σ_0 Тафта, однако эта зависимость не является линейной¹⁰⁴.

Чартоном¹⁰⁵ было недавно показано на примере 14 реакционных серий, что для соединений типа $o\text{—X—C}_6\text{H}_4\text{—Z—Y}$, где *Z* — «изолирующая» цепочка, состоящая из двух или более атомов (*Z* = —CH=CH— , $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, O—CH_2 и т. д.), уравнение Хаммета может быть применено в форме (10, 1), причем вместо величин σ_0 могут быть использованы σ_p Хаммета. Исходя из этого, указанный автор приходит к выводу, что несоблюдение уравнения Хаммета для *o*-замещенных производных бензола в общем случае является следствием стерического взаимодействия между заместителем и реакционным центром, либо внутримолекулярной водородной связи между последними.

Введение какого-либо заместителя в *o*-положение не нарушает $\sigma\text{—}\rho$ корреляций Хаммета для данного ряда *m*- и *p*-замещенных соединений^{54, 106}. Из этого следует, что *m*- и *p*-заместители не влияют на величину *o*-эффекта.

Из данных по кинетике кислотного гидролиза *o*-замещенных бензоатов вычислены величины «ароматических» стерических постоянных для некоторых заместителей^{17, 10}. Известен один пример приложения принципа л. с. э. к величинам E_s для *o*-заместителей¹⁰.

Следует упомянуть, что величины E_s для *o*-заместителей изменяются параллельно ван-дер-ваальсовским радиусам этих заместителей¹⁰.

XI. ПРОБЛЕМА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОТДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЙ ИНДУКЦИОННОГО ЭФФЕКТА И ПОЛЯРНОГО СОПРЯЖЕНИЯ

Как было отмечено выше, величины σ Хаммета характеризуют совместное влияние индукционного эффекта и полярного сопряжения, присущих данному заместителю. Это обстоятельство является причиной принципиальной неточности уравнения Хаммета. В связи с этим сделан ряд попыток определить количественно влияние обоих указанных факторов по отдельности. К решению этой проблемы можно подойти по-разному.

Робертс и Мореланд¹⁰⁷ и, позже, Тафт¹⁰ пытались определить индукционную составляющую в величинах σ Хаммета. Первые использовали в этих

целях модельные соединения — 4-замещенные бицикло-[2, 2, 2]-октан-1-карбоновые кислоты и их этиловые эфиры. Для трех реакционных серий с участием указанных соединений соблюдается принцип л.с.э. типа уравнения Хаммета:

$$\lg k/k_0 = \rho_I \sigma_I \quad (11,1)$$

где $\sigma_I = 1/1,464 \lg k/k_0$, k и k_0 — константы диссоциации 4-замещенной и незамещенной бицикло-[2, 2, 2]-октан-1-карбоновых кислот соответственно в 50% (по объему) этаноле при 25°, 1,464 — значение ρ в уравнении Хаммета для реакции диссоциации замещенных бензойных кислот в 50% этаноле при 25°. Значения ρ_I в (11,1) близки к величинам ρ в уравнении Хаммета для соответствующих реакционных серий. В связи с этим упомянутые авторы пришли к выводу, что величины σ_I практически равны индукционным составляющим в величинах σ Хаммета для соответствующих заместителей.

Тафтом¹¹¹ было показано, что величина $\sigma_{I(X)}/\sigma_{I(X-CH_3)}$ постоянна для различных заместителей и имеет значение $+0,450$. Из этого следует, что σ_I и σ^* шкалы индукционных эффектов по существу равноценны и величины σ_I могут быть получены из соответствующих σ^* по формуле:

$$\sigma_{I(X)} = 0,450 \sigma^*_{(X-CH_3)} \quad (11,2)$$

Индукционные составляющие в величинах σ могут быть найдены также путем определения констант заместителей Хаммета для групп, сопряжение которых с бензольным ядром полностью нарушено из-за стерических препятствий^{10, 103–110}. Полученные результаты находятся в согласии с величинами σ_I .

Значения величин σ_I были использованы в целях разделения индукционного и резонансного (полярного сопряжения) составляющих в уравнении Хаммета. Значения σ_I приведены в табл. 3.

Тафт¹¹ отмечает, что величины σ_I (следовательно, и σ^*), индукционные константы I_a Бранча и Кальвина¹⁴ и электроотрицательности по Полингу⁵ хорошо подчиняются периодическому закону.

Далее предполагается, что влияние m - и p -заместителей на реакционную способность и другие свойства ароматических соединений должно описываться в принципе следующими соотношениями^{112, 114, 118}:

$$\lg k/k_0 = \rho_I^p \sigma_I + C_p \quad (11,3)$$

$$\lg k_m/k_0 = \rho_I^m \sigma_I + C_m \quad (11,4)$$

где C_p и C_m — величины влияния полярного сопряжения для данного заместителя в m - и p -положениях соответственно. Хотя прямого сопряжения заместителя с m -положением бензольного ядра и нет, тем не менее полярное сопряжение оказывает косвенное влияние и на m -положения^{107, 118}. Сущность этого влияния будет понятна, если допустить, что заряды, индуцированные полярным сопряжением в o - и p -положениях вызывают появление в m -положениях одноименных зарядов за счет электростатического отталкивания или притяжения электронов по σ -связям (вторичный индукционный эффект).

Величины C_p и C_m предложено разделить на множители, аналогичные ρ_I и σ_I (приложение принципа л.с.э): $C_p = \rho_c^p \sigma_c$ и $C_m = \rho_c^m \sigma_c$ ¹¹⁴. Уравнения (11,3) и (11,4) могут быть тогда переписаны следующим образом:

$$\lg k_p/k_0 = \rho_I^p \sigma_I + \rho_c^p \sigma_c \quad (11,5)$$

$$\lg k_m/k_0 = \rho_I^m \sigma_I + \rho_c^m \sigma_c \quad (11,6)$$

ТАБЛИЦА 3

Ароматические полярные константы заместителей: σ° , σ_I , σ°_c , σ_c , σ^-_c , σ^+_c , $\Delta\sigma^+_c$

Заместитель	σ° ¹¹¹		σ_I ¹¹²	σ°_c ¹¹³	σ_c ¹¹⁴	σ^-_c ¹¹⁴	σ^+_c ¹¹⁵	$\Delta\sigma^+_c$ ¹¹⁵
	мета	пара						
H	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)
CH ₃	-0,07	-0,15	-0,05	-0,10	-0,13	—	-0,26	-0,131
C ₂ H ₅	—	—	-0,05	—	—	—	—	-0,141
(CH ₃) ₂ CH	—	—	—	—	—	—	—	-0,125
(CH ₃) ₃ C	—	—	-0,07	—	—	—	—	-0,053
(CH ₃) ₃ Si	—	—	-0,12	—	+0,11	—	-0,07	—
C ₆ H ₅	—	0,00 ¹¹³	+0,10	-0,10	-0,09	—	-0,22	-0,200
C ₆ H ₄ CH ₂	—	—	+0,04	—	—	—	—	—
CH ₂ Cl	—	—	+0,17	—	—	—	(-0,11)	—
CF ₃	—	—	+0,41	—	+0,14	—	—	—
F	+0,35	+0,17	+0,52	-0,35	-0,44	—	-0,57	-0,130
Cl	+0,37	+0,27	+0,47	-0,20	-0,24	—	-0,36	-0,106
Br	+0,38	+0,26	+0,45	-0,19	-0,22	—	-0,30	-0,081
J	+0,35	+0,27	+0,39	-0,12	-0,10	—	-0,25	-0,144
OH	+0,04 ^B	-0,13 ^B	+0,25	-0,37 ^a	-0,50	—	(-1,07)	-0,56
	+0,13 ^a	-0,12 ^a	—	-0,41 ^b	—	—	-0,99	-0,496
OCH ₃	+0,06 ^b	-0,16 ^b	+0,25	-0,41 ^b	-0,50	—	—	-0,494
C ₆ H ₅	—	-0,123 [*]	—	—	—	—	—	-0,51
OC ₆ H ₅	—	—	+0,38	—	-0,41	—	—	—
OCF ₃	—	—	+0,48	—	-0,11	—	—	—
SH	—	—	+0,25	—	—	—	—	—
SCH ₃	—	—	+0,25	—	-0,24	—	—	—
SC ₂ H ₅	—	-0,025 [*]	—	—	—	—	—	—
SCF ₃	—	—	+0,43	—	-0,05	—	—	—
COCH ₃	+0,34	+0,46 ^Г	+0,28	+0,18 ^Г	+0,25	+0,60	—	—
	—	+0,40 ^B	—	+0,12 ^B	—	—	—	—
COOH, COOR	+0,36	+0,46 ^Г	+0,30	+0,16 ^Г	+0,20	+0,36	—	—
COO ⁻	+0,08 [*]	+0,08 [*]	—	—	—	—	—	—
CN	+0,62	+0,69 ^Г	+0,58	+0,11 ^Г	+0,07	+0,41	—	—
	—	+0,63 ^B	—	+0,05 ^B	—	—	—	—
NH ₂	-0,14	-0,38	+0,10	-0,48	-0,76	—	-1,31	-1,00
NHCH ₃	-0,22 [*]	-0,42 [*]	—	—	—	—	—	—
NHC ₂ H ₅	-0,18 [*]	—	—	—	—	—	—	—
NHC ₆ H ₅	-0,24 [*]	—	—	—	—	—	—	—
N(CH ₃) ₂	-0,15	-0,44	+0,10	-0,54	—	—	(-1,89)	-0,74
NH—NH ₂	+0,02 [*]	-0,40	—	—	—	—	—	—
NH ₂ (CH ₃) ⁺	+1,00 [*]	—	—	—	—	—	—	—
NH ₂ (C ₂ H ₅) ⁺	+1,00 [*]	—	—	—	—	—	—	—
NH(CH ₃) ₂ ⁺	—	1,00 [*]	—	—	—	—	—	—
N(CH ₃) ₃ ⁺	—	—	+0,86	0,00	—	—	—	—
NH(COCH ₃)	—	+0,03 ¹¹³	+0,28	-0,25	—	—	—	-0,58
NO ₂	+0,70	+0,82 ^Г	+0,63	+0,19 ^Г	+0,15	+0,64	—	—
	—	+0,73 ^B	—	+0,10 ^B	—	—	—	—
SOCH ₃	—	—	+0,52	—	—	—	—	—
SO ₂ CH ₃	—	—	+0,59	—	+0,14	+0,46	—	—
SO ₂ NH ₂	—	+0,62	—	—	—	—	—	—
SO ₂ CF ₃	—	—	+0,84 ^{**}	—	+0,19 ^{**}	—	—	—

* Вычислено по формуле (14,2)

** Взято из работы¹¹⁷^aЗначения только для чисто водных растворов.^bЗначения для растворителей, не имеющих гидроксильных групп и для большинства смесей воды с органическими растворителями.^BЗначения только для растворителей, не имеющих гидроксильных групп.^ГЗначения для водных растворов и большинства смесей воды с органическими растворителями.

Если $\rho_I^p = \rho_C^p = \rho$, величины ρ_I^m/ρ и ρ_C^m/ρ постоянны для всех реакционных серий и σ_c — универсальная постоянная для данного заместителя, то (11,5) и (11,6) сводятся к уравнению Хаммета:

$$\lg k_p/k_0 = \rho\sigma_p \quad \text{и} \quad \lg k_m/k_0 = \rho\sigma_m$$

где $\sigma_p = \sigma_I + \sigma_c$ и $\sigma_m = \frac{\rho_I^m \sigma_I + \rho_C^m \sigma_c}{\rho}$

Выполнение указанных ограничений и является условием применимости уравнения Хаммета. Ясно, что это условие соблюдается не всегда и, следовательно, уравнение Хаммета в принципе неточно.

Если $\rho_I^p = \rho_C^p = \rho$, то $\sigma_I + \sigma_c = \sigma_p$ и величины σ_c могут быть вычислены по формуле^{107,113,114}:

$$\sigma_c = \sigma_p - \sigma_I \quad (11,7)$$

Аналогичным образом определены величины σ_c^- и σ_c^+ , характеризующие прямое сопряжение между заместителем типа $-C$ или $+C$ и реакционным центром¹¹⁴:

$$\sigma_c^- = \sigma_p^- - \sigma_I \quad (11,8)$$

$$\sigma_c^+ = \sigma_p^+ - \sigma_I \quad (11,9)$$

Величины σ_c , σ_c^- и σ_c^+ приведены в табл. 3.

Имеются примеры практического использования этих величин. Химические сдвиги ядерного магнитного резонанса для F^{19} в m - и p -замещенных фторбензолах хорошо описываются уравнениями:

$$\delta_{F^{19}}^p = \rho_I \sigma_I + \rho_C \sigma_c \quad (11,10)$$

$$\delta_{F^{19}}^m = \rho_I \sigma_I \quad (11,11)$$

где $\rho_I \neq \rho_C$. Аналогичная зависимость имеется и в случае химических сдвигов ядерного магнитного резонанса для H в замещенных бензолах⁹⁵. Величины σ^- использованы также в целях корреляции скоростей кислотной диссоциации замещенных метанов в воде¹¹⁹. Об использовании σ_c^+ и σ_c^- в целях корреляции дипольных моментов см. в гл. 19. Отмечено, что величины σ_I и σ_c возможно связаны соотношением: $\sigma_I = 0,570 + 0,603\sigma_c$ ¹²⁰.

Тафт с сотрудниками^{113,118} пытался определить индукционную составляющую путем исключения величин C_p и C_m из уравнений (11,3) и (11,4). Сначала принималось, следуя Робертсу и Мореланду¹⁰⁷, что $\rho_c^n = \alpha = 0,33$. В случае прямого сопряжения между p -заместителем и реакционным центром принималось, что $\alpha = 0,1$ ¹¹². Затем Робертсом и Жаффе¹²¹ было доказано, что α не является универсальной постоянной для всех реакционных серий. Это было учтено Тафтом и Льюисом¹¹⁸, которые вычислили значения α для 88 реакционных серий. Затем, путем исключения C из уравнений:

$$\lg k_p/k_0 = \rho_I \sigma_I + C \quad (11,12)$$

$$\lg k_m/k_0 = \rho_I \sigma_I + \alpha C \quad (11,13)$$

они получили следующее соотношение:

$$\lg k_m/k_0 - \alpha \lg k_p/k_0 = (1 - \alpha) \rho_I \sigma_I \quad (11,14)$$

При выводе (11,14) предполагается, что $\rho_I^p = \rho_I^m$. Это не совсем очевидно.

Во всех рассмотренных случаях было найдено, что величина в левой части (11,14) находится в довольно хорошей линейной зависимости от σ_I^{118} . Это считали еще одним доказательством универсальности индукционных констант заместителей.

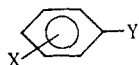
Из разностей $\lg k/k_0 - \rho_I \sigma_I$ были вычислены значения C_m и C_p и, предполагая, что $\rho_C = \rho_I$, также σ_C^m и σ_C^p . Оказалось, что величины σ_C^p , полученные для одних и тех же заместителей исходя из данных для различных реакционных серий, колеблются в чрезвычайно широких пределах и в некоторых случаях даже меняют свой знак ¹¹⁸.

С другой стороны, можно показать, что величина α не является приближенно постоянной даже в пределах одной реакционной серии. Умножая уравнение (11,14) на величину $1/\sigma_I$, получим:

$$1/\sigma_I \cdot \lg k_m/k_0 = (1 - \alpha) \rho_I + \alpha \cdot 1/\sigma_I \cdot \lg k_p/k_0 \quad (11,15)$$

Следовательно, при условии постоянства α величина $1/\sigma_I \cdot \lg k_m/k_0$ должна находиться в линейной зависимости от $1/\sigma_I \cdot \lg k_p/k_0$. Соответствующая проверка, осуществленная нами, показала, что в большинстве случаев такой линейной зависимости не существует. Следовательно, величины C_p и C_m , приведенные в ¹¹⁸, не могут считаться истинными, хотя там и отмечено, что σ_C^p являются универсальными постоянными.

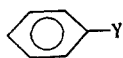
К решению проблемы определения величин влияния индукционного эффекта и полярного сопряжения можно в принципе подойти с двух сторон ¹¹¹. Если в соединениях типа



в качестве реакционного центра рассматривается Y, то взаимодействие заместителя $X-C_6H_4$ с Y по связи $Ag-Y$ является следствием наложения влияния индукционного эффекта этого заместителя и сопряжения между этим заместителем и центром Y. В качестве стандартного заместителя в таком случае рассматривается C_6H_5 . Следовательно, σ Хаммета являются параметрами, характеризующими индукционные эффекты заместителей $X-C_6H_4$. Поскольку величины σ определены из констант диссоциации замещенных бензойных кислот, то в случае заместителей X типа +C они уже содержат некоторую составляющую, обусловленную сопряжением между $X-C_6H_4$ и Y. В связи с этим шкала величин σ Хаммета не совсем пригодна для количественного рассмотрения проблемы.

Все отклонения от уравнения Хаммета должны быть в этом случае отнесены за счет некоторой величины ψ , которая является мерой полярного сопряжения между $X-C_6H_4$ и Y. Задача уточнения уравнения Хаммета сводится тогда к отысканию зависимости величины ψ от строения заместителя $X-C_6H_4$ и от специфики реакционной серии.

Другой возможный подход заключается в том, что в качестве реакционного центра принимается группа.



В этом случае должно быть рассмотрено взаимодействие заместителя X с указанным реакционным центром по связи $X-Ag$. Это взаимодействие складывается из следующих трех факторов: 1) индукционного эффекта заместителя X; 2) полярного сопряжения заместителя X с ароматическим ядром, приводящего к соответствующему распределению зарядов

в различных положениях ядра и 3) прямого полярного сопряжения между заместителем X и реакционным центром Y. Задача сводится к определению зависимости от строения заместителей X и характера реакционной серии величин, которые характеризуют указанные факторы.

Легко заметить, что эти два подхода не противоречат друг другу. Индукционный эффект заместителя X—C₆H₄ может быть приравнен суммарному влиянию факторов 1 и 2, а полярное сопряжение между X—C₆H₄ и Y должно равняться прямому сопряжению между X и Y (фактор 3), поскольку сопряжение между Y и фенильным ядром исключается из рассмотрения путем принятия фенила в качестве стандартного заместителя.

Мы видели уже, что второй подход к решению проблемы связан со значительными трудностями. К тому же величины σ_1 являются лишь приближенной мерой влияния индукционного эффекта в случае стандартной реакционной серии вследствие неточного соответствия бицикло-[2,2,2]-октанового кольца бензольному в смысле способности к передаче индукционного эффекта, а также достаточно большие индивидуальные отклонения от соотношения (11. 2) ¹⁰.

Возможность решения проблемы по первому способу рассмотрена Тафтом с сотрудниками ^{113, 118}, а также Велстером с сотрудниками ⁶⁶. Тафт исходил из того, что в отсутствие возможности сопряжения между реакционным центром и бензольным кольцом и, тем более, заместителем, в константы заместителей заведомо не входит какое-либо составляющее, отражающее влияние полярного сопряжения с реакционным центром. Соответствующие новые константы заместителей обозначены через σ^0 и нормированы таким образом, чтобы сохранялся масштаб величин σ Хаммета. Это легко сделать, поскольку для заместителей типа +C, в особенности в мета-положении, $\sigma^0 = \sigma$. Тогда для какой-либо произвольной реакционной серии уравнение Хаммета может быть записано в следующей модификации:

$$\lg k_p/k_o = \rho\sigma_p^0 + \Delta C_p \quad (11,16)$$

$$\lg k_m/k_o = \rho\sigma_m^0 \quad (11,17)$$

Величина ΔC_p в (11,16) характеризует прямое полярное сопряжение и поляризационное взаимодействие между заместителем и реакционным центром и может быть легко найдена путем подстановки в (11,16) соответствующих экспериментальных данных и значения ρ , полученной на основе данных для *m*-замещенных и той части *p*-замещенных соединений, в которых нет прямого взаимодействия заместителя с реакционным центром ^{111, 112, 118}.

Приведены также величины $\sigma_c^0 = \sigma_p^0 - \sigma_I$, причем отмечено, что $\sigma_c^0 = 2\sigma_m^0$, где σ_m^0 — среднее значение для величины $\sigma_m - \sigma_I$ ^{111, 113}. Однако вследствие отмеченных выше неточностей, допущенных при приведении величин σ_I к единому масштабу с величинами σ , полученные таким образом значения σ_c^0 не могут считаться вполне достоверными.

Следует еще отметить, что в случае некоторых заместителей величина σ^0 зависит от типа растворителя ⁶⁶.

Велстер ⁶⁶ исходит в принципе из тех же положений, что и Тафт. Однако полученные им значения „нормальных“ (то есть, свободных от составляющего полярного сопряжения с реакционным центром) величин σ^n не равны σ^0 Тафта. При вычислении σ^n были использованы также такие реакционные серии, как диссоциация фенолов и анилиний-ионов (в случае +C заместителей). Это приводит к искажениям вследствие наличия так называемого эффекта насыщения ⁶⁶ в соединениях типа. Здесь полярное сопряже-



ние обеих аминогрупп с ароматическим ядром менее интенсивно, чем, например, в анилине. Следствием являются большие положительные значения σ^p для +С заместителей, по сравнению с соответствующими величинами σ^0 .

Юкава и Цуно¹¹⁶ исследовали подробно отклонения экспериментальных данных от уравнения Хаммета в модификации Брауна—Окамото:

$$\lg k/k_0 = \rho\sigma^+ \quad (11,18)$$

где σ^+ — электрофильные константы заместителей^{65,122}. Они пришли к выводу, что при достаточном расширении количества рассматриваемых серий соотношение (11,18) часто приводит в случае p -заместителей к значительным отклонениям вычисленных значений констант от экспериментальных.

Далее Юкава и Цуно^{116,123} показали, что величины разности $\sigma_p^+ - \sigma_p$, определенные на основе данных для различных реакционных серий (А и В), пропорциональны друг другу:

$$(\sigma_A^+ - \sigma) = r(\sigma_B^+ - \sigma) \quad (11,19)$$

где σ — константа заместителя Хаммета, определенная из данных по диссоциации замещенных бензойных кислот.

Принимая за стандартную реакционную серию ($r = 1$) сольволиз m - и p -замещенных фенилдиметилметилхлоридов в 98% водном ацетоне при 25°, указанные авторы ввели новую шкалу величин $\Delta\sigma_C^+$, характеризующих способность +С заместителей к прямому полярному сопряжению с реакционным центром типа —С:

$$\Delta\sigma_C^+ = \sigma^+ - \sigma \quad (11,20)$$

где σ^+ — электрофильные константы заместителей по Брауну и Окамото^{65,122}.

Для модифицированного уравнения Хаммета получается тогда следующая форма:

$$\lg k_p/k_0 = \rho(\sigma + r\Delta\sigma_C^+) \quad (11,21)$$

где ρ и r — параметры, характеризующие реакционную серию, σ и $\Delta\sigma_C^+$ — величины, характеризующие данный заместитель.

Заметим, что соотношения (11,19) и (11,21) получены путем приложения принципа л. с. э. к прямому сопряжению заместителей с реакционным центром.

Значения величин $\Delta\sigma_C$ для различных заместителей приведены в табл. 3.

Юкава и Цуно осуществили статистическую проверку уравнения (11,21) для 35 реакционных серий. Во всех случаях были получены хорошие результаты и точность корреляции с использованием уравнения Юкава—Цуно в ряде случаев значительно выше, чем в случае применения уравнения (11,18).

Сделана также попытка к разделению влияний индукционного эффекта и полярного сопряжения посредством соответствующих вычислений по методу молекулярных орбит²¹⁴.

ХИ. ОБОБЩЕНИЕ ПОНЯТИЯ ПОЛЯРНЫХ КОНСТАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Хайн^{74, 86, 124} доказал, что при соблюдении уравнения типа Хаммета для равновесия мы имеем:

$$\rho = \tau(\sigma_{Y_2} - \sigma_{Y_1}) \quad (12,1)$$

где τ — универсальная постоянная, зависящая от строения «остова» молекулы, к которому присоединены заместитель и реакционный центр, σ_{Y_1} и

σ_{Y_2} — полярные константы заместителя для реакционного центра в исходном и конечном состояниях соответственно.

Далее Хайн¹²⁴ показал, что соотношение (12,1), а также уравнения Хаммета или Тафта могут быть выведены исходя из предположения, что свободная энергия полярного взаимодействия любой пары заместителей X и Y пропорциональна произведению соответствующих величин, названных полярными константами заместителей — σ_X и σ_Y :

$$F_{X,Y} = \tau \sigma_X \sigma_Y \quad (12,2)$$

Хайн конкретно рассмотрел различные реакционные серии с участием m - или p -замещенных производных бензола, в том числе и такие, для которых имеется прямое полярное сопряжение между реакционным центром и заместителем. Свободная энергия прямого сопряжения между последними рассматривается аналогично обычному полярному взаимодействию, причем способность заместителей к полярному сопряжению характеризуется соответствующими постоянными σ^C . Окончательное уравнение имеет вид:

$$\lg k/k_0 = \tau [\sigma_X^2 (\sigma_{Y_2} - \sigma_{Y_1}) + \sigma_X^C \sigma_{Y_1}^C - \sigma_X^C \sigma_{Y_2}^C] \quad (12,3)$$

При выводе принято дополнительно, что величина τ не зависит от того, рассматривается ли «обычное» полярное взаимодействие или прямое сопряжение между X и Y . По определению произведения $\sigma_X^C \sigma_Y^C$ равны нулю, если σ_X^C и σ_Y^C имеют одинаковый знак, поскольку не может быть полярного сопряжения между двумя заместителями типа $+C$ (или $-C$).

В случае равновесия σ_{Y_2} в (12,3) относится к реакционному центру в продукте реакции. Если k/k_0 является отношением констант скоростей, то σ_{Y_2} характеризует состояние реакционного центра в активированном комплексе. В связи с этим величины σ_{Y_2} не могут быть здесь определены обычным способом, поскольку реакционный центр в активированном состоянии не может фигурировать в качестве заместителя в какой-либо другой реакционной серии. Поэтому, уравнение (12,3) было видоизменено для скоростей реакции следующим образом:

$$\lg k/k_0 = \rho \sigma_X + \rho^C \sigma_X^C \quad (12,4)$$

где $\rho = \tau (\sigma_{Y_1} - \sigma_{Y_2})$ и $\rho^C = \tau (\sigma_{Y_1}^C - \sigma_{Y_2}^C)$.

Хайн приводит значения вычисленных им величин σ_m , σ_p и σ_p^C для ряда заместителей, τ_m и τ_p для водных растворов при 25° и ρ_m и ρ_p и ρ^C для нескольких реакционных серий. τ нормируется исходя из условия, что для m - и p -замещенных бензойных кислот $\tau (\sigma_{\text{COOH}} - \sigma_{\text{COO}^-}) \equiv 1$.

Формулы (12,1) и (12,4) позволяют вычислить величину σ_{Y_2} для реакционного центра в активированном состоянии, что важно с точки зрения исследования механизмов реакций.

Определение полярных констант заместителей согласно (12,2), является более общим по сравнению с приведенными ранее. Как заместитель, так и реакционный центр рассматриваются с единой точки зрения. Следует подчеркнуть, что при выводе формул Хайн отмечает их сходство с формулой Кирквуда¹³ для свободной энергии взаимодействия между двумя диполями. Возможно, что здесь открывается путь к теоретическому обоснованию принципа л. с. э. для случая полярного взаимодействия, что имело бы важное принципиальное значение.

ХIII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА Л. С. Э. ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ С ОГРАНИЧЕННОЙ ОБЛАСТЬЮ ПРИЛОЖЕНИЯ

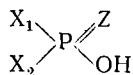
Материал, приведенный в гл. 11, свидетельствует, что уравнение Хаммета является чисто-эмпирическим соотношением в том смысле, что влияния индукционного эффекта и полярного сопряжения не разделяются, а охватываются лишь те случаи (правда, многочисленные), в которых, хотя бы грубо-приближенно, соблюдаются условия, указанные в гл. 11. Однако в этом, с точки зрения более строгой теории, недостатке уравнения Хаммета заключается также и некоторое важное с точки зрения практики преимущество, состоящее в том, что в случае уравнения Хаммета оказывается возможным применить принцип л. с. э. к брутто величинам ΔF , несмотря на одновременное влияние на реакционную способность нескольких факторов. Переходя к обобщению, можно сказать, что существование уравнения Хаммета указывает на возможность суммарного количественного учета влияния нескольких факторов, когда либо заместители обладают в известном смысле сходными чертами строения (*m*- и *p*-замещенные фенилы), либо рассматриваются сходные реакционные серии. В связи с этим уравнение Хаммета можно рассматривать как пример использования принципа л. с. э. в целях получения приближенного корреляционного уравнения с ограниченной областью приложения. Знаменательно, что в этом смысле уравнение Хаммета не является исключением и имеет ряд аналогов. Ниже будет приведено несколько соответствующих примеров.

*Уравнение Тафта*¹²⁵ для реакции гидролиза сложных эфиров $X_1-CO-OX_2$ или $o-X_3C_6H_4COOX_2$ и этерификации соответствующих кислот спиртами X_2OH :

$$\lg k/k_0 = fA \quad (13,1)$$

где k и k_0 — константы скорости в случае данного и стандартного эфиров (кислот или спиртов) соответственно (стандартный заместитель — метил), A — константа заместителя X , зависящая от того, в каком из положений 1, 2 или 3 последний находится, и от типа катализа (кислотный или щелочной), (f — параметр, характеризующий реакционную серию (в одной серии переменным является только один заместитель X). По смыслу A — приблизительная мера суммарного влияния индукционного и стерического эффектов заместителей X .

Уравнение Кабачника^{126—128} для констант диссоциации замещенных фосфорных кислот типа



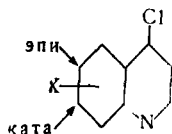
где X_1 и X_2 — заместители, Z — атом кислорода или серы. Это уравнение имеет вид

$$\lg k/k_0 = \rho_{\Phi} \sum \sigma_{\Phi} \quad (13,2)$$

Величины σ_{Φ} характеризуют заместители X_1 и X_2 , ρ_{Φ} — реакционную серию*. В качестве стандартного заместителя избран водород, стандартной реакционной серией является диссоциация кислот X_1X_2POOH в воде при 25°.

Возможно, что величины σ_{Φ} являются количественной мерой совместного влияния индукционного эффекта и эффекта поля (см. гл. 14).

Уравнение Хаммета для производных хинолина. Как показали Бачиоччи, Иллюминати и Марино¹²⁹, константы основности K_a 6-, 7-замещенных 4-хлорхинолинов:



* Символы σ и ρ в оригинале заменены через σ_{Φ} и ρ_{Φ} во избежание путаницы с σ и ρ Хаммета.

и константы скорости k_2 нуклеофильного замещения хлора в этих соединениях при взаимодействии с CH_3O^- в метаноле при 75° связаны соотношением:

$$\lg k_2 = 1,02 \lg K_a + 0,12 \quad (13.3)$$

Поскольку константы основности β - и γ -замещенных пиридинов описываются уравнением Хаммета с «нормальными» значениями $\sigma^{1'0}$, то, исходя из известного значения ρ , были вычислены $\sigma_{\text{сп}}$ и $\sigma_{\text{ката}}$ Хаммета.

Константы скорости образования семикарбазонов $k_{\text{ссм}}$ и оксимов $k_{\text{окс}}$ из различных кетонов связаны соотношением¹¹:

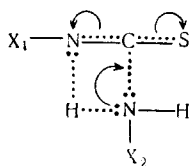
$$\lg k_{\text{ссм}} = a + b \lg k_{\text{окс}} \quad (13.4)$$

Корреляционная схема Заградника^{132, 133} устанавливает пропорциональность между величинами $\lg k/k_0$ для следующих реакционных серий: 1) $\text{X}-\text{NCS} + \text{OH}^- \rightarrow \text{X}-\text{NHCOS}^-$ в воде с добавкой 2% диоксана; 2) та же реакция в смеси спирта (50% по объему) с водой; 3) $\text{X}-\text{NCS} + n-\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \rightarrow \text{X}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NHC}_4\text{H}_9$ в воде с добавкой 2% диоксана и 4) $\text{CH}_3\text{NCS} + \text{XNH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}-\text{CSNH}-\text{X}$ в 50% спирте.

При этом нужно отметить, что пропорциональность между $\lg k/k_0$ и σ^* Тафта соблюдается в случае указанных реакций только для небольшой части заместителей¹³³, хотя стерический фактор и отсутствует.

Корреляционная схема Саломаа¹³⁴ устанавливает пропорциональность между величинами $\lg k/k_0$ для следующих реакционных серий: 1) кинетика кислотного гидролиза диалкоксиметанов $\text{CH}_2(\text{OX})_2$ в 0,13 М водном HCl ; 2) кинетика этанолиза алкоксиметилхлоридов XOCH_2Cl в абсол. этаноле; 3) та же реакция в 53,5% этаноле и 4) кинетика кислотного гидролиза алкоксиметилацетатов $\text{CH}_3\text{CCOCH}_2-\text{X}$ и алкоксиметилформиатов HCOOCH_2-X в 0,1—0,15 М водном HCl . Влияние стерического фактора в случае этих реакций также отсутствует. Корреляция с величинами σ^* Тафта дает плохой результат, поскольку сильно выпадает точка для $\text{X} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$, являющегося единственным заместителем с $\sigma^* > 0$, для которого имеются экспериментальные данные. В связи с этим Саломаа введены новые полярные константы заместителей: $\bar{\sigma}^* \equiv \lg k/k_0 = (2,76 \pm 0,36)\sigma^*$, где k и k_0 относятся к реакционной серии 3.

Две последние корреляционные схемы имеют, по-видимому, одинаковую сущность. Заместитель X в обоих случаях связан с реакционным центром посредством гетероатома, обладающего неподеленной электронной парой и способного по этой причине вступать в полярное сопряжение как с реакционным центром, так и с заместителем X , если последний имеет соответствующее строение. При этом знаменателен факт, что реакционная способность аминов $\text{X}-\text{NH}_2$ в реакциях Заградника коррелируется не индукционными константами Тафта для заместителей X , а величинами $\lg k/k_0$ для реакционной серии 1 Заградника. Это заставляет думать, что оба азота в активированном комплексе занимают аналогичное положение:



По-видимому величины $\lg(k/k_0)$ Заградника и σ^* Саломаа являются количественной характеристикой индукционного эффекта и способности к полярному сопряжению с реакционным центром типа $-\text{C}$ заместителей $\text{X}-\text{N}<$ и $\text{X}-\text{O}-$ соответственно. Следует отметить, что интенсивность передачи индукционного влияния через атомы азота и кислорода может быть различной в зависимости от природы заместителя X .

Зависимость между фактором парциальной скорости и фактором селективности. В случае электрофильных реакций замещения в бензольном ядре было показано, что существует следующая зависимость между факторами парциальной скорости и селективности^{135, 136}:

$$\lg \rho f = b \lg S_f \quad (13.5)$$

где S_f — фактор селективности, $S_f = \rho f / m f$, ρf и $m f$ — относительные ско-

рости замещения в *p*- и *m*-положениях соответственно если за единицу принять скорость реакции в случае незамещенного бензола:

$$\rho f = k_p/k_o \text{ и } m f = k_m/k_o$$

Соотношение (13,5) является прямым следствием применимости к рассматриваемым реакциям уравнения Хаммета ¹³⁷⁻¹⁴⁰, поскольку

$$\lg \rho f = \sigma_n/\sigma_m^- \lg m f \text{ или } \lg \rho f = \sigma_p^+/\sigma_m \lg m f$$

и, следовательно,

$$b = \frac{\sigma_p}{\sigma_p + \sigma_m} \text{ или } b = \frac{\sigma_p^+}{\sigma_p^+ - \sigma_m^+}$$

Более подробный обзор по данному вопросу имеется в монографии Шатенштейна ¹⁴¹.

Из других корреляций с ограниченной областью приложения следует упомянуть линейную зависимость между инфракрасными частотами поглощения карбонильной группы в кетонах и потенциалами полуволны полярографического восстановления соответствующих кетонов ¹⁴², зависимость между конформационным равновесием и константами диссоциации в случае циклогексанкарбоновых кислот ¹⁴³, линейную зависимость между величинами $\lg K$ для первой и второй констант нестойкости хелатных комплексов диизобутилкетона и ацетилацетона с различными металлами ¹⁴⁴ и приложение принципа л. с. э. к реакционной способности *транс*-4-*X*-циклогексанкарбоновых кислот и соответствующих метиловых эфиров ¹⁴⁴.

XIV. ПРОБЛЕМА УЧЕТА ЭФФЕКТА ПОЛЯ

Под эффектом поля понимается электростатическое взаимодействие между заместителем и реакционным центром, осуществляющееся непосредственно через пространство. В гл. 4 было указано, что в величину σ^* Тафта может входить некоторая составляющая, связанная с эффектом поля. По-видимому, отчасти в связи с этим, сам Тафт называет эти величины алифатическими полярными константами заместителей в отличие от ароматических полярных заместителей σ Хаммета. Однако он же приводит аргументацию в пользу того, что ориентация в пространстве заместителя *X* не оказывает влияния на соответствующую величину σ^* и, следовательно, эта величина не связана в какой-либо заметной степени с эффектом поля ⁵².

С другой стороны, Робертс и Карбони ¹⁴⁵, исследуя реакционную способность замещенных (NO_2 и Cl) фенилпропиоловых кислот и соответствующих этиловых эфиров, пришли к выводу, что эффект поля составляет значительную долю от величин σ Хаммета. Указанные авторы считают, что в случае данного заместителя в *m*- и *p*-положениях происходит внутренняя компенсация суммарного влияния индукционного эффекта и эффекта поля, поскольку заместитель в *p*-положении за счет эффекта поля усиливает, а в *m*-положении ослабляет влияние индукционного эффекта. В *o*-положении относительная доля, вносимая каждым из указанных факторов, меняется от реакции к реакции (она зависит, например, от расстояния между реакционным центром и *o*-заместителем), что и является одно из причин существования «орто-эффекта». Аналогичной точки зрения придерживаются Смит и Ларсон ¹⁴⁶.

В связи с тем, что в литературе мало данных о количественном отделении влияния индукционного эффекта и эффекта поля, особый интерес, на наш взгляд, представляют величины σ_f Кабачника (см. гл. 13).

В случае ароматических заместителей $X-C_6H_4$ величины σ_ϕ находятся в линейной зависимости от σ^0 Тафта (см. рис. 4):

$$\sigma_\phi = -0,48 + 0,78\sigma^0 \quad (14,1)$$

Существенно, что линейная зависимость от σ Хаммета соблюдается значительно хуже вследствие отклонений в сторону положительных значений в случае С-заместителей. Следовательно, в случае ароматических

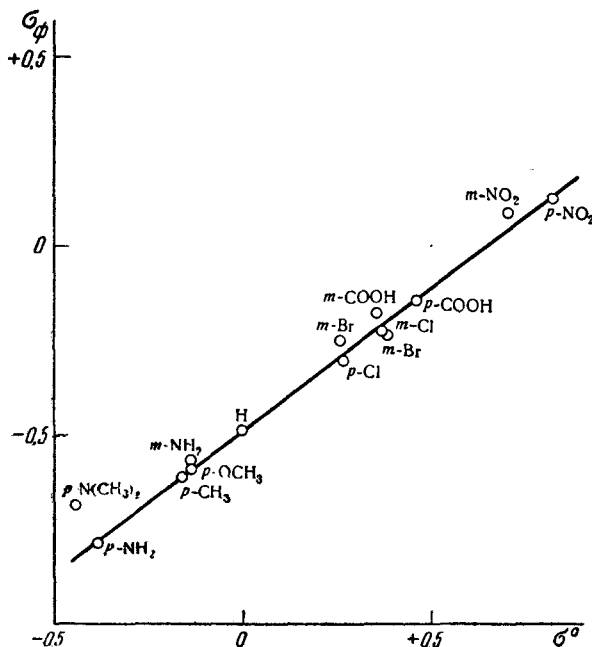


Рис. 4. Линейная зависимость между величинами σ_ϕ Кабачника и σ^0 Тафта в случае *m*- и *p*-замещенных фенилов

заместителей величины σ_ϕ равноценны постоянным σ^0 и являются мерой индукционного эффекта заместителей $X-C_6H_4$, причем в качестве стандартного заместителя избран водород. Поскольку величины σ_ϕ известны для большего числа заместителей, чем константы σ^0 , то первые могут быть использованы в целях вычисления последних по формуле:

$$\sigma^0 = 1,28(\sigma_\phi + 0,48) \quad (14,2)$$

У неароматических заместителей дело обстоит сложнее. Значения σ_ϕ для водорода и всех углеводородных радикалов связаны с величинами σ^* Тафта соотношением (см. рис. 5):

$$\sigma_\phi = 0,965 + 1,97\sigma^* \quad (14,3)$$

Следовательно, константы σ_ϕ для этих заместителей представляют собою также меру присущего последним индукционного эффекта. Однако точки для всех остальных заместителей (OH , CH_2OH , $OSCH_3$, OS_6H_5 , CH_2Cl , CH_2Br , CH_2I , $CHCl_2$, CCl_3 , CF_3) плохо укладываются на прямую, описываемую уравнением (14,3) (см. рис. 5). Величины σ_ϕ для этих заместителей значительно меньше, чем следует ожидать, исходя из соответствующих значений σ^* .

Такое отталкивание должно действовать в сторону уменьшения стабильности этих анионов, что приводит к уменьшению константы диссоциации кислот и величины σ_F . Это и наблюдается на самом деле.

Если указанная гипотеза соответствует действительности, то величины σ_F Кабачника представляют собою количественную меру совместного влияния индукционного эффекта и эффекта поля, присущих соответствующим заместителям. Поскольку σ_F для водорода и углеводородных радикалов весьма точно следуют соотношению (18,3), то из этого следует, что в

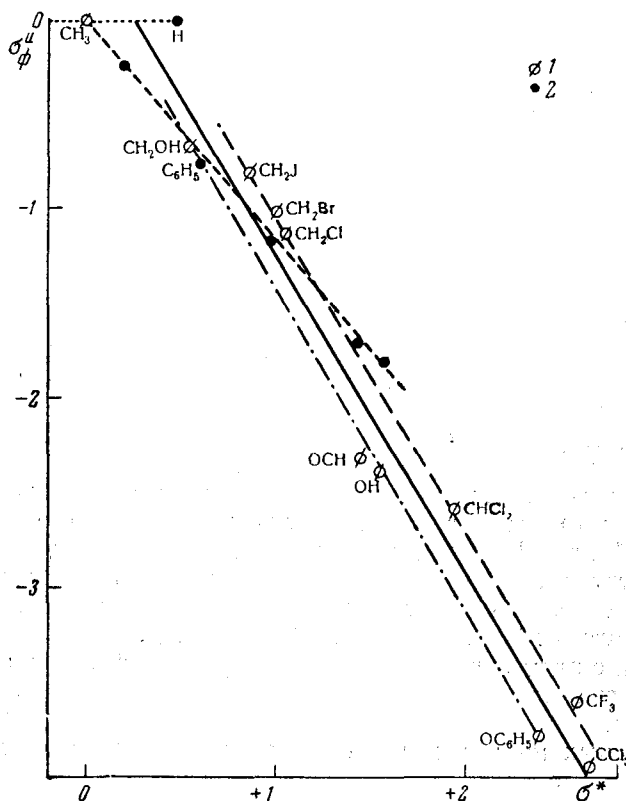


Рис. 6. Зависимость составляющего σ_F^a эффекта поля в величинах σ_F Кабачника от σ^* Тафта. ● — ароматические заместители

случае указанных заместителей эффект поля отсутствует. Исходя из этого величины σ_F для водорода и углеводородных радикалов являются мерой только индукционного эффекта и уравнение (14,3) может быть использовано в целях вычисления индукционных составляющих σ_F^i в величинах σ_F для всех остальных заместителей. Составляющая σ_F^F , обусловленная эффектом поля, может быть найдена по разности:

$$\sigma_F^F = \sigma_F - \sigma_F^i = \sigma_F + 0,965 - 1,976 \quad (14,4)$$

Следует подчеркнуть, что величина σ_F^F по своему абсолютному значению соизмерима и в ряде случаев даже больше σ_F^i .

На рис. 6 приведена зависимость величин σ_F^F от σ^* Тафта. Значения σ^* для ароматических заместителей вычислены по формуле: $\sigma^* = 0,600 + \sigma^0$.

В первую очередь обращает на себя внимание приближенная линейная зависимость между σ_F^F и σ^* :

$$\sigma_F^F = (+0,40 - 1,63\sigma^*) \pm 0,25 \quad (1,45)$$

Хотя все значения σ_F^F и группируются около указанной прямой (сплошная линия на рис. 6), все же очевидно, что все заместители могут быть при этом разбиты на три обособленные группы: 1) моно-, ди- и тригалогензамещенные метилы; 2) заместители, содержащие кислород (ОН, ОСН₃, ОС₂H₅ и СН₂ОН) и 3) ароматические заместители. В пределах каждой из указанных групп соблюдается весьма точная линейная зависимость между σ_F^F и σ^* (пунктирные линии на рис. 6). Прямые для обеих групп алифатических заместителей параллельны и их наклон равен 1,63, как и в (1,45). Прямая для ароматических заместителей имеет меньшее абсолютное значение наклона, равное 1,18 и, кроме того, проходит через начало координат.

К указанным трем группам заместителей должна быть добавлена четвертая, включающая водород и углеводородные радикалы, для которых σ_F^F равно нулю.

Исходя из указанных закономерностей, в качестве рабочей гипотезы можно сформулировать следующие правила, которые полезно иметь в виду при рассмотрении проблемы эффекта поля.

1. Влияние эффекта поля на реакционную способность может быть по своей абсолютной величине соизмеримым с влиянием индукционного эффекта.

2. Водород и углеводородные радикалы не взаимодействуют с реакционным центром по механизму эффекта поля.

3. Способность заместителей к взаимодействию с реакционным центром по механизму эффекта поля может быть количественно охарактеризована величинами σ^* или σ^0 Тафта, либо, возможно, и другими полярными константами заместителей. При этом вся совокупность заместителей может распадаться на несколько групп, для каждой из которых имеется особая прямая зависимости эффекта поля от σ^* , σ^0 и т. д.

4. В связи с этим зависимости (5,1) и (5,3) Тафта и уравнение Хаммета во многих случаях, по-видимому, учитывают также и влияние эффекта поля.

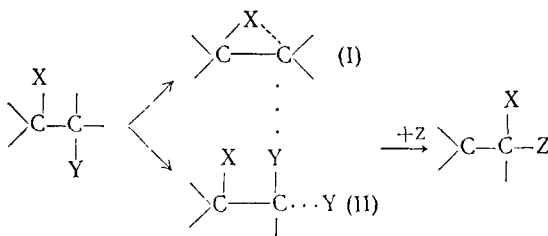
Из указанных правил могут быть сделаны далеко идущие выводы. Из пунктов 2 и 3 следует, что величины σ^* Тафта могут иметь неодинаковый масштаб для водорода и углеводородных радикалов, с одной стороны, и всех электроотрицательных заместителей, — с другой. В связи с этим следует ожидать различных закономерностей для указанных двух групп заместителей, как это отмечено в случае закона затухания индукционного эффекта (см. гл. 4).

Приведенные в этой главе выводы требуют проверки путем рассмотрения более обширного экспериментального материала. Однако допущение, что составляющая эффекта поля может часто вносить весьма существенный вклад в величину $\Delta\Delta F$, по-видимому, правильно.

XV. ЭФФЕКТ НЕПОСРЕДСТВЕННОЙ БЛИЗОСТИ

Под эффектом непосредственной близости* понимается влияние, оказываемое на скорость реакции заместителем X, связанным с углеродом в α -положении по отношению к реакционному центру:

* Термин «эффект непосредственной близости» соответствует «Anchimeric assistance» в американской литературе^{98 124}



Если активированный комплекс имеет строение (I), то эффект непосредственной близости имеет место, в случае активированного комплекса (II) он отсутствует. Качественная и полуколичественная теория эффекта непосредственной близости разработана Уинштейном с сотрудниками^{147, 148} и др. Мерой L' указанного эффекта считается величина

$$L' = RT \lg k/k_c \quad (15,1)$$

где k и k_c — константы скорости в случае наличия и отсутствия эффекта непосредственной близости соответственно. Из-за отсутствия точного учета влияния индукционного эффекта, оценки величины L' , приведенные в работах Уинштейна, носят в лучшем случае полуколичественный характер и здесь рассматриваться не будут.

Страйтуйсером¹⁴⁹ была исследована кинетика сольволиза ряда эфиров *p*-бромбензолсульфокислоты типа $X_1X_2\text{CHO} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, *транс*-2-*X*-циклогексил-*p*-бромбензолсульфонатов и третичных алкилгалогенидов. Для всех этих реакций соблюдается уравнение (5,2) Тафта. В связи с этим указанный автор нашел возможным определить количественно величину L' по формуле:

$$L' = \lg k/k_0 - \rho^* \Sigma \sigma^* \quad (15,2)$$

Поскольку эффект непосредственной близости стабилизирует активированный комплекс, величина L' всегда больше нуля. Заместители, для которых $L'=0$, не проявляют эффекта непосредственной близости.

XVI. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СХЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ РЕАКЦИОННЫМ ЦЕНТРОМ

Рассмотренные до сих пор корреляционные схемы отличались тем, что в качестве переменного в данной реакционной серии выступал только заместитель X в $X-Y$, а реакционный центр P оставался постоянным. В этой главе будут приведены корреляционные уравнения для реакционных серий, в которых в качестве переменного выступает реакционный центр. Одновременно может меняться также и строение заместителя. Эти корреляционные уравнения получены также путем использования л. с. э.

Формально к этому типу относится также уравнение Грюнвальда — Уинштейна^{150, 151}, которое служило в известном смысле прообразом для других аналогичных по форме соотношений. Поскольку указанное уравнение описывает, в сущности, зависимость реакционной способности от природы растворителя, оно будет рассмотрено в гл. 20. Здесь будут приведены только случаи бимолекулярного взаимодействия между реагирующими веществами.

Уравнение Свена — Скотта¹⁵². Рассматриваются реакции нуклеофильного замещения типа S_N1 в алифатическом ряду. Субстрат S , способный к реакции замещения, атакуется нуклеофильным реагентом N . Принцип л.с.э. имеет вид:

$$\lg k_{ij}/k_{ip} = Si \lg k_{oj}/k_{oo} \quad (16,1)$$

где k_{ij} — константа скорости реакции между S_i и N_j , k_{io} , k_{oj} и k_{oo} имеют аналогичный смысл, S_0 и N_0 — стандартные субстрат и нуклеофильный реагент, Si — постоянная ха-

рактеризующая чувствительность субстрата по отношению к нуклеофильной атаке. Обозначив $\lg k_{ij}/k_{i0}$ через n_j , соотношение (16,1) может быть записано в следующей форме:

$$\lg k_{ij}/k_{i0} = \sin_j \quad (16,2)$$

где n_j — постоянная, характеризующая нуклеофильность реагента N_j по отношению к стандарту N_0 .

Уравнение Свена — Скотта не является универсальным и нуклеофильность какого-либо реагента N может изменяться при переходе от одной группы субстратов S к другой¹⁵².

Уравнение Эдуардса¹⁵³ для реакции типа S_N2 имеет, по-видимому, значительно более широкую область приложения. Это уравнение может быть использовано также в целях вычисления констант равновесия реакций, связанных с образованием новой ковалентной связи. Уравнение имеет следующий вид:

$$\lg k_{ij}/k_{i0} = \alpha E_n + \beta H \quad (16,3)$$

где k_{ij} и k_{i0} — константы скорости или равновесия в случае данного и стандартного нуклеофильного реагентов соответственно, E_n — константа нуклеофильности и H — относительная основность атакующего реагента (донора электронов) соответственно, α и β — постоянные, характеризующие субстрат.

Величины H получаются исходя из величин основностей в шкале pK_a (K_a — константа диссоциации соответствующей сопряженной кислоты в воде) по формуле:

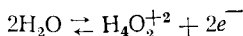
$$H = pK_a + 1,74. \quad (16,4)$$

где 1,74 — pK_a для воды.

Величины E_n получаются исходя из потенциалов окисления E_0 реагентов N по формуле:

$$E_n = E^0 + 2,60 \quad (16,5)$$

где 2,60 — величина электродного потенциала для ячейки *:



(16,4) и (16,5) означают, что в качестве стандартного нуклеофильного реагента рассматривается вода.

Уравнение (16,3) использовано Эдуардсом¹⁵³ для корреляции скоростей реакций S_N2 у углеродного атома, скоростей реакций замещения у атома галогена, равновесия образования комплексных ионов, произведения растворимости, равновесия комплексообразования йода с различными соединениями и некоторых других реакций. Все равновесия рассматриваются как замещение воды, связанной с субстратом при помощи координационной связи, при взаимодействии с соответствующим нуклеофильным реагентом.

Природа величин E_n обсуждена Эдуардсом¹⁵⁴. Нуклеофильность электронодонора зависит от поляризуемости его реакционного центра и от его основности:

$$E_n = aP + bH \quad (16,6)$$

где $P \equiv \lg(R_-/R_{H_2O})$, R_- и R_{H_2O} — молекулярные рефракции реакционного центра электронодонора и воды соответственно, H дается соотношением (16,4), $a = 3,60$ и $b = 0,0624$.

Величины E_n , вычисленные по формуле (16,6) для анионов (F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , J^- , S^{2-}) отличаются от данных, полученных из электродных потенциалов, не более, чем на 0,06 единиц E_n .

В связи с этим уравнение (16,3) может быть преобразовано следующим образом:

$$\lg k_{ij}/k_{i0} = AP + BH \quad (16,7)$$

где $A = 3,60$ и $B = 0,0624 \alpha + \beta$.

В случае реакции между n -нитрофенилацетатом и нуклеофильными реагентами¹⁵⁵ имеются существенные отклонения от уравнений Свена — Скотта и Эдуардса.

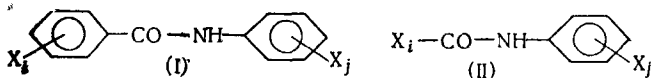
* Эта величина оценена Эдуардсом косвенно, путем использования предлагаемого им метода корреляции при помощи уравнения (16,3).

Уравнение Экснера—Хорака^{156,157}. Указанные авторы показали, что инфракрасная частота ν_{CO} поглощения карбонильной группы в случае производных карбоновых кислот типа $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$ дается соотношением:

$$\nu_{\text{CO}} = kx + q \quad (16,8)$$

где k — постоянная, характеризующая заместитель R , x — постоянная для данного класса соединений. Изменение функциональной группы Y соответствует в данном случае изменению реакционного центра.

Экснер⁸⁸ показал, что для соединений типа (I) и (II) величины k и x находятся линейной зависимости от констант заместителей σ Хаммета или σ^* Тафта,



Для соединений типа (I) имеются следующие зависимости:

$$k_i = k_0 + \rho_1 \sigma_i^+ \quad (16,9)$$

$$x_j = x_0 + \rho_2 \sigma_j \quad (16,10)$$

В случае соединений типа (II) x_j может быть выражено формулой (16,10) и

$$k_i = k_0^* + \rho^* \sigma_i^* \quad (16,11)$$

Следовательно, в случае соединений типа (I)

$$\nu_{\text{CO}} = (q + k_0 x_0) + x_0 \rho_1 \sigma_i^+ + k_0 \rho_2 \sigma_j + \rho_1 \rho_2 \sigma_i^+ \sigma_j \quad (16,12)$$

где $(q + k_0 x_0) = 1678,2$; $x_0 \rho_1 = 7,5$; $k_0 \rho_2 = 15$ и $\rho_1 \rho_2 = 0,7$.

В случае соединений типа (II)

$$\nu_{\text{CO}} = (q + k_0^* x_0) + x_0 \rho^* \sigma_i^* + k_0^* \rho_2 \sigma_j + \rho^* \rho_2 \sigma_i^* \sigma_j \quad (16,13)$$

где $(q + k_0^* x_0) = 1697$; $x_0 \rho^* = 39,1$; $k_0^* \rho_2 = 16,7$ и $\rho^* \rho_2 = 3,5$ (равномерность частот в см^{-1}).

Если обозначить величину $q + k_0 x_0$ через ν_{CO}^0 то становится очевидным, что уравнения (16,12) и (16,13) представляют собою частный случай второго решения (16,12) для перекрещивающихся корреляций с $m = 2$ (см. гл. 22).

XVII. КОРРЕЛЯЦИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛУВОЛНЫ

Зуман¹⁵⁸⁻¹⁶¹ показал недавно на примере многих рядов органических соединений типа $\text{X}-\text{Y}$ (где X — заместитель, Y — электроактивная группа) что в случае гетерогенных электродных реакций закономерности зависимости реакционной способности от строения те же, что и в случае гомогенных реакций. Мерой реакционной способности в данном случае является потенциал полуволны $E_{1/2}$ полярографического восстановления или окисления. Для обратимых электродных процессов $E_{1/2}$ является мерой свободной энергии реакции, для необратимых — свободной энергии активации.

Общая форма зависимости величины $\Delta E_{1/2} = E_{1/2} - E_0$, (где E_0 относится к стандартному заместителю) от строения записывается, согласно Зумману, следующим образом¹⁶⁰:

$$\Delta E_{1/2} = P + M + S \quad (17,1)$$

Выражение (17,1) — частный случай соотношения (3,1), где M — влияние различных видов сопряжения. Величина P может быть представлена в виде обычной зависимости $\rho\sigma$, $\rho_f\sigma_f$ или $\rho^*\sigma^*$ по Хаммету или Тафту. Это относится и к гетероциклическим соединениям^{159, 161}.

В случае p -замещенных производных бензола величина M может быть приближенно учтена путем использования констант заместителей σ^+ или σ^- .

Зависимость величины S от строения дается уравнением $S = SE_s$, где E_s — стерические постоянные Тафта (см. гл. 6). Найдено¹⁶⁰, что для m в случае

и *p*-замещенных производных бензола существует линейная зависимость между величинами E_0 для незамещенных производных бензола и соответствующей величиной ρ , что позволяет оценить значения $E_{1/2}$ для замещенных производных, пользуясь только значением E_0 .

Упомянутые закономерности, кроме большого принципиального значения, могут служить базой для разработки наименее трудоемких и в то же время надежных методов определения новых величин констант заместителей.

Следует еще отметить, что для NH_2 и NH_3^+ пришлось ввести новые, «полярографические» значения постоянных σ Хаммета¹⁶⁰.

XVIII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА Л. С. Э. В СЛУЧАЕ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

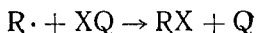
К радикальным реакциям может быть применен частный случай правила л. с. э., известный под названием правила Поляны — Эванса¹⁶², устанавливающий линейную зависимость энергии активации от теплового эффекта в какой-либо реакционной серии типа:



Более подробно проблемы применения этого правила рассмотрены Семеновым¹⁶³.

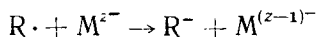
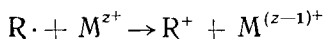
Некоторые аспекты приложения правила л. с. э. к реакциям с участием свободных радикалов исследованы Банфордом, Дженкисом и Джонсоном¹⁶⁴. Указанные авторы подразделяют все радикальные реакции на следующие три типа:

1. Реакции передачи атома (группы) одновременно с передачей электрона:



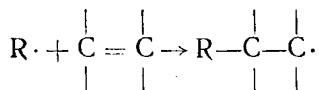
где R — свободный радикал, X — атом водорода, галогена и т. д.

2. Реакции передачи только электрона (окислительно-восстановительные):



где M_z — какие-либо ионы (металла или другие).

3. Присоединение радикала к двойной связи:



В реакциях класса I, если XQ — углеводород, происходит только неполярное взаимодействие, в связи с чем необходимо учитывать лишь неполярную реакционную способность радикала R· и реагента XQ, в том числе и неполярное сопряжение в R· и в Q. Во всех остальных случаях необходимо учитывать также и полярную составляющую (индукционный эффект и полярное сопряжение).

Неполярная реакционная способность свободных радикалов характеризуется константой скорости $k_{3,T}$ реакции между последними и толуолом при 60° (стандартная реакционная серия). Константа скорости $k_{3,HC}$ реакции данного радикала с любым другим углеводородом может быть получена простым приложением принципа л. с. э. к суммарной величине $\Delta\Delta F$:

$$\lg k_{3,HC} = \lg \gamma + b \lg k_{3,T} \quad (18,1)$$

Поскольку всегда $b = 1$, то уравнение (18,1) упрощается:

$$\lg k_{3,HC}/k_{3,T} = \lg \gamma \text{ или } k_{3,HC} = \gamma k_{3,T} \quad (18,2)$$

Соотношения (18,1) и (18,2) могут быть рассмотрены как частный случай корреляционного уравнения для схемы с переменным реакционным центром. Каждый свободный радикал характеризуется величиной $k_{3,T}$, каждый углеводород — величиной $\lg \gamma$, которая является мерой его неполярной реакционной способности. Точность корреляции в большинстве случаев не выходит за пределы $\pm 20\%$, максимальные отклонения приводят к ошибке не более, чем в три раза, пределы изменения величины $k_{3,HC}$ достигают при этом более 6 порядков.

Когда нужно учитывать также полярную составляющую в величине $\Delta\Delta F$ (индукционный эффект и полярное сопряжение), величина константы скорости k_S в случае реакции классов 1 и 3 дается соотношением:

$$\lg k_3 = \lg k_{3,T}^{\text{н}} + \alpha \sigma_p + \beta \quad (18,3)$$

где α и β — постоянные, характеризующие реагент, атакуемый свободным радикалом, σ_p — пара-постоянная Хаммета для заместителя в свободном радикале. Уравнение (18,1) является частным случаем (18,3), когда $\alpha = 0$. Следовательно, $\beta = \lg \gamma$. Величины $\lg k_{3,T}$ рассматриваются, как мера энергии диссоциации по связи $R-X$, величина β — как мера энергии диссоциации по связи $Q-X$.

Уравнение (18,3) Банфорда свидетельствует, что принцип независимости и аддитивности отдельных составляющих в $\Delta\Delta F$ и правило л. с. э. сохраняют свою силу также и в радикальных реакциях.

Следует отметить, еще уравнение Леви и Шварца¹⁶⁵: $\lg k_{ij} = n \lg k_{0j}$ где i и j — индексы свободного радикала и углеводорода соответственно (подробно см.¹⁶⁶).

ХИХ. КОРРЕЛЯЦИЯ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

С точки зрения понимания физического смысла различных полярных констант заместителей важное принципиальное значение имеет корреляция при помощи этих величин дипольных моментов. Тафту¹⁰ удалось осуществить корреляцию дипольных моментов соединений типа $R-Y$, где R — углеводородный радикал или водород, уравнением $\mu - \mu_0 = \rho^* \Sigma \sigma^*$. Были также сделаны не совсем удачные попытки корреляции дипольных моментов ароматических соединений σ -параметрами Хаммета^{167, 168}. Как показал Экснер¹¹⁵, простая корреляция дипольных моментов с величинами σ неоправдана, поскольку последние учитывают только изменения заряда (электронной плотности) на атоме или группе Y , в то время как дипольный момент существенно зависит также и от удаленности разноименных зарядов друг от друга. Учитывая расстояние d между зарядами, Экснер¹¹⁵ показал возможность удовлетворительной линейной корреляции между величинами μ/d и константами σ^* Тафта для заместителей X в ряду $X-Cl$, где X не должен обладать заметным внутренним дипольным моментом. То же самое показано им для величин μ/d и соответствующих σ_i в рядах $X-CH_3$ и $X-C_6H_5$.

В случае различных ароматических соединений типа $X-C_6H_5$, где X — любой заместитель, составляющая μ_c в дипольном моменте, обусловленная полярным сопряжением, связана с константами заместителей соотношением:

$$\mu_c/d_c = \rho \sigma_c^{+, -} \quad (19,1)$$

Символ $\sigma_c^{+, -}$ означает, что в случае $+C$ -заместителей нужно пользоваться величинами σ_c^+ в случае $-C$ — заместителей — величинами σ_c^- . Величины μ_c равны разности $\mu_c = \mu_{Ar} - \mu_{Alk}$, где μ_{Ar} — дипольные момен-

ты соединений $X - C_6H_5$, μ_{Alk} — дипольные моменты соединений $X - CH_3$.

Экснером предложена следующая общая формула, описывающая зависимость дипольных моментов от полярных констант заместителей:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \rho_I \vec{d}_I \vec{\sigma}_I + \rho_c \vec{d}_c \vec{\sigma}_c^{+-} \quad (19,2)$$

где d_I — расстояние между зарядами, обусловленными индукционным эффектом (обычно длина связи $X - Y$) и d_c — расстояние между зарядами, обусловленными полярным сопряжением.

Поскольку дипольные моменты молекул являются функцией только распределения зарядов в молекулах, то приведенные в этой главе уравнения Экснера указывают на то, что величина σ^* , σ_I , σ_c^+ и σ_c^- количественно определяют способность соответствующих заместителей к приобретению отрицательного или положительного заряда. Эти параметры, следовательно, действительно имеют тот физический смысл, который им приписывается.

XX. НЕКОТОРЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЗАВИСИМОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОТ РАСТВОРИТЕЛЯ

В предыдущих главах рассматривались вопросы зависимости реакционной способности органических соединений от их строения. Не меньшее значение имеет проблема зависимости реакционной способности от среды, в которой совершается реакция, на что указывал еще Меншуткин^{169, 170}.

Зависимость скоростей и равновесий от природы растворителя будет рассмотрена ниже только для таких реакций, механизм которых не зависит от растворителя. При такой постановке вопроса вся проблема сводится к отысканию зависимости коэффициентов активностей активированного комплекса (или продуктов реакции) и исходных соединений от свойств растворителя. Напомним, что достаточно знать лишь соответствующие отношения коэффициентов активностей¹².

Влияние растворителя на коэффициент активности растворенного вещества может иметь двоякую природу. С одной стороны, растворенные частицы взаимодействуют с электростатическим полем окружающих молекул растворителя, без преимущественного взаимодействия с какими-либо из последних (поле, разумеется, создается главным образом ближайшими молекулами растворителя, однако имеется в виду не это). Такое взаимодействие называется неспецифическим эффектом сольватации. Следует различать полярную и неполярную неспецифическую сольватацию. Первая имеет чисто электростатическую природу и осуществляется за счет взаимодействия электрических зарядов, которые имеются у полярных молекул растворителя и растворенного вещества (взаимодействие диполь — диполь или ион — диполь). Второе основывается на взаимодействии дисперсионных сил между неполярными компонентами раствора.

Кроме неспецифического может быть и специфическое взаимодействие между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества: образование водородных связей, комплексообразование, односторонние флуктуации концентрации компонентов смешанного растворителя около частиц растворенного вещества и т. д.

Ниже будет освещена проблема количественного учета неспецифического полярного взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. В этом отношении основные результаты получены для реакций нуклеофильного замещения типа S_N1 , базируясь на работах Ингольда, Хьюза и их сотрудников^{171—175} по исследованию механизма указанного класса реакций.

Постулат активностей Грюнвальда — Уинштейна^{150, 151, 176—178}. Указанные авторы нашли, что к реакциям сольволиза, протекающим по механиз-

му S_N1 , в различных растворителях может быть приложено правило л. с. э. в следующем виде:

$$\lg k_{ij}/k_{i0} = m_i \lg k_{oj}/k_{o0} \quad (20,1)$$

где k_{ij} — константа скорости сольволиза i -го вещества в j -ом растворителе, индексы 0 обозначают стандартное вещество (третичный хлористый бутил) и стандартный растворитель (80% по объему этанол), m_i — константа, зависящая только от природы i -го вещества. Величина $\lg k_{oj}/k_{o0}$ для третичного хлористого бутила обозначается через $-Y_j$. Имея в виду, что $k_{ij}/k_{i0} = \gamma_{ij}/\gamma_{+ij}$, где γ_{ij} и γ_{+ij} — коэффициенты активностей i -го реагента и соответствующего активированного комплекса в j -ом растворителе, если за стандартное состояние избран раствор в 80% этаноле, уравнение Грюнвальда — Уинштейна получает следующую форму:

$$\lg k_{ij}/k_{i0} = \lg \gamma_{ij}/\gamma_{+ij} = m_i Y_j \quad (20,2)$$

Это соотношение является записью так называемого постулата активностей, поскольку оно устанавливает форму зависимости отношения коэффициентов активностей от природы растворителя. Последний характеризуется параметром Y , именуемым „ионизирующей силой“ растворителя. Реагирующее вещество характеризуется параметром m .

Из условий стандартизации ясно, что в 80% этаноле $Y \equiv 0$ и для третичного хлористого бутила $m = 1$. Значение Y для какого-либо одного растворителя, кроме стандартного, может быть избрано произвольно.

Соотношение (20,2) удовлетворительно выполняется для ряда галоидных алкилов. Наблюдающиеся в некоторых случаях отклонения, особенно для фтористых алкилов и производных, содержащих фенильные группы, были объяснены образованием водородных связей с молекулами растворителя и эффектом „возврата ионных пар“¹⁷⁸. Вследствие указанного эффекта истинная скорость ионизации по механизму S_N1 , которая может быть найдена по формуле (20,2), больше измеряемой „титрационной“ скорости реакции.

Выбор $(CH_3)_3CCl$ в качестве основы для шкалы Y — значений Уинштейна и Грюнвальда связывают с представлением об истинной мономолекулярности сольволиза этого соединения. В этом случае „титрационная“ скорость совпадает со скоростью ионизации¹⁷².

Между величинами Y и диэлектрическими проницаемостями соответствующих растворителей не существует никакой определенной зависимости¹⁴⁶.

Следует отметить работы Козоуэра^{179–181}, показавшего, что величины $Z = h\nu_{\max}$, где ν_{\max} — частота поглощения для раствора какого-либо очень полярного соединения (например, окиси пиридина), находятся в линейной зависимости от значений Y для соответствующих растворителей.

Постулат активностей использован также в целях получения количественных зависимостей констант диссоциации кислот от природы растворителя^{182–184}. Введены „функции активности“ Y_0 и Y_- . Для кислот типа карбоновых (заряд сопряженного основания $Z = -1$)

$$pK_{AH}^S - pK_{AH}^0 = \lg f_H^S + m_{A-} - Y_- \quad (20,3)$$

Для кислот типа замещенных аммониевых ионов (заряд сопряженного основания $Z = 0$)

$$pK_{BH^+}^S - pK_{BH^+}^0 = \lg f_H^S + m_B Y_0 \quad (20,4)$$

Индексы S и 0 относятся к данному и стандартному растворителям соответственно, f_H^S — вырожденный коэффициент активности протона в данном растворителе, m_{A-} и m_B — постоянные, характеризующие данные кислоты,

Y_- и Y_0 — постоянные, характеризующие данный растворитель. Следует подчеркнуть, что

$$\lg \gamma_{A-}/\gamma_{AH} = m_A Y_- \text{ и } \lg \gamma_B/\gamma_{BH^+} = m_B Y_0 \quad (20,5)$$

В средах, для которых применима функция кислотности Хаммета, обе функции активности равны нулю:

$$Y_- = Y_0 = 0 \quad (20,6)$$

поскольку, за стандартный растворитель избрана вода, для него принимает* ся условие (20,6).

Показано, что величины m_A для m - и p -замещенных бензойных кислот, и m_B — для m - и p -замещенных анилинов находятся в линейной зависимости от σ Хамметта^{182,183}. Исходя из этого получены следующие зависимости ρ Хаммета от величин Y_0 и Y_- :

$$\rho = \rho_0 + \beta_0 Y_0; \quad \rho = \rho_0 + \beta Y_- \quad (20,7)$$

где ρ_0 — значение ρ в стандартном растворителе (вода), β_0 и β — постоянные, имющие для замещенных бензойных кислот и замещенных анилинов весьма близкие абсолютные значения (+0,628 и —0,57 соответственно).

Широкая приложимость несколько модифицированного уравнения Грюнвальда — Уйнштейна показана Браунштейном¹⁸⁵. Приводимое им уравнение имеет вид:

$$\lg k_{ij}/k_{i0} \text{ (или } \nu_{ij} - \nu_{i0}) = S_j R_i \quad (20,8)$$

где k — константы скорости или равновесия, ν — частоты поглощения в ультрафиолете или инфракрасной области, i и j — индексы соединения и растворителя соответственно. В качестве стандартного растворителя избран абс. этанол ($R \equiv 0$), стандартным соединением является йодистый 1-метил-4-карбометоксипиридиний (поглощение в ультрафиолете, $S \equiv 1$).

Уравнение Свена. По мнению Свена и его сотрудников, нельзя провести определенную границу между механизмами S_N1 и S_N2 ^{186—190}. В связи с этим уравнение (20,2) рассматривается ими, как частный случай. Указано, что для различного типа реагентов пришлось бы ввести для одних и тех же растворителей несколько шкал величин Y ^{152,191}. В связи с этим предлагается более общее уравнение^{152,192} с четырьмя параметрами:

$$\lg k/k_0 = Sn + S'e \quad (20,9)$$

или

$$\lg k/k_0 = c_1 d_1 + c_2 d_2$$

где k — константа скорости реакции в присутствии данных нуклеофильного (N) и электрофильного (E) реагентов, k_0 — константа скорости в присутствии стандартных нуклеофильного (N_0) и электрофильного (E_0) реагентов, n и e (d_1 и d_2) — постоянные, характеризующие нуклеофильность N и электрофильность E соответственно, S и S' (или c_1 и c_2) — постоянные, характеризующие, согласно трактовке авторов, «чувствительность» реагента к воздействию нуклеофильного и электрофильного реагентов соответственно. В случае, если Sn — постоянная, то

$$\lg k/k_0 = S'e \quad (20,10)$$

и, принимая, что $S' = m$ и $e = Y$, (20,9) сводится к (20,2). Если $S'e$ — постоянная (например, в качестве электрофильного реагента выступает вода, находящаяся в избытке), то (20,9) сводится к (16,2).

Свен и Дитмер¹⁹³ предложили специальное уравнение с двумя параметрами для скоростей реакции сольволиза органических хлоридов или бромидов:

$$\lg k_{ij}/k_{i0} - \lg k_{0j}/k_{00} = a_i b_j \quad (20,11)$$

где индекс i относится к реагенту, индекс j — к растворителю, индексы 0 обозначают стандартный реагент (бромистый метил) и стандартный растворитель (80% этанол).

Представления Свена о механизме реакции типа S_N , в том числе о три-молекулярности реакций, ранее отнесенных к классу S_N , подвергнуты критическому анализу со стороны Хьюза и Ингольда с сотрудниками^{194,195} и Уинштейна, Файнберга и Грюнвальда¹⁷⁸. Указанными авторами были вскрыты ошибки в приведенных Свенем экспериментальных данных и их обработке, и на основании дополнительного экспериментального материала показана неправильность некоторых положений, выдвинутых им. В связи с этим соотношение (20,9) является, по-видимому, чисто эмпирической формулой, параметрам в правой части которой не может быть приписан какой-либо конкретный физический смысл.

Проблема взаимной связи между полярностью раствора и его диэлектрической проницаемостью рассматривается более подробно Рудаковым¹⁹⁶. Им показано, что диэлектрическая проницаемость D не является универсальной мерой полярности растворителя. В качестве таковой предлагается другая эмпирически определяемая величина D_0 , которая равна D только в случае спиртов и воды.

Далее следует отметить корреляционные уравнения, полученные путем применения в целях вычисления коэффициентов активностей теории регулярных растворов¹⁹⁷.

*Уравнение Мак-Гоуена*¹⁹⁸:

$$\lg f_2/f_1 = \lg c_2/c_1 = k_m P \quad (20,12)$$

где f_2 и f_1 — коэффициенты активности растворенного вещества в несмешивающихся растворителях 2 и 1 соответственно, отношение концентрации c_2/c_1 равно коэффициенту распределения растворенного вещества между указанными растворителями, k_m — константа, характеризующая данную пару растворителей, P — паравол растворенного вещества, принятый за меру объема молекулы последнего. Уравнение (20,12) учитывает неспецифическое неполярное (дисперсионное) взаимодействие между растворителем и растворенным веществом.

Дено и Беркгеймер¹⁹⁹ осуществили проверку уравнения (20,12) на примере ряда соединений. В качестве c_1 подставлялась концентрация, выраженная в молях на литр данного чистого вещества в «самом себе», c_2 обозначает концентрацию насыщенного раствора этого вещества в воде. Уравнение (20,12) оказалось применимым для жидких ароматических и алифатических, твердых ароматических и газообразных алифатических углеводородов, а также галоидопроизводных алифатических и ароматических углеводородов. Для всех этих соединений и воды в качестве второго компонента k_m при 25° имело значение $\sim 0,0130$.

При наличии какого-либо специфического взаимодействия между растворенным веществом и водой (водородная связь, например), в правую часть (20,12) добавляется слагаемое, равное $E_A = E_H/2,3RT$, где E_H — энергия специфического взаимодействия.

$$\lg c_2/c_1 = k_m P + E_A \quad (20,13)$$

Указанное значение k_m при этом сохраняется. Кроме того, оказывается, что в пределах соединений с одинаковой функциональной группой E_A имеет приблизительно постоянное значение.

Уравнение (20,13) приложимо к простым и сложным эфирам, альдегидам и кетонам (за исключением низших), нитрилам и нитросоединениям¹⁹⁹. Для всех этих классов соединений, по-видимому, уже нельзя пренебречь неспецифическим полярным взаимодействием; в связи с этим факт применимости уравнения (20,13) с неизменным значением k_m не совсем понятен. Возможно, что слагаемое E_A учитывает приближенно также и энергию полярного взаимодействия.

Уравнение Рудакова^{200, 201}. Указанным автором приведены новые доказательства, что сольволиз третичного хлористого бутилена является истинно-мономолекулярной реакцией и что ее механизм не подвержен существенным изменениям при переходе от такого полярного растворителя, как вода, к реакции в газовой фазе. В связи с этим влияние растворителей на скорость этой реакции (изменение скорости при переходе от воды к газовой фазе достигает $19,5 \pm 2$ порядка) может быть рассмотрено как результат неспецифического полярного взаимодействия реагента и активированного комплекса с растворителем.

Исходя из теории регулярных растворов, коэффициент активности растворенного вещества, например $(CH_3)_3CCl$ может быть выражен следующим образом^{199, 200}:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1^{2/3} (\Pi_1 - \Pi_c)^2 \quad (20,14)$$

$$\Pi_1 = E_1^{1/2} V_1^{-1/3}; \quad \Pi_c = E_c^{1/2} V_c^{-1/3}$$

где V_1 — молярный объем растворенного вещества в чистом состоянии, E_1 — молярная энергия чистого растворителя, V_c и E_c — аналогичные величины для растворенного вещества.

Величины Π_1 и Π_c названы факторами полярности.

Для активированного комплекса принимается выражение, аналогичное (20,14):

$$RT \ln \gamma_{\#} = V_{\#}^{2/3} (\Pi_{\#} - \Pi_c)^2 \quad (20,15)$$

Формулы (20,14) и (20,15) дают значения γ_1 и $\gamma_{\#}$, отнесенные к соответствующим чистым жидкостям*, как к стандартным состояниям. Если выбрать в качестве стандартного состояния раствор в каком-либо растворителе, то коэффициенты активностей по отношению к этому новому стандарту получают следующие выражения:

$$2,3RT \lg \gamma_1^0 = V_1^{2/3} [2\Pi_1(\Pi_0 - \Pi_c) + \Pi_c^2 - \Pi_0^2] \quad (20,16)$$

и

$$2,3RT \lg \gamma_{\#}^0 = V_{\#}^{2/3} [2\Pi_{\#}(\Pi_0 - \Pi_c) + \Pi_c^2 - \Pi_0^2] \quad (20,17)$$

где Π_0 — фактор полярности стандартного растворителя.

Константа скорости k_c в произвольном растворителе связана в случае мономолекулярной реакции с константой скорости k_0 в стандартном растворителе соотношением¹²:

$$k_c/k_0 = \gamma_1^0/\gamma_{\#}^0 \quad (20,18)$$

Подставляя γ_1^0 и $\gamma_{\#}^0$ из (20,16) и (20,17) в (20,18) и принимая, что $V_1 = V_{\#}$ (в случае трет. хлористого бутила такое равенство приблизительно

* $\gamma_{\#} = 1$ в гипотетической жидкости, состоящей только из активированных комплексов

соблюдается²⁰⁰) имеем:

$$\lg k_e/k_0 = V_1^{2/3}/2,3RT (\Pi_{\neq} - \Pi_1)(\Pi_c - \Pi_0) \quad (20,19)$$

Уравнение (20,19) представляет, в сущности не что иное, как уравнение (20,2) Грюнвальда — Уинштейна, выведенное теоретическим путем: Y_e дается выражением (20,19)

и $m_i = V_i^{2/3} (\Pi_{\neq i} - \Pi_i) V^{2/3} / (\Pi_{\neq} - \Pi_1)$ если индекс 1 относится к третичному хлористому бутилу и 0 — к 80% этанолу.

Если за стандартную среду принять газовую фазу, то величина Π_0 обращается в нуль. Из этого следует, что фактор полярности Π_c есть абсолютная естественная мера интенсивности полярного взаимодействия в чистой жидкости.

Пользуясь экспериментальным значением констант скоростей сольволиза трет.-хлористого бутила, Рудаков рассчитал величины Π_c для различных чистых жидкостей, а также значения Π_1 и Π для трет.-хлористого бутила^{200, 201}.

Величины Π_c для воды и спиртов с общей формулой $X-OH$ находятся в очень хорошей линейной зависимости от величин σ^* Тафта для заместителей X (см. рис. 7):

$$\Pi_c = 0,740 + 0,480 \sigma^* \quad (20,20)$$

Это, с одной стороны, подтверждает физический смысл величин Π_c , как меры способности вещества к неспецифическому полярному взаимодействию. С другой стороны, это дает основание надеяться, что зависимость величин Π_c от строения соответствующих соединений может быть рассмотрена исходя из тех принципов, которые нашли себе приложение в области зависимости реакционной способности от строения, что имеет большое практическое значение.

Универсальная шкала действия растворителей на электронные спектры органических соединений приведена Жмыревой, Зелинским, Колобовым и Красницкой²³.

XXI. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ КАК ЕДИНСТВЕННАЯ УНИВЕРСАЛЬНАЯ МЕРА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

В предыдущих главах почти во всех случаях в качестве меры реакционной способности рассматривалась свободная энергия ΔF активации или реакции. Известно, что ΔF является сложной величиной и зависит от энтальпии ΔH и энтропии ΔS активации или реакции: $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$. С другой стороны, величина ΔF может рассматриваться как сумма слагаемых, относящихся к изменениям потенциальной (ΔE_p) и кинетической энергий ($R \ln \Pi Q$) в ходе активации или реакции.

В принципе величины ΔH и ΔS имеют разную природу и должны по-разному зависеть от строения реагирующих веществ.

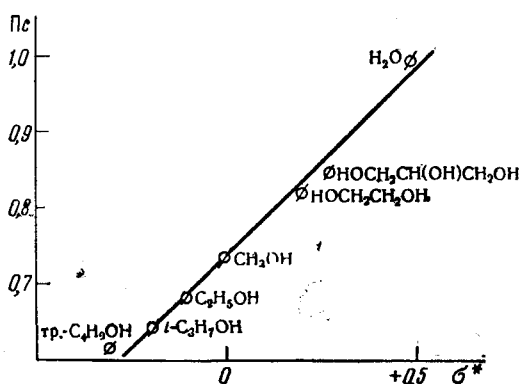


Рис. 7. Линейная зависимость между факторами полярности Π_c Рудакова для спиртов $X-OH$ и величинами σ^* Тафта для заместителей X .

Еще Хаммет⁴ указывал, что влияние индукционного эффекта и различных видов сопряжения должно сказываться на реакционной способности, вызывая соответствующие изменения в энергетическом факторе (энергия активации или теплового эффекта реакции). Однако экспериментальные данные это опровергали^{4*}. Указывая на это обстоятельство, Хаммет пытался найти выход, ссылаясь на часто соблюдающееся эмпирическое правило о линейной зависимости между ΔH и ΔS ^{4, 202–204}. В последнее время приведено также и теоретическое обоснование указанного правила для конденсированных систем²⁰⁵. Тафт¹⁰ высказывает предположение, что это правило широко применимо и в алифатическом ряду.

Однако сейчас имеются данные, говорящие о том, что во многих случаях изменения в реакционной способности вызваны главным образом изменениями в энтропийном факторе, причем отсутствует линейная зависимость между ΔS и ΔH ^{37, 206, 207}. При этом корреляционные уравнения Тафта и Хаммета остаются применимыми.

Ингольд⁷, а также Тафт¹⁰ считают, что электронные эффекты влияют на величину $\Delta\Delta E_p$, измерить которую в большинстве случаев нельзя. При этом Тафт приходит к выводу, что $\Delta\Delta F$ является лучшей мерой $\Delta\Delta E_p$, чем $\Delta\Delta H$.

На то, что энергия активации по Аррениусу зачастую не имеет определенного физического смысла, указывали еще в 1939 г. Селиванова и Сыркин²⁰⁸.

Обращаясь к накопленному в настоящее время фактическому материалу, напрашивается вывод, что рассмотренные выше корреляционные уравнения применимы именно к величинам свободных энергий, что и постулируется принципом л. с. э., независимо от того, как изменяются по отдельности ΔH и ΔS и какая зависимость существует между этими величинами. Опираясь на величины ΔH и ΔS по отдельности невозможно прийти к количественным соотношениям с такой широкой областью приложения, как это имеет место в случае правила л. с. э.

Исходя из вышесказанного может быть сделан вывод о том, что единственной универсальной мерой реакционной способности, которая могла бы служить основой для количественной теории в органической химии, в настоящее время является величина ΔF (на практике — $\lg k$). Это положение, конечно, не означает, что определения энергии активации или энтальпии реакции и энтропии активации или реакции не имеют важного значения. Подчеркивается лишь, что пока невозможно основывать количественную теорию на независимых (или даже взаимозависимых) корреляционных схемах, охватывающих либо только энергетические, либо только энтропийные составляющие. Как вывод из этого, следует также иметь в виду, что электронные «эффекты» столь же «энтропийные», сколь и «энергетические».

Указанные положения могут быть, по-видимому, распространены и на теорию зависимости реакционной способности от растворителя²⁰⁹.

XXII. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Все основные корреляционные уравнения, рассмотренные выше, могут быть представлены в виде:

$$\Lambda_{ij} = A_{0j} + \sum_k \alpha_{jk} \beta_{ik} \quad (22,1)$$

где $A_{ij} = \lg k_{ij}$ или какой-либо физический параметр для данного соеди-

* Распространенное мнение о том, что применимость уравнения Хаммета объясняется постоянством энтропийного фактора, основано на недоразумении.

нения, A_{0j} — то же для стандартного соединения в данной серии, β_{ik} — параметры, характеризующие i -е соединение (константы заместителей), j — индекс реакционной серии и k — индекс фактора, влияющего на реакционную способность (индукционный эффект и т. д.).

Уравнение типа (22,1) может быть всегда представлено в виде:

$$\sum_k A_{ijk} = \sum_k A_{0jk} + \alpha_{jk} \beta_{ik} \quad (22,2)$$

Вместо (22,2) можно написать ряд независимых уравнений:

$$A_{ijk} = A_{0jk} + \alpha_{jk} \beta_{ik} \quad (22,3)$$

В связи с этим исследование свойств уравнения (22,1) может быть сведено к исследованию свойств (22,3). Последнее по своей форме подобно уравнениям (5,1) Тафта или (9,1) Хаммета. В связи с этим ниже будет рассматриваться только уравнение типа соотношения Хаммета:

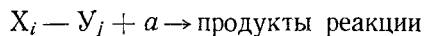
$$\lg k_{ij} / k_{0j} = \rho_j \sigma_i \quad (22,4)$$

В этой главе свойства уравнения типа (22,4) будут рассмотрены с точки зрения оценки практических возможностей достижения цели охвата достаточно большого количества органических реакций корреляционными уравнениями, рассмотрению которых были посвящены предыдущие главы.

Основная проблема, которая здесь возникает, это практическая неограниченность количества возможных органических реакций. Неограниченно, следовательно, и число констант скоростей и равновесия, знание которых необходимо в целях количественной характеристики этих реакций.

В связи с этим главное свойство уравнения типа (22,4), которое нас здесь интересует, это экспериментальное установление некоторого числа N_0 параметров для некоторых соединений данного ряда (константы скорости и т. д.) открывает возможность к вычислению большего числа N аналогичных параметров для других соединений данного ряда, если известны соответствующие значения σ . Чем больше отношение N/N_0 , тем больше практическая эффективность корреляции. Величина $N/N_0 = \phi$ может быть названа коэффициентом эффективности корреляции. Ясно, что если N очень большое число, то и ϕ должно быть достаточно большим, чтобы задача экспериментального определения N_0 параметров не выходила бы за рамки реальных возможностей.

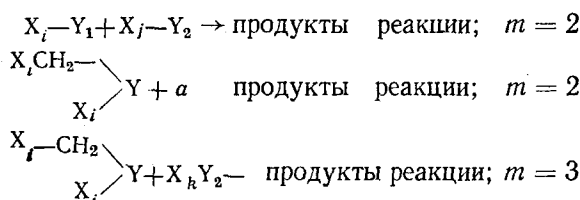
Положение в этом отношении будет различным, если рассматривать реакционные серии различного типа. Тип реакционной серии характеризуется в данном случае числом m независимых заместителей X_i , строение которых может быть изменено без выхода за рамки данной реакционной серии. В этом смысле простейшим случаем являются реакционные серии, для которых $m=1$, типа:



Сюда относятся все мономолекулярные реакции (a отсутствует) и такие бимолекулярные процессы, в которых строение одного из реагентов остается неизменным (например, $a = \text{Cl}^-$ и т. д.). В этом случае число коррелируемых величин ($\lg k_{ij}$) равно числу n заместителей с известными константами σ_i , которые являются универсальными параметрами и пока не будут учитываться при оценки величины ϕ . Следовательно, $N = n$, $N_0 = 2$ (ρ и $\lg k_{0j}$) и $\phi = n/2$. Для корреляции необходимо знание двух специфических параметров для каждой реакционной серии и n универсальных параметров; n должно быть достаточно большим числом, чтобы были исчерпаны все заместители, относительно часто встречающиеся на практике.

Более сложна проблема перекрещивающихся корреляций, исследованная Миллером²¹⁰. Автор решает в общем виде проблему наложения друг на друга нескольких корреляционных уравнений посредством графического анализа. Ниже по существу будут приведены полученные им конечные формулы, однако решения будут получены аналитическим путем, что позволит легче разобраться в физическом смысле входящих в эти формулы параметров.

В случае таких реакционных серий $m > 1$, например



и т. д.

Если $m = 2$, то мы имеем:

$$\lg k_{ij} / k_{0j} = \rho_{(-j)} \sigma_i \quad (22,5)$$

$$\lg k_{ij} / k_{j0} = \rho_{(i-)} \sigma_i \quad (22,6)$$

Уравнения (22,5) и (22,6) охватывают всю совокупность всевозможных k_{ij} , если известны все k_{0j} и $\rho_{(-j)}$; $j = 0, 1, \dots, n$; или все k_{i0} и $\rho_{(i-)}$, $i = 0, 1, \dots, n$. Другими словами, сложная реакционная серия может быть разбита на n простых реакционных серий. На первый взгляд кажется, что для корреляции нужно знать $2n$ специфических и n универсальных параметров, причем ϕ сохранит такое же значение, как и в случае простой реакционной серии, когда $m = 1$. Однако на самом деле величина ϕ значительно больше вследствие перекрещивания двух уравнений (22,5) и (22,6). Комбинируя последние в разной последовательности, получим:

$$\lg k_{ij} / k_{00} = \rho_{(-j)} \sigma_i + \rho_{(0-)} \sigma_j = \rho_{(-0)} \sigma_i + \rho_{(i-)} \sigma_j \quad (22,7)$$

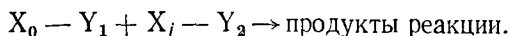
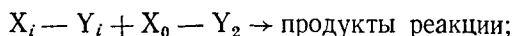
Это уравнение имеет два решения. Первое из них следующее:

$$\rho_{(-j)} = \rho_{(-0)} \quad \text{и} \quad \rho_{(i-)} = \rho_{(0-)}$$

Следовательно:

$$\lg k_{ij} / k_{00} = \rho_{(-0)} \sigma_i + \rho_{(0-)} \sigma_j \quad (22,8)$$

где $\rho_{(-0)}$ и $\rho_{(0-)}$ — константы «чувствительности» для следующих простых реакционных серий:



Второе возможное решение может быть представлено в виде:

$$\frac{\rho_{(i-)} - \rho_{(0-)}}{\sigma_i} = \frac{\rho_{(-j)} - \rho_{(-0)}}{\sigma_j} \quad (22,9)$$

откуда получим, что

$$\rho_{(i-)} = (\rho_{(-k)} - \rho_{(-0)}) \sigma_i / \sigma_k + \rho_{(0-)} \quad (22,10)$$

и

$$\rho_{(-j)} = (\rho_{(h-)} - \rho_{(0-)}) \sigma_j / \sigma_h + \rho_{(-0)} \quad (22,11)$$

где k относится к какому-либо произвольно выбранному заместителю. Сохраняя k постоянным, можно вычислить все значения $\rho_{(i-)}$ или $\rho_{(-i)}$. Подставляя либо (22,10), либо (22,11) в (22,7), получим:

$$\lg k_{ij} / k_{00} = \rho_{(-0)} \sigma_i + \rho_{(0-)} \sigma_j + \frac{\rho_{(-k)} - \rho_{(-0)}}{\sigma_k} \sigma_i \sigma_j \quad (22,12)$$

или

$$\lg k_{ij} / k_{00} = \rho_{(-0)} \sigma_i + \rho_{(0-)} \sigma_j + \frac{\rho_{(h-)} - \rho_{(0-)}}{\sigma_h} \sigma_i \sigma_j$$

В случае, если принять первое решение, реакционная серия с $m=2$ коррелируется тремя специфическими параметрами ($\rho_{(-0)}$, $\rho_{(0-)}$ и $\lg k_0$) и $\varphi=n^2:3$. В случае второго решения добавляется еще один специфический параметр $\rho_{(h-1)}$ (или $\rho_{(-k)}$) и $\varphi=n^2:4$.

Физический смысл обоих решений заключается в следующем. Если при каком-либо значении k $\rho_{(-k)} \neq \rho_{(-0)}$ или $\rho_{(h-)} \neq \rho_{(0-)}$, то это неравенство с необходимостью распространяется на все остальные значения индекса k и нужно пользоваться формулой (22,12). Если в случае какого-либо одного значения k $\rho_{(-k)} = \rho_{(-0)}$ или $\rho_{(h-)} = \rho_{(0-)}$, то такое равенство справедливо и для всех других k . В таком случае (22,12) сводится к (22,8) и можно пользоваться первым решением.

В случае симметричного расположения X_i и X_j по отношению к реакционному центру, решение (22,8) сводится к правилам аддитивности, рассмотренным в главах 4 и 9. Жаффэ²¹¹ использовал (22,8) также и в случае двух заместителей в двух бензольных ядрах, несимметрично связанных с реакционным центром, и получил удовлетворительный результат. Первое решение оказалось также применимым в случае реакционной серии взаимодействия m - и p -замещенных дифенилдиазометанов с m - и p -замещенными бензойными кислотами²¹².

Проблема выбора между первым или вторым решением обсуждена Экснером⁸³. Им приведен конкретный пример, в случае которого необходимо пользоваться формулой типа (20,12) (см. гл. 17). Этим показано, что применимость первого решения не является универсальным правилом.

Случай, когда $m=3$, может быть рассмотрен аналогично предыдущему²¹⁰.

XXIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение материала, приведенного выше, свидетельствует, что правило л. с. э. и принцип независимости и аддитивности отдельных составляющих в величине ΔF могут быть использованы в целях количественного исследования зависимости реакционной способности органических соединений от их строения, а также от природы растворителя, для самых различных классов соединений и реакций. Здесь можно еще добавить, что уравнение Хаммета и Тафта (с учетом полярного и стерического составляющих) могут быть в некоторых случаях использованы только при наличии препаративных данных (процент выхода)²¹³.

Следовательно, мы имеем дело с достаточно общими, хотя, возможно, и приближенными закономерностями природы, которые могут рассматриваться в качестве основы для построения весьма универсальной количественной теории реакционной способности органических соединений. При этом существенно отметить, что в этой теории использован ряд известных качественных представлений о строении и реакционной способности последних. Благодаря этому, в большинстве случаев различным постоянным в корреляционных уравнениях может быть присвоен конкретный физический смысл. Поэтому правило л. с. э. и принцип аддитивности являются не только средством для практических расчетов, но также и весьма полезным орудием при исследовании проблем детального строения органических соединений и механизмов реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние теории химического строения в органической химии. Докл. комиссии ОХН АН СССР, Изд. АН СССР, М., 1954.
2. I. N. Brönsted, K. Pedersen, *Z'schr. phys. Chem.*, **108**, 185 (1924).
3. L. P. Hammett, *Chem. Revs.*, **17**, 125 (1935).
- ✓ 4. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1940.
5. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
6. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, М., 1950.
7. К. К. Ингольд, Механизм и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
8. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956.
9. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1959.
10. R. W. Taft, мл., глава XIII в книге «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, М., 1960.
11. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимизд, М., 1953.
12. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей, ИЛ, М., 1948.
13. J. G. Kirkwood, F. H. Westmeier, *J. Chem. Phys.*, **6**, 506 (1938).
14. G. E. K. Branch, M. Calvin, *The Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall, Inc. N. Y., 1941.
15. J. C. McGowan, *J. Appl. Chem.*, **10**, 312 (1960).
16. J. F. Hyde, P. L. Brown, A. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5854 (1960).
17. R. W. Taft, мл., там же, **74**, 3120 (1952).
18. C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1032.
19. R. W. Taft, мл., *J. Chem. Phys.*, **26**, 93 (1957).
20. M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **31**, 1608 (1959).
21. J. Hine, W. C. Bailey, Там же, **31**, 2075 (1959).
22. H. K. Hall мл., там же, **79**, 5441 (1957).
23. В. А. Жмырева, В. В. Зелинский, В. П. Коробков, Д. Н. Красникий, ДАН, **129**, 1089 (1959).
24. G. W. Stewenson, D. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5943 (1958).
25. L. J. Bellamy, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2463.
26. R. W. Taft мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4231 (1953).
27. R. W. Taft мл., D. J. Smith, Там же, **76**, 305 (1954).
28. M. M. Kreevoy, R. W. Taft мл., Там же, **77**, 5530 (1955).
29. M. M. Kreevoy, R. W. Taft мл., Там же, **79**, 4011 (1957).
30. M. M. Kreevoy, R. W. Taft мл., Там же, **79**, 4016 (1957).
31. R. W. Taft мл., Там же, **75**, 4538 (1953).
32. W. A. Pavelich, R. W. Taft мл., Там же, **79**, 4935 (1957).
33. A. S. Streitwieser мл., Там же, **78**, 4935 (1956).
34. E. Euranio, *Suomen Kem.*, **33**, № 2, В 41 (1960).
35. R. Zahradnik, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **24**, 3407 (1957).
36. J. Roček, *Tetrahedron Letters*, **5**, 1 (1959).
37. А. И. Тальвик, В. А. Пальм, ДАН, **129**, 1349 (1959).
38. P. Ballinger, F. A. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 795 (1960).
39. M. W. Thomson, *Spectrochim. Acta*, **82**, 4893 (1960).
40. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4144.
41. T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6489 (1958).
42. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ЖФХ, **33**, 2476 (1959).
43. S. S. Biechler, R. W. Taft мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4927 (1957).
44. R. W. Taft мл., Там же, **75**, 4534 (1953).
45. De la Mare, Fowden, Huges, Ingold, Machie, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3196.
46. M. M. Kreevoy, R. W. Taft мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3146 (1955).
47. R. W. Taft мл., J. C. Lewis, *Tetrahedron*, **5**, 210 (1959).

48. M. M. Kreevoy, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5121 (1957).
49. M. M. Kreevoy, Tetrahedron, **5**, 233 (1959).
50. H. H. Jaffe, J. L. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **79**, 391 (1957).
51. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, J. Wiley and Sons, Inc. N. Y., 1955.
52. R. W. Taft мл., D. J. Smith, J. Am. Chem. Soc., **76**, 305 (1954).
53. H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
54. J. D. Roberts, E. A. McElhill, J. Am. Chem. Soc., **72**, 628 (1950).
55. F. G. Bordwell, G. D. Cooper, Там же, **74**, 1058 (1952).
56. F. G. Bordwell, H. M. Anderson, Там же, **75**, 6019 (1953).
57. F. G. Bordwell, P. J. Bonton, Там же, **78**, 854 (1956).
58. Y. Okamoto, H. C. Brown, J. Org. Chem., **22**, 485 (1957).
59. H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1913 (1957).
60. N. C. Deno, W. L. Ewans, Там же, **79**, 5804 (1957).
61. H. C. Brown, Y. Okamoto, T. Inukai, Там же, **80**, 4964 (1958).
62. Y. Okamoto, T. Inukai, Там же, **80**, 4969 (1958).
63. Y. Okamoto, T. Inukai, H. C. Brown, Там же, **80**, 4972 (1958).
64. Y. Okamoto, H. C. Brown, Там же, **80**, 4976 (1958).
65. H. C. Brown, Y. Okamoto, Там же, **80**, 4979 (1958).
66. H. Van Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **78**, 815 (1959).
67. H. H. Jaffe, J. Org. Chem., **23**, 1790 (1958).
68. H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5843 (1954).
69. D. Roberts, R. A. Clement, J. J. Drysdale, Там же, **73**, 2181 (1951).
70. Si-Jung Yen, H. H. Jaffe, Там же, **81**, 3287 (1959).
71. З. Н. Парнес, В. И. Зданович, Д. Н. Курсанов, ДАН, **132**, 1322 (1960).
72. H. H. Jaffe, L. D. Freedman, G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2009 (1953).
73. H. H. Jaffe, Si-Jung-Yen, J. Org. Chem., **22**, 1281 (1957).
74. J. Hine, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1126 (1959).
75. H. L. Goering, T. Rubin, M. S. Newman, Там же, **76**, 787 (1954).
76. R. Fucks, A. Visbert, Там же, **81**, 2371 (1959).
77. A. W. Baker, A. T. Shulgin, Там же, **81**, 1523 (1959).
78. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Org. Chem., **21**, 1179 (1956).
79. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, Там же, **22**, 283 (1957).
80. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., **1957**, 2916.
81. S. J. Halt, A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., **1958**, 1217.
82. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, Там же, **1959**, 876.
83. O. Exner, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 1044 (1960).
84. H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4261 (1954).
85. M. Charton, H. Meislich, Там же, **80**, 5940 (1958).
86. J. Hine, W. C. Bailey мл., Там же, **81**, 2075 (1959).
87. H. H. Jaffe, Там же, **77**, 4441 (1955).
88. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., **20**, 1554 (1952).
89. M. Simonetta, G. Flavini, Gazz. Chim. ital., **84**, 566 (1954).
90. P. R. Falkner, D. Harrison, J. Chem. Soc., **1960**, 1171.
91. J. Eiji, O. Yoshio, Bull. Univ. Osaka Prefect., A **6**, 115 (1958).
92. H. H. Jaffe, R. W. Gardner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 319 (1958).
93. Si-Jung-Yen, H. H. Jaffe, Там же, **81**, 3279 (1959).
94. H. H. Jaffe, Там же, **77**, 4445 (1955).
95. Si-Jung-Yen, H. H. Jaffe, Там же, **81**, 3283 (1959).
96. D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
97. H. Kloosterziel, H. J. Backer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5806 (1952).
98. C. K. Hancock, R. F. Gilby мл., I. S. Westmoreland, Там же, **79**, 1917 (1957).
99. E. S. Lewis, M. D. Johnson, Там же, **81**, 2070 (1959).
100. M. Charton, H. Meislich, Там же, **80**, 5940 (1958).
101. H. Zollinger, C. Wittmer, Helv. Chim. Acta, **39**, 347 (1956).
102. R. A. Robinson, K. P. Amg, J. Chem. Soc., **1959**, 2314.
103. F. G. Bordwell, P. J. Bonton, J. Am. Chem. Soc., **79**, 717 (1957).
104. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., **1957**, 2839.
105. M. Charton, Can. J. Chem., **38**, 2493 (1950).
106. A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Org. Chem., **22**, 29 (1957).
107. J. D. Roberts, W. T. Moreland, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2167 (1953).
108. B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, **76**, 335 (1957).
109. B. M. Wepster, Там же, **76**, 357 (1957).
110. R. W. Taft мл., H. D. Evans, J. Chem. Phys., **27**, 1427 (1957).
111. R. W. Taft мл., J. Phys. Chem., **65**, No 1 (1961).
112. R. W. Taft мл., I. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2436 (1958).
113. R. W. Taft мл., S. Ehrenson, I. C. Lewis, R. E. Glick, Там же, **81**, 5352 (1959).
114. R. W. Taft мл., Там же, **79**, 1045 (1957).

115. О Ехнер, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 642 (1960).
116. Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 965 (1959).
117. Л. М. Ягупольский, В. П. Быстров, З. З. Утянская, ДАН, (в печати).
118. R. W. Taft мл., I. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5343 (1959).
119. R. W. Taft мл., Там же, **79**, 5075 (1957).
120. О Ехнер, M. Horak, J. Pliva, Chem. a. Ind., **1958**, 1174.
121. J. L. Roberts, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1635 (1959).
122. Y. Okamoto, H. C. Brown, J. Org. Chem., **22**, 485 (1957).
123. Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 971 (1959).
124. J. Hine, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4877 (1960).
125. R. W. Taft мл., Там же, **74**, 2729 (1952).
126. М. И. Кабачник, ДАН, **110**, 393 (1956).
127. М. И. Кабачник, Acta Chim. Acad. Sci. Hungariae, **18**, 407 (1959).
128. Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, Г. А. Мелентьева, М. И. Кабачник, ЖФХ, **29**, 2178 (1959).
129. E. Baciocchi, G. Illuminati, G. Marino, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2270 (1957).
130. E. Baciocchi, G. Illuminati, Gazz. Chim. Ital., **87**, 931 (1957).
131. F. W. Fitzpatrick, J. D. Gettler, J. Am. Chem. Soc., **78**, 530 (1956).
132. R. Zahradnik, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **24**, 3407 (1959).
133. R. Zahradnik, Там же, **24**, 3422 (1959).
134. P. Salomaa, Suomen Kem., **33**, N 2, B 11 (1960).
135. H. C. Brown, K. L. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6292 (1953).
136. K. L. Nelson, J. Org. Chem., **21**, 145 (1956).
137. C. W. McGary, Y. Okamoto, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3037 (1955).
138. H. C. Brown, C. R. Smoot, Там же, **78**, 6255 (1956).
139. L. M. Stock, H. C. Brown, Там же, **81**, 3323 (1959).
140. L. M. Stock, H. C. Brown, Там же, **81**, 5621 (1959).
141. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Госхимиздат, М.—Л., 1953.
142. N. Fuzon, M. L. Josien, E. M. Seifon, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2526 (1954).
143. R. D. Stolow, Там же, **81**, 5806 (1959).
144. G. A. Gufer, G. S. Hammond, Там же, **81**, 8686 (1959).
145. J. D. Roberts, R. A. Carboni, Там же, **77**, 5554 (1955).
146. G. G. Smith, G. O. Larson, Там же, **82**, 99 (1960).
147. S. Winstein, E. Grunwald, Там же, **70**, 827 (1948).
148. S. Winstein, C. R. Lindegren, H. Marshall, L. L. Ingraham, Там же, **75**, 141 (1953).
149. A. Streitwieser мл., Там же, **78**, 4935 (1956).
150. E. Grunwald, S. Winstein, Там же, **70**, 846 (1948).
151. E. Grunwald, S. Winstein, Там же, **73**, 2700 (1951).
152. C. G. Swain, C. B. Scott, Там же, **75**, 141 (1953).
153. J. O. Edwards, Там же, **76**, 1540 (1954).
154. J. O. Edwards, Там же, **78**, 1819 (1956).
155. W. P. Jencks, I. Carriuolo, Там же, **82**, 1778 (1960).
156. О Ехнер, M. Horak, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **24**, 968 (1959).
157. О Ехнер, M. Horak, Там же, **24**, 2992 (1953).
158. P. Zuman, Chem. Zvesti, **8**, 939.
159. P. Zuman, Advances in Polarography, Pergamon Press 1960, 812—828; Influence of substituents in Aliphatic and Heterocyclic Series.
160. P. Zuman, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 3225 (1960).
161. P. Zuman, Там же, **25**, 3265 (1960).
162. M. G. Evans, A. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **34**, 11 (1938).
163. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958.
164. C. H. Barnford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., **55**, 418 (1959).
165. M. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1949 (1955).
166. X. С. Багдасарян, ЖФХ, **34**, 1517 (1960).
167. C. N. R. Rao, W. H. Wohl, E. J. Williams, Can. J. Chem., **35**, 1575 (1957).
168. L. K. H. van Beek, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **76**, 729 (1957).
169. Н. Меншуткин, ЖРФХО, **19**, 642 (1887).
170. Н. Меншуткин, ЖРФХО, **22**, 393 (1890).
171. E. D. Hughes, J. Chem. Soc., **1935**, 255.
172. L. C. Bateman, E. D. Hughes, Там же, **1937**, 1187.
173. L. C. Bateman, E. D. Hughes, Там же, **1940**, 915.
174. E. D. Hughes, C. K. Ingold, Там же, **1935**, 244.
175. E. D. Hughes, Trans. Faraday Soc., **34**, 185 (1938).
176. A. H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2770 (1956).
177. S. Winstein, A. H. Fainberg, Там же, **79**, 8937 (1957).
178. S. Winstein, A. Fainberg, E. Grunwald, Там же, **79**, 4146 (1957).
179. E. M. Kosower, Там же, **80**, 3253 (1958).

180. E. M. Kosower, Там же, **80**, 3261 (1958).
181. E. M. Kosower, Там же, **80**, 3267 (1958).
182. E. Grunwald, B. J. Berkowitz, Там же, **73**, 4939 (1951).
183. B. Gutbezahl, E. Grunwald, Там же, **75**, 559 (1953).
184. B. Gutbezahl, E. Grunwald, Там же, **75**, 565 (1953).
185. S. Brownstein, Can. J. Chem., **38**, 1590 (1960).
186. C. G. Swain, R. W. Eddy, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2989 (1948).
187. C. G. Swain, Там же, **72**, 4583 (1950).
188. C. G. Swain, W. P. Landsdorf, Там же, **73**, 2816 (1951).
189. C. G. Swain, J. F. Brown мл., Там же, **74**, 2538 (1952).
190. C. G. Swain, Там же, **74**, 4108 (1952).
191. C. G. Swain, R. B. Moseley, Там же, **77**, 3727 (1955).
192. C. G. Swain, R. B. Moseley, D. E. Bown, Там же, **77**, 3731 (1955).
193. C. G. Swain, D. C. Dittmer, Там же, **77**, 3731 (1955).
194. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. F. Mok, Y. Pocker, J. Chem. Soc., **1957**, 1238.
195. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. F. Mok, S. Patai, I. Pocker, Там же, **1957**, 1265.
196. Е. С. Рудаков, ДАН, **127**, 1058 (1959).
197. I. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of nonelectrolytes N. Y., 1950.
198. J. C. McGowan, J. Appl. Chem., **4**, 41 (1954).
199. N. C. Deno, H. E. Berckheimer, J. Chem. Eng. Data, **4**, 1, (1959).
200. Е. С. Рудаков, ДАН, **129**, 1100 (1959).
201. Е. С. Рудаков, Влияние среды на кинетику сольволиза третичного хлористого бутила. Диссертация. Новосибирск, 1960.
202. J. E. Leffler, J. Org. Chem., **20**, 1202 (1955).
203. P. Beltrame, H. Simonetta, Gazz. chim. ital., **89**, 495 (1959).
204. R. Zahradnik, P. Zuman, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **24**, 1172 (1959).
205. С. З. Рогинский, Ю. Л. Хаит, ДАН, **130**, 366 (1960).
206. I. I. Elliott, S. F. Mason, J. Chem. Soc., **1959**, 2352.
207. C. P. Ferrander, J. G. Hepler, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1783 (1959).
208. А. С. Селиванова, Я. К. Сыркин, ДАН, **23**, 49 (1939).
209. K. J. Laidler, Suomen. kem., **33**, № 2, A 44 (1960).
210. S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **81**, 101 (1959).
211. H. H. Jaffe, J. Org. Chem., **23**, 874 (1958).
212. C. K. Hancock, I. S. Westmoreland, J. Am. Chem. Soc., **80**, 545 (1958).
213. O. Exner, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **26**, 1 (1961).

Тартуский гос. университет