

УДК 541.1

## ОСНОВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К АТОМУ УГЛЕРОДА \*

Дж. Хайн и Р. Д. Уеймар, мл.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1595
2. Определения и уравнения . . . . .	1596
3. Величины $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ и $K_{\text{A}}^{\text{R}}$ . . . . .	1598
4. Обсуждение . . . . .	1600
5. Экспериментальная часть . . . . .	1609
6. Приложение . . . . .	1611

## 1. Введение

Свен и Скотт предложили пользоваться термином «основность» применительно к данным по равновесию, а термин «нуклеофильность» — использовать при измерении скоростей<sup>2</sup>. Впоследствии Паркер<sup>3</sup> сделал полезное уточнение: в тех случаях, когда равновесие включает образование основанием связи с атомом углерода, следует применять термин «основность по отношению к атому углерода», что логически соответствует терминам типа «нуклеофильность относительно водорода». Как отмечает Паркер, «по основности относительно атома углерода почти нет обсуждений и данных»<sup>3</sup>. Паркер ссылается на два исследования по равновесию между галоид-ионами и простыми галоидными алкилами, а также на указание Баннета, Хойзера и Нахабедьяна<sup>4</sup>, что ионы гидроксидов приблизительно в 1000 раз более основны, чем тиофенолят-ионы по отношению к 9-фенил-10-метилакридиний-ионам в 37,6%-ном (по весу) водном ацетоне при 25°; Паркер приводит также свои данные по равновесию между ионами галоида, азида и тиоцианата, выступающими в качестве оснований, и бутил- или метилбромидом.

Впоследствии было отмечено, что в отличие от кислородных аналогов, основность серусодержащих оснований по отношению к атому углерода обычно больше их относительной основности по отношению к атому водорода [см. <sup>5</sup>, раздел 11(2a)]. Миллер<sup>6</sup> показал, что основность атома серы в анионе  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POS}^-$  по отношению к метилу более чем в  $10^4$  раз больше, чем основность атома кислорода, несмотря на то, что основности по отношению к атому водорода обоих атомов приблизительно одинаковы. При обсуждении проблемы кислотности и основности Пирсон почти не уделил особого внимания углероду<sup>7</sup>; основность по отношению к атому углерода рассматривал Баннет<sup>8</sup> в обзоре по нуклеофильности. Холл определил константы равновесия реакций замещения ионов гидроксидов в гидрате формальдегида замещенными динитрометильными

\* J. Am. Chem. Soc., 87, 3387 (1965), перев. с англ. Л. А. Никоновой и С. А. Шеелева. Часть IX из серии «Полярные влияния на скорости и равновесие». Часть VIII, см.<sup>1</sup>.

анионами<sup>9</sup>. Дженкс с сотрудниками изучил равновесие ряда реакций *транс*-ацетилирования<sup>10-12</sup>.

Вполне возможно, что вопросу основности по отношению к атому углерода не уделяли большего внимания из-за убеждения, что термодинамическое сродство к атому углерода соответствует сродству к атому водорода или, может быть, не осознавали, как много данных накопилось для того, чтобы показать относительные основности многих частиц по отношению к атому углерода. Обсуждение относительной основности по отношению к атому углерода осложняется эффектами растворителя (включая образование ионных пар) и т. д., подобно тому, как и в случае основности по отношению к атому водорода\*; кроме того, следует ожидать, что относительные основности по отношению к атому углерода будут изменяться в зависимости от состояния гибридизации рассматриваемого атома углерода и от природы связанных с ним заместителей. Тем не менее мы полагаем, что подобно тому, как данные по основности относительно атома водорода оказались весьма полезными в теоретической органической химии,— данные по основности относительно атома углерода также будут полезными. Знание основности по отношению к атому углерода не только позволит рассчитывать константы равновесия для многих реакций, оно будет, кроме того, полезным при обсуждении скоростей реакций, так как стабильность продуктов часто отражается в стабильности переходного состояния. Поэтому в настоящей статье приводятся литературные данные по основности относительно атома углерода (количественно, где это возможно), и, кроме того, новые данные, необходимые для того, чтобы заполнить пробелы в имеющихся по этому вопросу сведениях. Основность по отношению к атому углерода сравнивается с основностью по отношению к атому водорода и кратко обсуждаются их значения.

## 2. Определения и уравнения

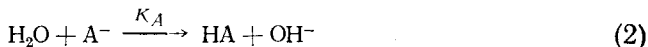
Константу равновесия реакции (1)



можно использовать как меру основности по Бренстеду, т. е. как меру основности аниона  $\text{A}^-$  по отношению к атому водорода, однако такая оценка основности затрудняется тем, что равновесие, включающее два иона в качестве реагентов и электронейтральную частицу в качестве продукта реакции, должно сильно зависеть от растворителя. Более того, было показано, что в любых экспериментальных условиях в растворе протон ковалентно связан с каким-либо другим основанием. По-видимому, более удобно измерять основность по отношению к атому водорода частицы  $\text{A}^-$  относительно основности по отношению к атому водорода некоторых других частиц. Если не оговорено особо, все упомянутые в

\* Если считать, что в любом данном растворителе величины  $pK$  для *трет*-бутилового спирта и трифенилметана равны 19 и 40 соответственно<sup>13</sup>, то в этом растворителе анион трифенилметана должен быть в  $10^{21}$  более основен по отношению к атому водорода, чем *трет*-бутоксид-анион. Однако в диметилсульфоксиде *трет*-бутилат калия реагирует с трифенилметаном, давая красное окрашивание, интенсивность которого не усиливается в значительной степени с увеличением избытка бутилата<sup>14</sup>, что свидетельствует о большей основности *трет*-бутоксид-ионов по сравнению с основностью анионов трифенилметана в этом растворителе. Следовательно, применение диметилсульфоксида изменяет относительные основности по отношению к атому водорода этих оснований более чем в  $10^{21}$  раз. В той степени, в какой этот эффект обусловлен сольватацией ионов, основность по отношению к атому углерода этих двух оснований должна изменяться точно таким же образом.

этой статье основности отнесены к основности иона гидроксила; свойство, определяемое константой равновесия реакции (2), мы будем называть основностью частицы  $A^-$  по отношению к атому водорода:



Если  $R^+$  — некоторый катион (за исключением протона), то константа равновесия реакции (3) определяет основность частицы  $A^-$  относительно  $R$ :



Величина  $K_A^R$  имеет тенденцию изменяться с изменением структуры  $A^-$ , причем до некоторой степени таким же образом, как и величина  $K_A$ . Однако эта корреляция далека от идеальной. Отношение  $K_A^R/K_A$  является мерой неполноты этой корреляции. Если бы основность частицы  $A^-$  по отношению к  $R$  была бы для любого  $R$  той же самой, что и основность по отношению к атому водорода, то величина  $K_A^R/K_A$  была бы всегда равна 1. Это отношение является просто константой равновесия реакции (4).  $K_{HA}^{RA}$  есть мера основности частицы  $A$  по отношению к  $R$  относительно ее основности по отношению к атому водорода:



Следует отметить, что в тех случаях, когда атом в группе  $A$ , который образует связь с  $H$  и  $R$ , — кислород, то одну и ту же константу равновесия можно использовать для определения двух значений  $K_{HA}^{RA}$ . Например, когда  $A$  — метокси-, а  $R$  — этил, уравнение (4) имеет тот же вид, что и для случая, когда  $A$  — этокси-, а  $R$  — метил, то есть,  $K_{HOC_2H_5}^{C_2H_5OCH_3}$  идентична  $K_{HOC_2H_5}^{CH_3OC_2H_5}$ . Из соотношения

$$K_{HA}^{RA} = K_A^R/K_A \quad (5)$$

любую из этих величин  $K$  можно получить, если известны две другие. Помимо этого, можно сделать расчеты косвенным путем, например, из констант равновесия реакций присоединения к карбонильным соединениям. Если

$$K_{C=O}^{HA} = \frac{[ \overset{|}{-C} (OH) A ]}{[ \overset{|}{-C=O} ] [HA]} \quad (6)$$

и

$$K_{C=O}^{H_2O} = \frac{[ \overset{|}{-C} (OH_2) ]}{[ \overset{|}{-C=O} ] [H_2O]}$$

в таком случае

$$\frac{K_{C=O}^{HA}}{K_{C=O}^{H_2O}} = \frac{[ \overset{|}{-C} (OH) A ] [H_2O]}{[ \overset{|}{-C} (OH)_2 ] [HA]} = K_{HA}^{RA} \quad (7)$$

Если соединением  $\text{—C=O}$  является  $\text{R}'\text{—CHO}$ , то группой R в  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  является  $\text{R}'\text{CHON}$ .

Употребляемые величины  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ ,  $K_{\text{A}}^{\text{R}}$  и  $K_{\text{A}}$  должны быть исправлены с учетом эффектов симметрии\*.

### 3. Величины $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ и $K_{\text{A}}^{\text{R}}$

В табл. 1 приведены энтальпии и свободные энергии реакций в газовой фазе при  $25^\circ$  для некоторых реакций типа, представленного уравнением (4). Эти величины были рассчитаны из экспериментальных энтальпий образования (за исключением гидроперекиси трет.-бутила, для которой было использовано расчетное значение) и экспериментальных и расчетных энтропий\*\*. Большинство из приведенных величин  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  были выбраны для иллюстрации различных соображений, приведенных в разделе «Обсуждение»; данные, приведенные в табл. 1, ограничены главным образом величинами  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  для таких НА, константы ионизации которых в воде известны, так что основности по отношению к атому углерода (значение  $K_{\text{A}}^{\text{R}}$ ) можно рассчитать обычным путем. Для ряда реакций с участием тщательно изученных соединений приводимые значения надежны, вероятно, в пределах нескольких десятых ккал; мы полагаем, что лишь для немногих величин ошибка достигает 2 ккал.

ТАБЛИЦА 1

Энтальпии и свободные энергии реакций в газовой фазе при  $25^\circ$ \*

Реакция	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$\Delta G^\circ$ , ккал/моль
$2 \text{ CH}_3\text{OH}$	$\rightarrow$ $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	— 5,6    — 3,9
$2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\rightarrow$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	— 5,6    — 3,7
$2 \text{ изо-С}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\rightarrow$ $(\text{изо-С}_3\text{H}_7)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	— 3,4    — 0,3
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	— 5,3    — 4,4
$\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$ $\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	— 9,0    — 9,0
$\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OOH}$	$\rightarrow$ $(\text{трет.-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	— 9,0    — 8,1
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2\text{O}$	— 10,4    — 10,2
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{SH}$	$\rightarrow$ $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	— 13,2    — 11,8
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	— 12,9    — 11,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{SH}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	— 5,8    — 5,2
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCN}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	— 19,9    — 19,3
$\text{изо-С}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{HCN}$	$\rightarrow$ $\text{изо-С}_3\text{H}_7\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	— 18,0    — 17,3
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCH}_2\text{CCH}_3$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	— 16,4    — 16,1
$\text{изо-С}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{HF}$	$\rightarrow$ $\text{изо-С}_3\text{H}_7\text{F} + \text{H}_2\text{O}$	+ 3,5    + 3,6
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	— 7,3    — 7,0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HBr}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	— 9,6    — 9,3
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI}$	$\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$	— 11,0    — 10,8
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$	$\rightarrow$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	— 27,6    — 27,9

\* См. приложение, стр. 1611.

В случае образования диметилового эфира (единственной из перечисленных реакций, для которой мы нашли константы равновесия, определенные при нескольких температурах) изменение свободной энергии

\* Исправленные значения получаются путем умножения неисправленных величин на произведение чисел симметрии (symmetry numbers) продуктов и деления на произведение чисел симметрии реагентов<sup>15</sup>. Поскольку этот метод дает исправленную константу, если только реагенты и продукты являются индивидуальными частицами, то необходимо, кроме того, умножение на два в случае оптически активного реагента и деление на два, — если имеется оптически активный продукт.

\*\* Источники данных и методы расчета приведены в приложении (см. стр. 1611).

при 25° (экстраполирование) равно — 4,4 ккал/моль<sup>16</sup>, что находится в удовлетворительном соответствии с величиной, рассчитанной из термодинамических данных.

Величины  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  (с поправкой на эффекты симметрии\*), рассчитанные из этих свободных энергий реакции, приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Величины  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  в газовой фазе при 25° \*

R	A	$K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$	R	A	$K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	3·10 <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2·10 <sup>3</sup>
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	3·10 <sup>3</sup>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	6
CH <sub>3</sub>	HS	3·10 <sup>7</sup>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	1·10 <sup>13</sup>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> S	2·10 <sup>9</sup>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	F	4·10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	6·10 <sup>8</sup>	трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OOH	4·10 <sup>6</sup>
CH <sub>3</sub>	CN	3·10 <sup>14</sup>	трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO	3·10 <sup>6</sup>
CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CCOCH <sub>3</sub>	2·10 <sup>11</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	3·10 <sup>3</sup>
CH <sub>3</sub>	Cl	2·10 <sup>5</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> S	1·10 <sup>4</sup>
CH <sub>3</sub>	Br	1·10 <sup>7</sup>			
CH <sub>3</sub>	I	2·10 <sup>8</sup>			
CH <sub>3</sub>	H	1·10 <sup>21</sup>			

\* См. сноску на стр. 1598.

Для расчета значений  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  в растворе необходимо знать соответствующие отношения коэффициентов активности. Мы рассчитывали эти значения в водном растворе, используя уравнение (8):

$$(K_{\text{HA}}^{\text{RA}})_{\omega} = (K_{\text{HA}}^{\text{RA}})_g \frac{(c/p)_{\text{RA}} (c/p)_{\text{H}_2\text{O}}}{(c/p)_{\text{ROH}} (c/p)_{\text{HA}}} \quad (8)$$

где индексы  $\omega$  и  $g$  относятся к водной и газовой фазам соответственно и где отношение  $c/p$  для каждой из четырех частиц в уравнении (4) является отношением концентрации ( $c$ ) частицы в разбавленном водном растворе к парциальному давлению ( $p$ ) частицы над тем же раствором.

В некоторых случаях мы пользовались данными для растворов, которые не были столь разбавленными, как это было бы желательно. В случае соединений, взаимная растворимость которых и воды мала, мы принимали, что парциальное давление чистого соединения такое же, что и в случае, когда оно насыщено водой. В некоторых случаях данные при 25° были получены интерполяцией либо экстраполяцией данных при других температурах. Эти приближенные значения должны дать некоторую ошибку, правда, небольшую по сравнению с неточностями в используемых термодинамических данных (ошибка в 1,4 ккал в G° приведет к десятикратной ошибке в  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ ). В табл. 3 сведены данные по растворимости и давлению паров, отчасти взятые из литературы и частично — определенные в настоящей работе. Эти коэффициенты активности были использованы для расчета по уравнению (8) двенадцати величин  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ , приведенных в табл. 4. В табл. 4 включены также дополнительные значения, рассчитанные из констант равновесия, которые были определены в водном растворе для некоторых реакций типа (4). Кроме того, в табл. 4 приведены значения  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ , рассчитанные по уравнению констант равновесия для реакций присоединения к альдегидам и кетонам (табл. 5).

\* См. сноску на стр. 1598.

## 4. Обсуждение

Значения  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ . Некоторые из основных изменений в энтальпиях и свободных энергиях реакций, приведенных в табл. 1 и в величинах  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ , перечисленных в табл. 2 и 4, могут быть объяснены на основе электроотрицательностей. Согласно уравнению Полинга<sup>17</sup>, энергия связи А—В (ккал/моль) равна среднему арифметическому из энергий связей А—А и В—В плюс квадрат разности электроотрицательностей А и В, умноженный на 23 (уравнение 9):

$$BE_{\text{AB}} = \frac{BE_{\text{AA}} + BE_{\text{BB}}}{2} + 23 (X_{\text{A}} - X_{\text{B}})^2 \quad (9)$$

Вследствие квадратичной зависимости энергии связи от разности электроотрицательностей, реакции рассматриваемого типа будут экзотермическими в тех случаях,

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты активности в газовой фазе относительно бесконечного разбавления в воде при 25°а

Соединение	Концентрация, М	Парциальное давление, мм рт. ст.	c/p
H <sub>2</sub> O	55,3 <sup>б</sup>	23,8 <sup>в</sup>	2,33
CH <sub>3</sub> OH	1,09	3,85	0,283
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,33	6,3	0,211
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,352	1,55	0,227
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0,99 <sup>б</sup> , г	760	0,00130
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	0,80 <sup>б</sup>	537 <sup>в</sup>	0,00149
(изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O	0,02 <sup>б</sup>	151 <sup>в</sup>	0,00013
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,213	0,333	0,640
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	0,0013 <sup>б</sup>	4,16	0,00031
H <sub>2</sub> S	0,102 <sup>б</sup>	760	0,000134
CH <sub>3</sub> SH	0,330 <sup>б</sup> , г	760	0,000434
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	0,353 <sup>б</sup> , г	485 <sup>в</sup>	0,000728
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	0,0076 <sup>б</sup> , г	1,92 <sup>в</sup>	0,0040
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCCH <sub>3</sub>	0,0041 <sup>б</sup> , г	0,76 <sup>в</sup>	0,0054
HCN	1,83	150	0,0122
CH <sub>3</sub> CN	1,59	42	0,038
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,17	41	0,0041
CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,47	50	0,0094
H <sub>2</sub>	0,00078 <sup>б</sup>	760	1,03 · 10 <sup>-6</sup>
CH <sub>4</sub>	0,00143 <sup>б</sup>	760	1,88 · 10 <sup>-6</sup>

а) Литература приведена в приложении.

б) Насыщенный раствор.

в) Давление пара чистого соединения.

г) Определено в настоящем исследовании.

ция будет экзотермической и, если энтропийные эффекты не слишком велики, величина  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  будет больше единицы. Из данных табл. 1, 2 и 4 видно, что реакции являются экзотермическими, и  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  больше единицы во всех случаях, когда группа R—насыщенный или ароматический радикал. В случаях, когда R=ацетил, а A=SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>3</sub> или имидазол или наблюдаются два исключения, что будет обсуждено позже.

когда из четырех связей, образованных и разорванных, связь между атомами с наибольшей разницей электроотрицательностей находится в молекуле продукта и эндотермическими — в случае, когда такая связь находится в молекуле реагента. Поскольку во всех обсуждаемых реакциях образуется связь О—Н, связь с большей разницей электроотрицательностей в реагентах будет только в случае, когда группой А в уравнении (4) является фтор. Следовательно, только для этого случая уравнение Полинга предсказывает эндотермичность реакции. Действительно, в том единственном случае, в котором А является фтором (образование изопропилфторида, табл. 1), реакция является эндотермической. Во всех случаях, когда атом, с которым группа А образует связь, является менее электроотрицательным, чем атом кислорода, уравнение Полинга предсказывает, что реак-

ТАБЛИЦА 4

Значение  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ ,  $K_{\text{A}}$  и  $K_{\text{A}}^{\text{R}}$  в воде при 25°а

R	A	$K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$	Ссылки на литературу	$K_{\text{A}}$	Ссылки на литературу	$K_{\text{A}}^{\text{R}}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	$1,1 \cdot 10^{-2}$		$1,1 \cdot 10^{-1}$	18	$1,2 \cdot 10$
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	$1,4 \cdot 10$		$9,0 \cdot 10^{-7}$	19	$1,3 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub>	HS	$8 \cdot 10^8$		$1,0 \cdot 10^{-9}$	20	$8 \cdot 10^{-1}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> S	$2 \cdot 10^{10}$		$1,9 \cdot 10^{-6}$	21	$4 \cdot 10^4$
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	$7 \cdot 10^9$		$3,0 \cdot 10^{-10}$	21	2
CH <sub>3</sub>	CN	$7 \cdot 10^{15}$		$1,5 \cdot 10^{-7}$	22	$1 \cdot 10^9$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{12}$				
CH <sub>3</sub>	H	$1,5 \cdot 10^{22}$				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	$1,7 \cdot 10^2$		$9 \cdot 10^{-1}$	18	$1,5 \cdot 10^2$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> COO	6,8	10	$2,6 \cdot 10^{-12}$	23	$1,8 \cdot 10^{-11}$
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	$4 \cdot 10^{-2}$		$8^6$	24	$3 \cdot 10^{-1}$
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COO	$2,6 \cdot 10^{-2}$	10	$2,6 \cdot 10^{-12}$	23	$7 \cdot 10^{-14}$
HOCH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> O	4,6	25	$3,3 \cdot 10^{-3}$	26	$1,5 \cdot 10^{-2}$
HOCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^6$	9	$6,1 \cdot 10^{-12}$	9	$6,7 \cdot 10^{-6}$
HOCH <sub>2</sub>	[C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	$1,0 \cdot 10^6$	9	$2,9 \cdot 10^{-13}$	9	$2,8 \cdot 10^{-7}$
HOCH <sub>2</sub>	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br	$1,9 \cdot 10^6$	9	$1,3 \cdot 10^{-13}$	9	$2,5 \cdot 10^{-7}$
HOCH <sub>2</sub>	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^6$	9	$5,2 \cdot 10^{-17}$	9	$7,3 \cdot 10^{-11}$
HOCH <sub>2</sub>	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	$6,3 \cdot 10^5$	9	$2,7 \cdot 10^{-23}$	9	$1,7 \cdot 10^{-17}$
CH <sub>3</sub> CHON	CN	$6,5 \cdot 10^{5B}$		$1,5 \cdot 10^{-7}$	22	$9,8 \cdot 10^{-2}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CON	CN	$4 \cdot 10^{5B}$		$1,5 \cdot 10^{-7}$	22	$6 \cdot 10^{-2}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CON	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{2B}$				
N-метил-9-фенил-9-акридил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	$2,5 \cdot 10^{6\Gamma}$		$3,0 \cdot 10^{-10}$	21	$7,4 \cdot 10^{-4}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	$1,4 \cdot 10$		$1,1 \cdot 10^{-1}$	18	1,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> S	$6 \cdot 10^5$		$1,9 \cdot 10^{-6}$	21	1,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> COO	$4,3 \cdot 10^{-4}$	11	$2,6 \cdot 10^{-12}$	23	$1,1 \cdot 10^{-15}$
p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COO	$1,3 \cdot 10^{-5}$	11	$2,6 \cdot 10^{-12}$	23	$3,4 \cdot 10^{-17}$
CH <sub>3</sub> CO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	6,8	10	$9 \cdot 10^{-1}$	18	6,1
CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	2,8	10	$6 \cdot 10^{-2}$	27	$1,7 \cdot 10^{-1}$
CH <sub>3</sub> CO	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	$9,2 \cdot 10^{-1}$	10	$1,8 \cdot 10^{-2}$	27	$1,7 \cdot 10^{-2}$
CH <sub>3</sub> CO	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	$7,9 \cdot 10^{-1}$	10	$9 \cdot 10^{-3}$	11	$7 \cdot 10^{-3}$
CH <sub>3</sub> CO	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	$2,6 \cdot 10^{-2}$	10	$2,1 \cdot 10^{-4}$	27	$5,5 \cdot 10^{-6}$
CH <sub>3</sub> CO	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	$1,6 \cdot 10^{-3}$	11	$1,5 \cdot 10^{-6}$	19	$2,4 \cdot 10^{-9}$
CH <sub>3</sub> CO	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	$9,8 \cdot 10^{-4}$	11	$1,6 \cdot 10^{-6}$	19	$1,6 \cdot 10^{-9}$
CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	$4,3 \cdot 10^{-4}$	11	$9,0 \cdot 10^{-7}$	19	$3,9 \cdot 10^{-10}$
CH <sub>3</sub> CO	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	$3,0 \cdot 10^{-4}$	11	$2,4 \cdot 10^{-7}$	19	$7,2 \cdot 10^{-11}$
CH <sub>3</sub> CO	m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	$6,0 \cdot 10^{-5}$	11	$2,2 \cdot 10^{-8}$	19	$1,3 \cdot 10^{-12}$
CH <sub>3</sub> CO	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	$1,3 \cdot 10^{-5}$	11	$1,3 \cdot 10^{-9}$	19	$1,7 \cdot 10^{-13}$
CH <sub>3</sub> CO	OPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$1,4 \cdot 10^{-3}$	11	$4,5 \cdot 10^{-5}$	28	$6,3 \cdot 10^{-8}$
CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> )O	$3,2 \cdot 10^{-3}$	11	$6,4 \cdot 10^{-8}$	11	$2,0 \cdot 10^{-10}$
CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S	$5,9 \cdot 10^{-2}$	11	$2,7 \cdot 10^{-7}$	11	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CH <sub>3</sub> CO	NC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sup>Д</sup>	$1,2 \cdot 10^{-5}$	11	$1,5 \cdot 10^{-2}$	29	$2 \cdot 10^{-7}$

а) Все величины исправлены с учетом эффектов симметрии (см. сноску на стр. 1593). Если не оговорено особо, все величины  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  получены из значений  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  в газовой фазе (табл. 2), с учетом коэффициентов активности в воде (табл. 3).

б) Предполагалось, что значение  $K_{\text{A}}$  в изопропиловом спирте<sup>24</sup> и в воде одинаковы.

в) Получено по уравнению (7) с использованием данных табл. 5.

г) Из данных в среде ацетон (37,6 вес. %) — вода (62,4 вес. %)<sup>4</sup>.

д) 1-Имидазолил.

Хотя для случаев, когда R — насыщенная группа, качественное совпадение с уравнением Полинга хорошее, однако существуют количественные несоответствия, которые обсуждаются ниже. Реакция, суммарный результат которой может быть описан как разрыв одной C—H и одной C—O связи и образование одной O—H и одной —C—C связи (образование нитрилов и кетонов в табл. 1 согласно уравнению (9) долж-

ТАБЛИЦА 5

Константы равновесия реакций присоединения к альдегидам и кетонам в воде при 15°<sup>a</sup>

Карбонильное соединение	HA	$K_{C=O}^{HA}$	Ссылки на литературу
CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> O	$1,1 \cdot 10^{-2}$	30
CH <sub>3</sub> CHO	HCN	$7,1 \cdot 10^3$	31
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-5b}$	32
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HCN	7,1	33
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	HCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	$9 \cdot 10^{-3}$	34

<sup>a</sup> Все величины исправлены с учетом эффектов симметрии (см. сноску на стр. 1598).

<sup>b</sup> При 35°.

жна быть экзотермической ( $\Delta H^0 = -18,4$  ккал/моль), что находится в удовлетворительном соответствии с приведенными в табл. 1 данными. Однако, поскольку по Полингу электроотрицательности для серы и иода те же, что и для углерода, тепловой эффект реакций, приводящих к образованию связей C—S и C—I должен быть тем же самым, что и в случае образования связи C—C, тогда как в действительности они значительно менее экзотермичны. Таких отклонений следовало бы ожидать ввиду хорошо известной тенденции атомов серы и иода, связанных с углеродом, вести себя так, как если бы они были более электроотрицательны чем углерод (например, константы Гамметта для CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>S и I в мета-положении равны 0,069; 0,15 и 0,352, соответственно), см. <sup>5</sup>, стр. 87.

Экзотермичность (18,4 ккал), предсказываемая уравнением (9) для реакций образования связи C—C типа (4) в отсутствие энтропийных эффектов, должна соответствовать значению  $K_{HA}^{RA} \approx 3 \cdot 10^{13}$  при 25°. Соответствующие величины  $K_{HA}^{RA}$  в газовой фазе, приведенные в табл. 2, достаточно близки к этой цифре, так же как и значение  $K_{HA}^{RA}$  для реакций с образованием связи C—C в воде (табл. 4) в тех случаях, когда R — насыщенный углеводородный радикал. Однако величина  $K_{HA}^{RA}$  намного меньше, если R содержит оксигруппу. Это несомненно обусловлено частично тем фактом, что эталонным основанием является ион гидроксила; присоединение иона гидроксила к α-оксисильному катиону приводит к образованию соединения с двумя атомами кислорода, связанными с одним и тем же насыщенным атомом углерода, структурной особенностью которого является повышенная стабильность, составляющая приблизительно 7,0 ккал/моль, обусловленная резонансом типа «двойная связь — ионная связь»<sup>1</sup>. Однако величина этого эффекта позволяет объяснить приблизительно только наполовину уменьшение ( $\sim 10^{10}$  раз) значения  $K_{HA}^{RA}$ , вызываемого введением α-оксизаместителя в R [ср. в табл. 4 случаи, где A=CN, а R=CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHOH и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH или где A=CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, а R=CH<sub>3</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH]. Мы не имеем удовлетворительного объяснения другой половины эффекта α-оксигрупп.

Для заместителей A, связанных с H или R (уравнение 4) через атом кислорода, уравнение (9) предсказывает теплоту реакции равной нулю и, в отсутствие энтропийных эффектов, величину  $K_{HA}^{RA}$ , равную 1,0. Данные таблиц 1, 2 и 4 включают ряд основных отклонений от этого предсказания. Как видно из табл. 2, например, основности по отношению к атому углерода или, конкретнее, основности аниона перекиси водорода и аниона гидроперекиси трет.-бутила по отношению к трет.-бутилу более чем в 10<sup>6</sup> раз больше, чем основности этих анионов по отношению к водороду (эти данные относятся к газовой фазе; однако для



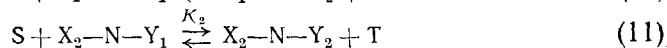
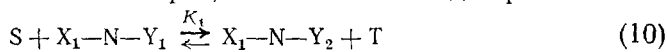
того, чтобы основность этих перокси-анионов по отношению к *трет.*-бутилу не превысила их основность по отношению к атому водорода как в воде, так и в газовой фазе, требуется намного большее, чем это наблюдается в любом другом случае в настоящей работе, влияние коэффициентов активности).

Эти данные можно считать проявлением « $\alpha$ -эффекта» Эдвардса и Пирсона<sup>35</sup>, рассматривавших высокую нуклеофильность оснований, нуклеофильные атомы которых имеют в качестве  $\alpha$ -заместителя атом со свободной парой электронов. Герштейн и Дженкс<sup>11</sup> уже отмечали, что при нуклеофильной атаке углеродного атома ацильной группы  $\alpha$ -эффект является не только кинетическим, но и термодинамическим фактором. Из данных настоящей работы следует, что  $\alpha$ -эффект является термодинамическим фактором и при атаке нуклеофилами насыщенного атома углерода.

Из значений  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  в табл. 4 можно видеть, что хотя основность триометилат-аниона по отношению к метилу в  $2 \cdot 10^{10}$  раз больше, чем его основность по отношению к атому водорода, основность его по отношению к фенилу только в  $6 \cdot 10^5$  раз больше основности относительно атома водорода. Такое уменьшение в основности по отношению к углероду обусловлено, вероятно, относительно малой величиной резонансного взаимодействия между фенильной группой и двухвалентным атомом серы, присоединенным к ней (по сравнению с величиной резонансного взаимодействия между фенилом и эталонным основанием — гидроокислом). По отношению же к ацильной группе, где величина резонансного взаимодействия с присоединенным атомом кислорода еще больше, основность сернистых оснований по отношению к атому углерода оказывается меньше их основности относительно атома водорода, что уже отмечали ранее в несколько других выражениях Герштейн и Дженкс<sup>11</sup>.

Заслуживает внимания тот факт, что в одной серии реакций, данные для которых приведены в табл. 4, заместители в А изменяют основность по отношению к атому углерода таким же образом, как они изменяют основность относительно атома водорода, так что величина  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  остается по существу постоянной, тогда как в другой серии реакций заместители А изменяют основность относительно атома углерода в значительно большей степени, чем они изменяют основность по отношению к атому водорода. Так, например, основность по отношению к оксиметилу различных динитрометильных анионов в  $10^6$  раз больше их основности относительно атома водорода, что прослеживается на пяти заместителях, в то время как их основность по отношению к оксиметилу, а также основность относительно атома водорода изменяется в пределах этих пяти заместителей приблизительно в  $10^{12}$  раз. С другой стороны, заместители, которые изменяют основность относительно атома водорода ряда алкокси- и арилокси-анионов приблизительно в  $10^9$  раз, изменяют основности относительно ацетила более, чем в  $10^{14}$  раз, то есть на пять порядков больше. Эти факты могут быть объяснены следующим образом.

Исходя из общего положения которое в определенных случаях приводит к уравнениям Гамметта и Тафта, было показано\* для реакций:

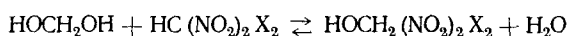
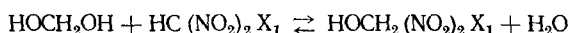


\* В положении, упомянутом в<sup>5</sup> [см. 5, разд. 4(1)]: А — обобщенный реагент, а В — обобщенный продукт в двух реакциях. В настоящей работе они заменены на S и T, чтобы не спутать с другими А и В, используемыми в этом обсуждении; левые части уравнений 4—4, 4—6, 4—8 и 4—9 нужно брать со знаком минус.

что

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \tau_N (\sigma_{X_2}^N - \sigma_{X_1}^N) (\sigma_{Y_2}^N - \sigma_{Y_1}^N) \quad (12)$$

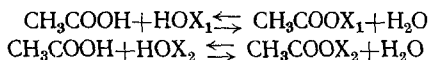
где значения  $\sigma^N$  — полярные константы заместителей, помеченные значком заместителей, связанных с группой N, а  $\tau_N$  — мера эффективности передачи полярного влияния заместителя через группу N в данном растворителе при данной температуре. Если в (10) и (11) S — гидрат формальдегида, T — вода, N — динитрометиленовая группа,  $Y_1$  — водород,  $Y_2$  — оксиметильная группа, а  $X_1$  и  $X_2$  — два из пяти заместителей, изученных Холлом<sup>9</sup>, то мы имеем равновесия:



константы\* которых  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  являются мерами основности по отношению к оксиметилу обоих  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{X}^-$  анионов относительно их основностей по отношению к атому водорода.

Согласно (12), относительные величины двух таких значений  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  будут пропорциональны  $\sigma_{\text{CH}_2\text{OH}}^N - \sigma_{\text{H}}^N$ , то есть разности между полярными константами заместителей оксиметила и водорода (как заместителей при динитрометиленовой группе). Если константы заместителей  $\sigma^*$  Тафта считать удовлетворительной мерой таких констант заместителей, то можно видеть, что известные значения (0,49 и 0,56 для водорода и оксиметила, соответственно) (см.<sup>5</sup>, стр. 97) весьма близки друг к другу. Подобным же образом, константы Гамметта пара-заместителей<sup>36</sup> для водорода (0,00) и оксиметила (—0,01) одинаковы в пределах ошибки эксперимента (по-видимому, для оксиметила величина  $\sigma_{\text{мета}}$  не определялась). Следовательно, можно ожидать, что член  $\sigma_{\text{CH}_2\text{OH}}^N - \sigma_{\text{H}}^N$  будет мал и величины  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  в этой серии реакций будут относительно нечувствительны к электронооттягивающей силе различных заместителей X. Из-за различных неточностей, как например, хорошо известного выпадения водорода в некоторых корреляциях, мы не можем предсказывать, что изменения в  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  будут не больше экспериментальной ошибки.

Если S представляет собой уксусную кислоту, T — воду, N — кислород,  $Y_1$  — водород,  $Y_2$  — ацетил, а  $X_1$  и  $X_2$  — два из ХОН соединений, ацилирование которых изучено Герштейном и Дженксом, то уравнения (10) и (11) принимают вид:



и константы равновесия\* этих реакций —  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  являются мерой основности по отношению к ацетилу обоих ХО анионов относительно их основности по отношению к атому водорода. Согласно (12), относительные величины двух таких значений  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  будут пропорциональны  $\sigma_{\text{CH}_3\text{CO}}^N - \sigma_{\text{H}}^N$ , т. е. разности между полярными константами ацетила и водорода (как заместителей при кислороде). Константы заместителей для водорода и ацетила значительно различаются независимо от того, выбираем ли мы величины  $\sigma^*$  (0,49 и 1,65 соответственно) (см.<sup>5</sup>, стр. 87), величины  $\sigma_{\text{мета}}$  (0 и 0,376) (см.<sup>5</sup>, стр. 87) или величины  $\sigma_{\text{пара}}$  (0 и 0,502) (см.<sup>5</sup>, стр. 97); для тех случаев, когда водород и ацетил соединены с атомом кислорода, следует использовать (см.<sup>5</sup>,

\* См. сноску на стр. 1598.

стр. 87) величины  $\sigma_{\text{мета}}$  0,121 и 0,39 для окси- и ацетоксигруппы соответственно, или соответствующие значения  $\sigma_{\text{пара}}$  (0,37 и 0,31). Следовательно,  $\sigma_{\text{CH}_3\text{CO}}^{\text{N}} - \sigma_{\text{H}}^{\text{N}}$  будет положительным числом, намного большим по величине, чем  $\sigma_{\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{N}} - \sigma_{\text{H}}^{\text{N}}$  (для реакции оксиметилирования) и, согласно (12), величины  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  будут уменьшаться по мере увеличения электропритягивающей силы X (величины  $\tau$  всегда положительны), как это и видно из табл. 4.

Интересно отметить, что во всех примерах, перечисленных в табл. 2 и 4, основности метокси- и этокси-ионов по отношению к атому углерода больше, чем их основности относительно атома водорода. Общий вывод о том, что основности по отношению к атому углерода большинства простых первичных алкокси-ионов больше, чем их основности по отношению к водороду, объясняет тот факт, что константы равновесия реакции образования *гем*-ацеталей алифатических альдегидов в спиртовом растворе значительно больше (часто более чем в 10 раз), чем константы равновесия гидратации тех же альдегидов в водном растворе<sup>37, 38</sup>, хотя такое сравнение и осложняется тем, что реакции проводят в разных растворителях. Вторичные и третичные спирты присоединяются к альдегидам в меньшей степени, чем первичные спирты (хотя вторичные спирты часто присоединяются в большей степени, чем вода)<sup>37, 38</sup>. Вероятно, это обусловлено как и в случае малых величин  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  (R — изопропил; A — изопропокс; ср. табл. 4) пространственным затруднением; действительно, образование *ди-трет*-бутилового эфира из соответствующего спирта является в значительной степени эндотермичным (4,8 ккал/моль)<sup>39</sup> в отличие от любых других реакций образования эфиров, представленных в табл. 1. Однако объяснение относительно высокой основности по отношению к атому углерода первичных алкокси-ионов менее очевидно. Пространственное затруднение обычно имеет тенденцию делать основности по отношению к атому углерода всех алкокси-ионов меньшими, чем их основности по отношению к атому водорода.

Значениями  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$ , соответствующими данному случаю, являются константы равновесия реакции отщепления маленькой молекулы — молекулы воды — от двух больших молекул спирта с образованием еще большей молекулы эфира. Тот факт, что эта реакция сопровождается благоприятными изменениями энтальпии и свободной энергии, напоминает подобное же обстоятельство в случае изостерических углеводов (см., например, табл. 6 \*).

ТАБЛИЦА 6

Реакция	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$\Delta G^\circ$ , ккал/моль
$2 \text{ CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 + \text{CH}_4$	-2,24	-2,03
$2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2 + \text{CH}_4$	-3,25	-2,91

Питцер и Каталано<sup>41</sup> предполагают, что благоприятные изменения энергии в этих реакциях углеводов обусловлены силами Лондона.

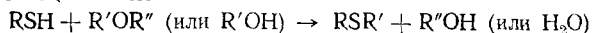
**Значения  $K_{\text{A}}^{\text{R}}$  и нуклеофильность.** Если в ряду родственных реакций структурное изменение приводит к образованию более стабильного продукта, то такая повышенная стабильность может быть отражена в переходном состоянии. Хотя структурные изменения не всегда изменяют скорость реакции в том же направлении, в каком они изменяют констан-

\* Энтальпии и свободные энергии рассчитаны по данным из книги Россини и сотрульников<sup>40</sup>.

ту равновесия, обычно все же это имеет место. Часто это означает, что довольно многочисленные исключения из этого обобщения включают те случаи когда из двух частиц менее основная частица (по отношению к атому водорода) является более нуклеофильной (по отношению к атому углерода).

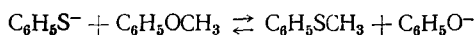
Фактически такой случай будет исключением из общего правила, если только частица, которая является менее основной по отношению к данному атому углерода, при данных условиях является также более нуклеофильной по отношению к тому же атому углерода при тех же условиях. Хотя, по-видимому, опубликованных данных недостаточно для очень общего обсуждения корреляции между основностью по отношению к атому углерода и нуклеофильностью, имеющиеся данные дают возможность дать некоторые объяснения.

Как видно из значений  $K_{\text{HA}}^{\text{RA}}$  в табл. 4 основности по отношению к метилу тиолат-анионов приблизительно в  $10^{10}$  раз больше, чем их основности по отношению к атому водорода. Хорошие выходы сульфидов<sup>42, 43</sup> в различных реакциях типа:



подтверждают качественный вывод о том, что тиолат-анионы более основны по отношению к насыщенному атому углерода, чем по отношению к атому водорода.

Из величин  $K_{\text{A}}^{\text{R}}$  в табл. 4 видно, что основность по отношению к метилу тиометилат- и тиофенолат-анионов от  $10^3$  до  $10^5$  раз больше, чем основности соответствующих кислородсодержащих частиц. Качественно подобные выводы следуют из наблюдений при условиях, отличающихся от водного раствора при 25°. Например, по данным Хьюза и Томпсона 1 моль анизол, 1 моль тиофенола и 1,5 моля гидроокиси калия в этаноле при 200° дают количественные выходы фенола и тиоанизола<sup>44</sup> и, следовательно, следующее равновесие:



сдвинуто почти полностью вправо.

Исходя из таких наблюдений кажется вероятным, что в гидроксил-содержащих растворителях\* основность алкилтиолат- и арилтиолат-анионов по отношению к насыщенному атому углерода\*\* будет больше, чем основность соответствующих алкокси- и арилокси-анионов. Таким образом, качественный факт, что алкокси- и арилокси-анионы обычно менее нуклеофильны по отношению к насыщенному атому углерода, но более основны по отношению к атому водорода, чем соответствующие тиолат-анионы, не является исключением из обобщения, что изменения в структуре реагента имеют тенденцию вызывать изменение в скорости в том же направлении, в каком изменяются и константы равновесия. Однако в области реакций нуклеофильного замещения оказывается много исключений из этого обобщения. В области реакций нуклеофильного замещения при атоме водорода ряд таких исключений дает отклонения от уравнения катализа<sup>45</sup> Бренстеда.

Баннет и Бациочи описывают интересный случай, когда относительные скорости, с которыми тиоэтилат- и метокси-анионы атакуют произ-

\* Это обобщение не имеет силы для растворителей типа диметилсульфоксида, где основность алкокси-ионов (по крайней мере по отношению к атому водорода) заметно увеличивается.

\*\* Это обобщение может не иметь силы в тех случаях, когда рассматриваемый атом углерода связан с  $\alpha$ -алкокси- или другими заместителями, участвующими в резонансом (типа «двойная связь — ионная связь») взаимодействии с оксигруппой.

водные бензилдиметилкарбинила по E2-механизму, обращаются, когда уходящая группа изменяется от диметилсульфида к аниону метансульфиновой кислоты<sup>46</sup>. Наблюдение Мак-Клери и Гамметта о большей нуклеофильности, но меньшей основности иодид-ионов по сравнению с гидроксильными ионами по отношению к этил-*p*-толуолсульфонату в водном диоксане<sup>47</sup> дает исключение из ранее упомянутого обобщения в области реакций нуклеофильного замещения у атома углерода; могут быть приведены и другие примеры.

Поскольку величина  $K_{\text{CN}}^{\text{CH}_3}$ , представленная в табл. 4, показывает, что основность циан-ионов относительно метила в  $10^9$  раз больше, чем основность гидроксил-ионов, реакционная способность циан-ионов по отношению к иодистому метилу в 50%-ном водном диоксане превышает, как и можно было ожидать, реакционную способность гидроксил-ионов более чем в 28 раз<sup>48</sup>.

Корреляция между скоростью и положением равновесия лучше выполняется по мере того, как уменьшаются различия в структуре между соединениями, реакции которых сравнивают. По этой причине можно ожидать, что корреляция между основностью и нуклеофильностью гидроксил-ионов и алкокси-ионов будет лучшей, чем корреляция при сравнении гидроксил-ионов с карбанионами и тиолат-анионами. Данные Марто, согласно которым метокси-ионы реагируют с иодистым метилом в пять раз быстрее, чем гидроксил-ионы в водном метаноле при 20°<sup>18</sup> согласуются качественно с величиной  $K_{\text{OCH}_3}^{\text{CH}_3}$  (табл. 4), которая показывает, что основность метокси-ионов приблизительно в 12 раз больше основности гидроксил-ионов. Большую нуклеофильность метокси-ионов по сравнению с гидроксил-ионами отмечают также Бендер и Глессон<sup>49</sup>, Ингланд с сотрудниками<sup>50, 51</sup> и другие. Судя по величинам  $K_A^R$  в табл. 4, можно ожидать, что другие простые алкокси-ионы являются более основными по отношению к углероду, чем гидроксил-ионы, хотя в некоторых случаях пространственные эффекты могут приводить к исключениям из этого правила.

Можно ожидать, что нуклеофильности различных оснований в реакциях нуклеофильного ароматического замещения и в нуклеофильной атаке таких ацильных производных, как ангидриды кислот, галоидангидриды, эфиры и т. д. будут коррелировать с их основностями по отношению к арилу (например, основностями по отношению к *p*-нитрофенилу) и основностями по отношению к ацилу (например, основностями по отношению к ацетилу). Однако большинство таких реакций протекает по ступенчатому механизму, в котором реакционноспособный промежуточный продукт образуется путем присоединения нуклеофила к  $sp^2$  углеродному атому и изменяет его гибридизацию до  $sp^3$ . Основности по отношению к арилу и ацилу измеряют стабильность продуктов, в которых нуклеофил становится связанным с  $sp^2$ -атомом углерода арил- или ацил-группы. Независимо от того, является ли определяющей первая или вторая стадия реакции, переходное состояние обычно будет лежать ближе к реакционноспособному промежуточному продукту реакции, чем к реагентам или продуктам<sup>52, 53</sup>, а когда определяющей будет первая стадия, как это обычно бывает в такого рода реакциях, продукт даже не образуется на стадии, определяющей скорость реакции. Следовательно, хотя не может быть хорошей корреляции между скоростями нуклеофильного ароматического замещения и нуклеофильной атаки углеродных атомов ацила, с одной стороны, и любого рода основностями по отношению к атому углерода, — с другой, все же можно ожидать, что скорости реакций будут лучше коррелировать с основностями по отношению к насыщенному атому углерода, чем с основностями по отноше-

нию к ненасыщенному атому углерода. Однако при попытке любой такой корреляции следует помнить, что относительные основности по отношению к насыщенному атому углерода изменяются с изменением природы заместителей у рассматриваемого атома углерода; как уже отмечалось в предыдущем разделе, часто встречающимися и важными являются осложнения, обусловленные резонансом типа «двойная связь — ионная связь» (double bond — по bond resonance).

Резонанс типа «двойная связь — ионная связь» не должен значительно изменять корреляцию между нуклеофильностью и основностью в случае алкокси-ионов, так как алкоксигруппы участвуют в таком резонансе по существу в такой же степени, что и эталонная гидроксильная группа. Следовательно, поскольку первичные алкокси-ионы обычно более основны по отношению к насыщенному атому углерода, чем гидроксильные ионы, можно ожидать, что они будут более реакционноспособными в реакциях нуклеофильного ароматического замещения; и действительно, подсчитано, что метокси-ионы в 185 раз более реакционноспособны, чем гидроксильные ионы по отношению к *p*-динитробензолу<sup>18</sup>, в 38 раз более реакционноспособны по отношению к *o*-динитробензолу<sup>18</sup> и в 20 или 33 раза более реакционноспособны по отношению к 2,4-динитрохлорбензолу<sup>51, 54</sup>.

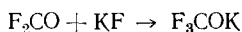
По отношению к активированным ароматическим хлоридам, бромидом и иодидам тиофенолят-анионы обычно проявляют более высокую реакционную способность (по сравнению с алкокси- и гидрокси-ионами), чем в реакциях с алифатическими галогенидами<sup>55</sup>. По отношению к соответствующим фторидам (а также сульфоновым эфирам и т. д.) гидрокси- и алкокси-ионы имеют преимущество в том, что дают промежуточные продукты, которые стабилизируются путем резонанса типа «двойная связь — ионная связь». Этот факт дает объяснение меньшей относительной реакционной способности тиофенолят-ионов по отношению к ароматическим фторидам, отмеченной Баннетом (и объясненной на основе сил Лондона)<sup>56</sup>.

Резонанс типа «двойная связь — ионная связь» (или любой другой фактор, который приводит к особой стабильности соединений с несколькими атомами кислорода и фтора, присоединенными к одному и тому же насыщенному атому углерода), будет еще более важным при атаке ангидридов, хлорангидридов, кислот, эфиров и т. д. Реакции такого типа связаны с образованием промежуточного продукта, который всегда имеет по крайней мере один атом кислорода и может иметь до четырех атомов кислорода, фтора и (или) азота, соединенных с атомом углерода, который подвергается атаке. По этой причине основания типа карбанионов, тиолат-анионов и т. д., присоединение которых к карбонильной группе дает частицы с намного меньшей стабилизацией за счет резонанса типа «двойная связь — ионная связь», чем стабилизация частиц, образующихся путем присоединения стандартного основания — гидроксил-иона, будут проявлять значительно пониженную основность по отношению к атомам углерода рассматриваемого типа и, следовательно, будут, вероятно, проявлять значительно пониженную нуклеофильность при атаке углеродных атомов ацила.

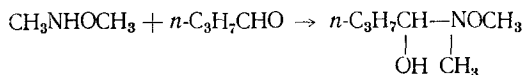
Интерпретация имеющихся экспериментальных данных на основе обобщения, сделанного в предыдущем параграфе, осложняется тем фактором, что стадия, определяющая скорость, изменяется при переходе от одного случая к другому, и часто в определении наблюдаемой скорости реакции важными являются реакции переноса протона. Тем не менее эти обобщения подтверждаются, по-видимому, рядом наблюдений, из которых здесь будут приведены только некоторые. Незамещенные

первичные алкокси-ионы более нуклеофильны при взаимодействии с углеродным атомом ацила, как и в атаке атома углерода алкила и арила. Например, Марто<sup>18</sup> подсчитал, что метокси-ионы в 14 раз более реакционноспособны, чем гидроксильные ионы по отношению к уксусному ангидриду. Следующий порядок реакционной способности по отношению к этиловому эфиру хлормуравьиной кислоты, приводимый Гринном и Хадсоном<sup>57, 58</sup>:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NO}^- > \text{OH}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{NO}_2^- > \text{N}_3^- > \text{F}^- > \text{Br}^-$   $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , показывает, что такие реагенты как иодид- и тиоцианат-ионы, которые обычно являются более нуклеофильными по отношению к насыщенному атому углерода, чем гидроксил-ионы (см. <sup>5</sup>, стр. 161), проявляют значительно пониженную относительную реакционную способность. Нуклеофильным центром этих реагентов ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и т. д.) является обычно атом с большим атомным весом, который не может вступать в значительной степени в резонанс типа «двойная связь — ионная связь», как это могут делать атомы кислорода, азота и фтора, которые имеются во всех шести нуклеофилах, значительно более реакционноспособных по отношению к этиловому эфиру хлормуравьиной кислоты. Основность по отношению к атому водорода этих шести частиц располагается в следующем порядке:  $\text{OH}^- > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NO}^-$ <sup>59</sup>  $> \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{N}_3^-$ <sup>60</sup>  $> \text{F}^-$ <sup>61</sup>  $\sim \text{NO}_2^-$ <sup>62</sup>, однако влияние электроотрицательности на энергию связи будет вызывать повышение основности по отношению к атому углерода азид-иона по сравнению с его основностью относительно атома водорода, а основность фторид-иона по отношению к атому углерода будет ниже его основности по отношению к атому водорода. Кроме того, основности по отношению к атому углерода анионов ацетоксима, азиды и нитрита\* будут увеличиваться по сравнению с их основностями по отношению к атому водорода за счет  $\alpha$ -эффекта. Следовательно, возможно, что наблюдаемый порядок нуклеофильности такой же, как и порядок основности по отношению к рассматриваемому атому углерода.

Особенно поразительным примером тенденции атомов фтора и (или) кислорода концентрироваться у одного и того же атома углерода является описанное Брэдли, Редвудом и Уиллисом образование стабильных твердых солей трифторметанола<sup>63</sup> при взаимодействии фторидов высших щелочных металлов с карбонилфторидом:



Интересным примером влияния  $\alpha$ -эффекта на равновесие является наблюдение Циннера и Риттера, показавших, что N,O-диметилгидроксиламин образует столь стойкие аддукты с альдегидами, что их можно перегонять без разложения<sup>64</sup>:



## 5. Экспериментальная часть

Для определения растворимостей газов трехгорлую колбу на 200 мл, снабженную калиброванной капельной воронкой, газовой бюреткой на 100 мл с водяной рубашкой (при  $25 \pm 2^\circ$ ) и соединенную с вакуумной линией, погружали на 90% в водную баню (при  $25 \pm 2^\circ$ ). К вакуумной

\* В данном обсуждении мы имеем в виду основность атомов кислорода нитрит-иона.

линии были присоединены вакуумный насос, манометр Маклеода, резиновый баллон и цилиндр с газом, растворимость которого измерялась. Уровень запорной жидкости (ртуть) в газовой бюретке был поднят до крана в верхней части бюретки, этот кран и кран капельной воронки были затем закрыты, и оставшаяся часть системы (колба, вакуумная линия, манометр и трубка, ведущая к баллону и цилиндру с газом) откачивались до 0,1 мм или меньше. Кран, ведущий к вакуумному насосу и манометру, закрывали и заполняли систему газом до тех пор, пока резиновый баллон не показывал, что внутреннее давление не превышало внешнее. Затем открывали кран, ведущий к газовой бюретке, и когда бюретка частично заполнялась газом, внутреннее и внешнее давление уравнивалось с помощью уравнивательной склянки. Затем кран между колбой и вакуумной линией закрывали и добавляли измеренный объем воды (освобожденной от газа) через капельную воронку в колбу, где она перемешивалась магнитной мешалкой.

В опытах с метилмеркаптаном уровень ртути в газовой бюретке затем повышали таким образом, чтобы привести систему к атмосферному давлению (или к известному давлению ниже атмосферного). В случае более растворимого диметилового эфира давлению позволяли падать вплоть до 450 мм (определение производили измерением разницы в уровнях ртути между газовой бюреткой и уравнивательной склянкой с последующим вычитанием из барометрического давления). В каждом случае, после того как система достигала равновесия, добавляли воду, и процесс повторяли.

Как было определено путем заполнения водой и измерения ее объема, объем колб и трубок, ведущих к кранам, равен 260 мл. Количество метилмеркаптана или диметилового эфира, присутствующих в паровой фазе, было рассчитано с использованием законов идеального газа с поправкой на давление паров воды, причем предполагалось, что они насыщают содержимое колбы, но отсутствуют в газовой бюретке. Оба газа настолько растворимы в воде, что отклонения от идеальности и даже поправка на давление водяного пара не изменяла значительно полученных результатов. Концентрация метилмеркаптана или диметилового эфира в водной фазе была рассчитана из объема прибавленной воды и количества растворенного вещества, исчезнувшего из паровой фазы. В пяти опытах с диметиловым эфиром отношение концентрации эфира в водной фазе к парциальному давлению эфира (в мм) в паровой фазе было  $(13,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ . Три опыта с метилмеркаптаном дали соотношение  $(4,34 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$ .

Растворимости диметилсульфида, тиофенола и тиоанизола в воде были определены измерением поглощения в УФ области насыщенных растворов (после разбавления). Исследуемую жидкость энергично перемешивали с водой по крайней мере в течение 4 часов в колбе Эрленмейера на водяной бане ( $25 \pm 2^\circ$ ). В случае диметилсульфида непрозрачная суспензия разделяется на два прозрачных слоя довольно скоро после прекращения перемешивания.

В случае тиофенола (все опыты проведены под азотом) и тиоанизола непрозрачная суспензия центрифугировалась (при  $25 \pm 2^\circ$ ), пока по крайней мере водный слой не становился прозрачным. В каждом случае образец прозрачного водного слоя отбирали шприцем и разбавляли до такого объема, чтобы получить растворы с оптической плотностью 1,0—2,0 при длинах волн, при которых будут проводиться измерения.

Разбавления были сделаны путем приливания известного объема более концентрированного раствора в мерную колбу, уже содержащую такое количество воды, которого достаточно, чтобы после приливания



концентрированного раствора довести общий объем до метки. Такая методика позволяет избежать потерь растворенных паров. Для определения необходимых коэффициентов экстинкции стандартные растворы веществ в метаноле разбавляли водой таким образом, чтобы конечные растворы, используемые для спектральных измерений, содержали не более 1% метанола. Для сравнения пользовались водой, содержащей такое же количество метанола. Хотя диметилсульфид поглощает довольно интенсивно ниже 2200 Å, выше 2000 Å не наблюдается максимума поглощения. Коэффициенты экстинкции, увеличивающиеся от 242 до  $1576 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , были измерены при десяти длинах волн от 2300 до 1975 Å. Измерения \* насыщенных растворов (после разбавления) дали величину растворимости  $0,353 \pm 0,004 \text{ M}$ . Для тиоанизола и тиофенола измерения были сделаны в максимумах поглощения, при 2500 и 2360 Å соответственно; коэффициенты в экстинкции 9060 и  $7400 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а рассчитанные по этим данным растворимости  $4,07 \cdot 10^{-3}$  и  $7,56 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  в воде при 25°. Сакодинский и Бабков дают для растворимости тиофенола значения  $(8,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-3} \text{ M}$  и  $(11,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ M}$  при 20 и 40° соответственно<sup>65</sup>.

## 6. Приложение

Энтальпии образования, энтропии и свободные энергии образования для большинства кислородсодержащих органических соединений были взяты из обзора Грина<sup>66</sup>, а значения их для элементов и большинства других соединений не более, чем с двумя атомами углерода, взяты из книги Россини и сотрудников<sup>67</sup>. Когда энтальпия образования либо энтропия были взяты из какого-либо другого источника, то свободная энергия образования рассчитывалась в настоящей работе. Другие источники были использованы для энтальпий образования метилмеркаптана<sup>68</sup>, тиофенола<sup>68</sup>, тиоанизола<sup>68</sup>, диметилсульфида<sup>68</sup>, диметилового эфира<sup>39</sup>, диэтилового эфира<sup>39</sup>, диизопропилового эфира<sup>39</sup>, гидроперекиси трет.-бутила (рассчитанное значение)<sup>69</sup>, перекиси трет.-бутила<sup>69</sup>, перекиси водорода<sup>70</sup>, изобутиронитрила<sup>71</sup>. Энтальпии образования метилэтилкетона и анизола в газовой фазе были рассчитаны по данным для жидкой фазы<sup>66</sup> с использованием описанных теплот испарения ( $8,31 \text{ ккал/моль}$ ) для метилэтилкетона и величины ( $10,96 \text{ ккал/моль}$ ) — для анизола, вычисленных по методу Клагеса<sup>72</sup>. Для расчета энтальпии образования изопропилфторида была использована энтальпия гидрогенизации при 248° изопропилфторида до пропана и фтористого водорода<sup>73</sup>. Удельные теплоемкости водорода<sup>67</sup>, фтористого водорода<sup>67</sup>, пропана<sup>40</sup> и изопропилфторида \*\* при 25° были использованы для расчета энтальпии гидрогенизации при 25° \*\*\*. Это значение ( $-20,69 \text{ ккал/моль}$ ) приводит к величине  $-68,33 \text{ ккал/моль}$  для теплоты образования изопропилфторида.

Энтропии диэтилового эфира, диизопропилового эфира и метилэтилкетона были рассчитаны по правилу Бенсона и Басса об аддитивности свойств групп, а энтропии анизола, гидроперекиси трет.-бутила, пере-

\* Использовался спектрофотометр марки *Сазу*, модель 14.

\*\* Величина  $19,48 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1}$  была рассчитана по методу аддитивности вклада связей<sup>70</sup>.

\*\*\* Использование постоянных удельных теплоемкостей в температурном интервале 25—248° основано на приближении, согласно которому удельные теплоемкости пропана и изопропилфторида будут увеличиваться на одну и ту же величину в этом интервале. Изменениями в относительных удельных теплоемкостях водорода и фтористого водорода можно пренебречь.

киси трет.-бутила, тиофенола, тионизола\*, изобутиронитрила\*\* и изопропилфторида были рассчитаны из правила об аддитивности вкладов связей<sup>70</sup>.

Для перекиси водорода, метилмеркаптана и диметилсульфида использованы величины энтропии, приводимые Бенсоном и Бассом<sup>70</sup>. Были использованы литературные данные по растворимостям диэтилового эфира<sup>74</sup>, диизопропилового эфира<sup>75</sup>, анизола<sup>76</sup>, сероводорода<sup>77</sup>, водорода<sup>78</sup> и метанона<sup>79</sup> в воде при 25° и по давлению паров чистой воды, диэтилового эфира<sup>74</sup>, диизопропилового эфира<sup>80</sup> и диметилсульфида<sup>81</sup> при 25°. Давление паров тиофенола было рассчитано по уравнению, выведенному из данных при более высоких температурах<sup>82</sup>, а давление паров тионизола из его точки кипения<sup>83</sup> и по диаграмме № 10 из книги Драйзбаха<sup>84</sup>. Для расчетов метанола и этанола указанных концентраций давление паров спирта дано в табл. 3<sup>74</sup>. Мы принимали, что парциальное давление синильной кислоты<sup>74</sup> (концентрация 1,83 М) при 18° повышается во столько же раз, что и давление пара чистой синильной кислоты<sup>74</sup> при повышении температуры до 25°. Парциальное давление ацетонитрила было рассчитано интерполяцией и экстраполяцией из данных для растворов одинаковых концентраций при 20 и 30°<sup>74</sup>. Данные по парциальным даблениям изопропилового спирта<sup>85</sup>, фенола<sup>74</sup>, ацетона<sup>74</sup> и метилэтилкетона<sup>74</sup> для концентраций, близких к концентрациям, указанным в табл. 3, и температурах в интервале 35—90° были приведены к общей концентрации, и был построен график  $\log p$  относительно 1/T. Из полученных несколько изогнутых линий экстраполяцией было вычислено парциальное давление при 25°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hine, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3239 (1963).
2. C. G. Swain, C. B. Scott, Там же, **75**, 141 (1953).
3. A. J. Parker, Proc. Chem. Soc., **1961**, 371.
4. J. F. Bunnett, C. F. Hauser, K. V. Nahabedian, Там же, **1961**, 305.
5. J. Hine, Physical Organic Chemistry, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., 1962.
6. B. Miller, Proc. Chem. Soc., **1962**, 303.
7. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
8. J. F. Bunnett, Ann. Rev. Phys. Chem., **14**, 271 (1963).
9. T. N. Hall, J. Org. Chem., **29**, 3587 (1964).
10. W. P. Jencks, M. Gilchrist, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4651 (1964).
11. J. Gerstein, W. P. Jencks, Там же, **86**, 4655, 1964.
12. W. P. Jencks, Progr. Phys. Org. Chem., **2**, 63 (1964).
13. D. J. Cram, Chem. Eng. News, **41** (33), 92 (1963).
14. G. G. Hammer (неопубликованные данные).
15. S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5151 (1958).
16. P. H. Given, J. Chem. Soc., **1943**, 589.
17. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960, стр. 88—105.
18. J. Murto, Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A11**, № 117 (1962).
19. A. I. Biggs, R. A. Robinson, J. Chem. Soc., **1961**, 388.
20. M. M. Kreevoy, E. T. Harper, R. E. Duvall, H. S. Wilgus, III, L. T. Ditsch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4899 (1960).
21. M. M. Kreevoy, B. E. Eichinger, F. E. Stary, E. A. Katz, J. H. Selstedt, J. Org. Chem., **29**, 1641 (1964).

\* Поскольку вклады  $C_6H_5-H$  и  $C_6H_5-C$  связей на 1,2 и соответственно 1,0 энтр. ед. меньше вкладов связей  $C-H$  и  $C-C$ , принималось, что вклады связей  $C_6H_5-O$  и  $C_6H_5-S$  на 1,1 энтр. ед. меньше, чем вклады связей  $C-O$  и  $C-S$  соответственно. При использовании получаемого таким образом вклада связи  $C_6H_5-O$ , энтропию фенола можно рассчитать с ошибкой лишь в 0,56 энтр. ед.

\*\* Эта величина (74,8 энтр. ед.) была рассчитана путем прибавления к энтропии ацетонитрила<sup>67</sup> вклада еще двух связей  $C-C$  и четырех  $C-H$  связей и внесения поправки на эффект симметрии.

22. R. M. Izatt, J. J. Christensen, R. T. Pack, R. Bench, *Inorg. Chem.*, **1**, 828 (1962).
23. H. C. Brown, D. H. McDaniel, O. Hafliger, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, E. A. Braude and F. C. Nachod, Ed., Acad. Press Inc., New York, N. Y., 1955, глава 14.
24. J. Hine, M. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5266 (1952).
25. P. S. Skell, Suhr, *Chem. Ber.*, **94**, 3317 (1961).
26. R. P. Bell, D. P. Onwood, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1557 (1962).
27. P. Ballinger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 795 (1960).
28. I. M. Kothoff, *Rec. trav. chim.*, **46**, 350 (1927).
29. H. Walba, R. W. Isenee, *J. Org. Chem.*, **26**, 2789 (1961).
30. R. P. Bell, J. C. Clunie, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 439 (1952).
31. W. F. Yates, R. L. Heider, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4153 (1952).
32. R. W. Redding (неопубликованные данные).
33. D. P. Evans, J. R. Young, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1310.
34. K. Koelichen, *Ztschr. physik. Chem.*, **33**, 129 (1900).
35. J. O. Edwards, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).
36. O. Exner, J. Jonaš, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2296 (1962).
37. W. Herold, *Ztschr. physik. Chem.*, **18B**, 265 (1932).
38. I. L. Gauditz, Там же, **48B**, 228 (1941).
39. G. Pilcher, A. S. Pell, D. J. Coleman, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 499 (1964).
40. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press, Pittsburgh, Pa., 1953.
41. K. S. Pitzer, E. Catalano, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4844 (1956).
42. G. Illuminati, H. Gilman, Там же, **71**, 3349 (1949).
43. M. E. Cain, M. B. Evans, D. F. Lee, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1694.
44. G. K. Hugnes, E. O. F. Thompson, *Nature*, **164**, 365 (1949).
45. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1959, глава X.
46. J. F. Bunnett, E. Baciocchi, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 238.
47. H. R. McCleary, L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2254 (1941).
48. M. F. Hawthorne, G. S. Hammond, B. M. Graybill, Там же, **77**, 486 (1955).
49. M. L. Bender, W. A. Glasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1590 (1959).
50. R. G. Burns, B. D. England, *Tetrahedron Letters*, **1960**, № 24, 1.
51. I. R. Alet, B. D. England, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5259.
52. J. E. Leffler, *Science*, **117**, 340 (1953).
53. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
54. J. F. Bunnett, G. T. Davis, Там же, **76**, 3011 (1954).
55. J. F. Bunnett, *Quart. Rev.*, **12**, 1 (1958).
56. J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5969 (1957).
57. M. Green, R. F. Hudson, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 149.
58. R. F. Hudson, M. Green, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1055.
59. C. V. King, A. V. Marion, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 977 (1944).
60. N. Yui, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **20**, 390 (1941); *C. A.*, **36**, 1230<sup>8</sup> (1942).
61. H. H. Broene, T. De Vries, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1644 (1947).
62. H. Schmid, R. Marchgraber, F. Dunkl, *Ztschr. Elektrochem.*, **43**, 337 (1937).
63. D. C. Bradley, M. E. Redwood, C. J. Willis, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 416.
64. G. Zinner, W. Ritter, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **2**, 399 (1963).
65. К. И. Сакодинский, С. И. Бабков, *Хим. наука и пром.*, **4**, 133 (1959).
66. J. H. Green, *Quart. Rev.*, **15**, 125 (1961).
67. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, *National Bureau of Standards Circular 500*, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1952.
68. H. Mackle, P. A. G. O'Hare, *Tetrahedron*, **19**, 961 (1963).
69. S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1007 (1964).
70. S. W. Benson, J. H. Buss, Там же, **29**, 546 (1958).
71. F. W. Evans, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 255 (1959).
72. G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1955, стр. 90, 91.
73. J. R. Lacher, A. Kianpour, J. D. Park, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1454 (1950).
74. J. Timmermans, *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, vol. 4, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1960.
75. D. E. Campbell, A. H. Laurene, H. M. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6193 (1952).
76. L. J. Andrews, R. M. Keefer, Там же, **72**, 3113 (1950).

77. J. Kendall, J. C. Andrews, Там же, **43**, 1545 (1921).
78. I. R. Krichevsky, J. S. Kasarnovsky, Там же, **57**, 2168 (1935).
79. W. F. Glaussen, M. F. Polglase, Там же, **74**, 4817 (1952).
80. E. R. Nicoline, Ann. chim. (Paris), **6**, 582 (1951).
81. P. T. White, D. G. Barnard-Smith, F. A. Fidler, Ind. Eng. Chem., **44**, 1430 (1952).
82. D. W. Scott, J. P. McCullough, W. N. Hubbard, J. F. Messerley, I. A. Hassenlopp, F. R. Frow, G. Waddington, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5463 (1956).
83. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., **1948**, 1820.
84. R. R. Dreisbach, P-V-T Relationships of Organic Compounds, 3rd Ed., Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio, 1952.
85. H. Wilson, F. L. Simons, Ind. Eng. Chem., **44**, 2214 (1952).

Технологический институт  
Атланта, штат Джорджия

---