

УДК 547.241+541.127

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТТА С КОНСТАНТАМИ σ^{Φ} В ХИМИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Т. А. Мастрюкова и М. И. Кабачник

В статье приводится обзор применения уравнения Гамметта к фосфор-органическим реакциям и равновесиям при использовании констант σ^{Φ} . Дается возможно более полный список констант σ^{Φ} . Анализ применения констант σ^{Φ} показывает, что линейные корреляции констант скорости и равновесия фосфор-органических реакций достигаются обычно лишь в тех случаях, когда атом фосфора не является реакционным центром.

Для реакций, протекающих непосредственно по фосфору, линейные корреляции достигаются при использовании функции индукционных (σ_I^{Φ}) и резонансных (σ_R^{Φ}) констант, именно: $\Sigma(\sigma_I^{\Phi} + \alpha\sigma_R^{\Phi})$. Излагается способ вычисления констант σ_I^{Φ} и σ_R^{Φ} и приводится возможно полный список этих констант для различных групп, присоединенных к фосфору.

На примерах 124 реакционных серий демонстрируется, что функция $\Sigma(\sigma_I^{\Phi} + \alpha\sigma_R^{\Phi})$ позволяет построить универсальную систему ор-анализа реакций, равновесий и некоторых физических констант в химии фосфорорганических соединений на основе уравнения $\log K = \log K^0 + \rho\Sigma(\sigma_I^{\Phi} + \alpha\sigma_R^{\Phi})$ с высокими коэффициентами корреляции. Обсуждается также зависимость констант α и ρ от типа реакции и ее механизма.

Библиография — 117 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1751
2. Константы заместителей у атома фосфора, σ^{Φ}	1752
3. Корреляция констант равновесия и скорости реакций с константами σ^{Φ}	1752
4. Разделение констант σ^{Φ} на индукционные и резонансные составляющие	1760
5. Индукционные (σ_I^{Φ}) и резонансные (σ_R^{Φ}) составляющие констант σ^{Φ}	1767
6. Корреляция констант скорости реакций нуклеофильного замещения у атома фосфора	1770
7. Корреляция данных физико-химических исследований	1774
8. Специфичность констант σ^{Φ} . Стерические влияния	1776

1. Введение

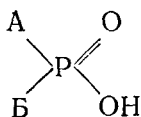
Характерная черта исследований реакционной способности фосфор-органических соединений последних лет — это измерение большого числа констант скорости и равновесия и применение к ним корреляционных уравнений.

Впервые уравнение Гамметта¹:

$$\log \frac{K}{K^0} = \rho\sigma \quad (1)$$

с использованием констант σ_p и σ_m ² было применено к фосфорорганическим соединениям в 1953 г. Жаффе, Фридманом и Доком³ на примере ионизации ароматических фосфоновых кислот. В 1956 г. Кабачник⁴ показал, что уравнение Гамметта применимо к самым разнообразным кис-

лотам фосфора



а не только к ароматическим, если использовать константы σ^{Φ} , специфические для заместителей, связанных с атомом фосфора:

$$pK = pK^0 - \rho \Sigma \sigma^{\Phi} \quad (2)$$

Для вывода констант σ^{Φ} тогда было обработано ~ 150 констант ионизации кислот фосфора в воде и в 50%-ном водном спирте и получены первые 57 констант σ^{Φ} . Использование этих констант привело к вполне удовлетворительным корреляциям констант ионизации pK_a кислот (табл. 2, серии №№ 1, 5, 12, 13).

2. Константы заместителей у атома фосфора, σ^{Φ}

В последние годы накопилось много количественных данных по константам равновесия и скорости реакций фосфорорганических соединений. Часть из этих данных была использована для вывода новых констант σ^{Φ} . Так, Кабачником, Мастрюковой, Мелентьевой и Шиповым⁵⁻⁷ были определены константы σ^{Φ} для C_6H_5O- , $p-CH_3C_6H_4O-$, *цикло*- C_5H_9- и $CH_2=CH-$ групп; Кабачником, Балуевой и др.^{8,9} — для *цикло*- $C_6H_{11}-$, $NC-CH_2CH_2-$ и $C_6H_{13}O-$ групп. Рысс и Тульчинский¹⁰ определили константу σ^{Φ} фтора, непосредственно присоединенного к фосфору, и т. д. Однако большинство количественных данных оставалось не обработанными, в то время как воспользовавшись ими можно было вывести ряд новых констант σ^{Φ} .

В графе 3 табл. 1 приводится полная сводка констант σ^{Φ} как опубликованных ранее, так и вычисленных нами по литературным данным. Многие из этих констант получены как средние величины из нескольких измерений в разных реакционных сериях и затем многократно успешно использованы в различных корреляциях. Эти константы достаточно надежны, и в табл. 1 они набраны жирным шрифтом. Менее надежные константы набраны обычным шрифтом; наименее точные из них приводятся с одним десятичным знаком.

3. Корреляция констант равновесия и скорости реакций с константами σ^{Φ}

Константы σ^{Φ} оказались применимыми во всех тех случаях, когда реакция не затрагивает непосредственно атом фосфора, т. е. тогда, когда атом фосфора не подвергается непосредственной атаке, и следовательно, не разрываются и не образуются новые σ -связи фосфора.

В табл. 2 приведены данные корреляций констант ионизации (pK_a) фосфорорганических кислот в различных средах. Как видно, константы ионизации кислот различных химических типов: фосфорных и фосфоновых (первая, вторая ступень ионизации), фосфиновых, фосфонистых, моноио-, моноселено-, дитиокислот фосфора, а также константы ионизации солей фосфониев как кислот хорошо удовлетворяют линейной корреляции с $\Sigma \sigma^{\Phi}$, вне зависимости от природы группировок, присоединенных к фосфору: алкильных, циклоалкильных, алкильных групп с электроотрицательными заместителями, арильных с различными заме-

ТАБЛИЦА 1

Константы заместителей σ^* , σ^{Φ} , σ_I^{Φ} и σ_R^{Φ}

R	σ^*	σ^{Φ}	σ_I^{Φ}	σ_R^{Φ}	Ссылки на литературу	
					σ^*	σ^{Φ}
1	2	3	4	5	6	7
H	0,49	0	0	0	11	4
CH ₃	0	-0,96	-0,96	0	11	4
C ₂ H ₅	-0,100	-0,10	-1,10	0	11	4
C ₃ H ₇	-0,115	-1,18	-1,18	0	11	4
<i>i</i> -C ₃ H ₇	-0,190	-1,30	-1,30	0	11	4
C ₄ H ₉	-0,130	-1,22	-1,22	0	11	4
<i>i</i> -C ₄ H ₉	-0,125	-1,30	-1,30	0	11	4
втор.-C ₄ H ₉	-0,210	-1,36	-1,36	0	11	4
трет.-C ₄ H ₉	-0,300	-1,55	-1,55	0	11	4
C ₆ H ₁₁	-0,162	-1,21	-1,21	0	11	12*
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	-0,162	-1,27	-1,27	0	11	12*
нео-C ₅ H ₁₁	-0,165	-1,44	-1,44	0	11	13*
трет.-C ₅ H ₁₁		-1,54	-1,54	0		13*
C ₆ H ₁₃		-1,21	-1,21	0		12*
		-1,19	-1,19	0		13*
<i>i</i> -C ₆ H ₁₃		-1,21	-1,21	0		12*
C ₆ H ₁₇		-1,11	-1,11	0		8
C ₁₂ H ₂₅		-1,24	-1,24	0		13*
цикло-C ₆ H ₉	-0,200	-1,25	-1,25	0	11	6
цикло-C ₆ H ₁₁	-0,17	-1,19	-1,19	0	14	8
CH ₂ =CH	0,59	-0,68	0,22	-0,90	15	16
CH ₂ =CH-CH ₂	0,23	-0,83	-0,50	-0,33	15*	13*
C ₆ H ₅ CH ₂	0,215	-0,69	-0,53	-0,16	11	13*
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	0,08	-1,06	-0,80	-0,26	11	17*
(C ₆ H ₅) ₂ CH	0,405	-0,73	-0,15	-0,58	11	17*
(C ₆ H ₅) ₃ C		-1,02				13*
C ₆ H ₅ CH=CH	0,41	-0,58	-0,14	-0,44	11	13*
C ₆ H ₅ C≡C	1,35	0,28	1,72	-1,44	11	17*
HOCH ₂	0,555	-0,55	0,14	-0,69	11	4
ClCH ₂	1,05	-0,05	1,13	-1,18	11	18
BrCH ₂	1,00	0,0	1,0	-1,0	11	4
ICH ₂	0,85	-0,1	0,7	-0,8	11	4
C ₆ H ₅ OCH ₂	0,85	-0,2	0,7	-0,9	11	17*
(CH ₃) ₃ SiCH ₂	-0,26	-1,6	-1,5	-0,1	11	13*
Cl ₂ CH	1,94	0,27	2,90	-2,63	11	4
Cl ₃ C	2,61	0,3	4,2	-3,9	15	4
F ₃ C	2,49	0,7	4,0	-3,3	15	4 ^a
BrCH ₂ CH ₂	0,26	-0,8	-0,4	-0,4	11	13*
	0,40	-0,8	-0,2	-0,6	15	13*
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	0,27	-0,77	-0,42	-0,35	15*	12*
NCCH ₂ CH ₂	0,80	-0,6	0,6	-1,2	11	8
	0,49	-0,6	0,0	-0,6	15*	8
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂	0,16	-0,72	-0,65	-0,07	15*	12*
HO		0				4
HO	1,31	-0,39	1,65	-2,04	15	4
CH ₃ O	1,73	-0,12	2,48	-2,61	19*	4
C ₂ H ₅ O	1,64	-0,21	2,30	-2,52	19*, 20*	4
C ₃ H ₇ O	1,57	-0,32	2,16	-2,48	19*, 20*	4
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O	1,51	-0,29	2,04	-2,34	19*, 20*	4
C ₄ H ₉ O	1,55	-0,41	2,13	-2,54	19*, 20*	4
<i>i</i> -C ₄ H ₉ O	1,52	-0,30	2,06	-2,36	19*, 20*	4
C ₅ H ₁₁ O	1,52	-0,39	2,06	-2,45		21*
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ O	1,52	-0,38	2,06	-2,45		22*
нео-C ₅ H ₁₁ O	1,51	-0,29	2,04	-2,33		21
C ₆ H ₁₃ O		-0,32				9
	1,51	-0,40	2,04	-2,44		21*
(CH ₃) ₃ C-CH(CH ₃)O	1,46	-0,5	1,95	-2,45		21; $\sigma_R^{\Phi 23}$ *
ClCH ₂ CH ₂ O		0,03			по σ^{Φ} и σ_R^{Φ}	9*

ТАБЛИЦА (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
цикло- $C_6H_{11}O$ C_6H_5O	2,24 1,91 ⁶	-0,35 -0,06 -0,14			15	24*
$p-CH_3C_6H_4O$			2,83	-2,89		5 5
CH_3S	1,47	0,15	1,96	-1,81	25*	26*
C_2H_5S	1,44	0,09	1,90	-1,81	27*	26*, 28*
C_3H_7S	1,38	-0,06	1,78	-1,84	27*	26*
$i-C_3H_7S$	1,47	-0,06	1,96	-2,02	27*	26*
$(CH_3)_2N$	0,62	-1,22	0,27	-1,49	29*	30*
$(C_2H_5)_2N$	0,39	-1,54	-0,18	-1,36		31*, σ_R^{Φ} 32*
$p-CH_3C_6H_4NH$		-1,7				33*
F	3,10	0,56	5,21	-4,65	15	10
Cl	2,68	0,93	4,37	-3,44	15	9*
C_6H_5	0,62	-0,48	0,27	-0,76	15	4
		-0,59 ^B				6
C_6F_5	4,07	-0,02	7,13	-7,15	39*	39*

Ароматические группы

R	σ^{Φ}	Ссылки на литературу	R	σ^{Φ}	Ссылки на литературу
$m-CH_3NH_2C_6H_4$	0,3	4	$p-CH_3C_6H_4$	-0,60 -0,72 ^B	4 16
$p-(CH_3)_2NHC_6H_4$	0,3	4	$m-C_2H_5NHC_6H_4$	-0,62	4
$m-C_2H_5NH_2C_6H_4$	0,3	4	$p-HOC_6H_4$	-0,65	4
$p-NO_2C_6H_4$	0,13	4	$m-CH_3NHC_6H_4$	-0,65	4
$m-NO_2C_6H_4$	0,10	4	$p-C_2H_5OC_6H_4$	-0,66	4
$p-NH_2SO_2C_6H_4$	0,00	4	$m-C_4H_9NHC_6H_4$	-0,67	4
$p-CNC_6H_4$	-0,04	34*	$p-(CH_3)_2NC_6H_4$	-0,68 -0,91	4 41*
$p-HOCOC_6H_4$	-0,14	4		-1,17 ^B	38*
$m-HOCOC_6H_4$	-0,18	4	$p-NH_2C_6H_4$	-0,78	4
$m-ClC_6H_4$	-0,22	4	$p-NH_2NHC_6H_4$	-0,79	4
$m-BrC_6H_4$	-0,23	4	$p-CH_3NHC_6H_4$	-0,81	4
$p-CH_3OCOC_6H_4$	-0,24	35*	$p, m-CH_2O_2C_6H_3$	-0,55	4
$p-BrC_6H_4$	-0,25	4	$p-C_6H_5COOC_6H_4$	-0,02	40*
$p-ClC_6H_4$	-0,29	4			
$m-HOC_6H_4$	-0,32	4			
$m-OCOC_6H_4$	-0,42	4			
$p-OCOC_6H_4$	-0,42	4			
$m-CH_3OC_6H_4$	-0,45 ^B	36*, 37			
$m-NH_2NHC_6H_4$	-0,46	4			
$p-CH_3CONHC_6H_4$	-0,49	4			
$p-C_2H_5SC_6H_4$	-0,50	4			
$m-CH_3C_6H_4$	-0,55 ^B	37*			
$m-NH_2C_6H_4$	-0,56	4			
$p-CH_3OC_6H_4$	-0,59	4			
	-0,74 ^B	16			

а В оригинале опечатка: σ^{Φ} вместо 0,7 напечатано 0,50.

б Выведена как средняя из многих корреляций фосфорорганических реакций.

в При двух и более арильных группах при фосфоре.

* Звездочкой отмечены работы, по данным которых нами вычислены соответствующие значения σ .

Корреляция констант ионизации кислот фосфора в водно-спиртовой среде с константами σ^{Φ} , $pK = pK^0 - \rho \sum \sigma^{\Phi}$; $\alpha = 1,00$

№ серии	Кислота	Температура, °C	Содержание спирта, %	Число точек, <i>n</i>	pK_a^0	$\rho \pm S_{\rho}$	<i>r</i>	Стандарт- ное отклоне- ние, <i>S</i>	Ссылки на литературу
1	АБРООН		0	58	1,00	$0,99 \pm 0,03$	0,976		4
2	АБРООН	20	0	8	0,98	$1,06 \pm 0,12$	0,965	0,27	42*
3	АБРООН	20	0	5	1,05	$0,95 \pm 0,10$	0,982	0,21	43*
4	АБРООН	20	7	20	1,02	$1,04 \pm 0,02$	0,995	0,07	44
5	АБРООН		50	17	2,01	$1,31 \pm 0,04$	0,993		4
6	АБРООН	20	50	16	2,05	$1,24 \pm 0,03$	0,995	0,07	44
7	АБРООН	22	75	19	2,41	$1,49 \pm 0,12$	0,950	0,30	24*
8	АБРООН	20	80	23 ^a	2,70	$1,22 \pm 0,03$	0,993	0,03	44
9	АБРООН	22	95	17 ^b	2,90	$1,58 \pm 0,14$	0,953	0,33	24*
10	АБРООН	20	100	6	6,70	$0,91 \pm 0,09$	0,982	0,15	43*
11	Ar ₃ POOH	23	ТГФ	60	2,17	$1,49 \pm 0,05$	0,995	0,05	45*
12	AP (O) (O ⁻) OH		0	47	6,13	$1,79 \pm 0,08$	0,955		4
13	AP (O) (O ⁻) OH		50	19	7,59	$1,36 \pm 0,04$	0,992		4
14	ArP (H) OOH	25	0	6	1,14	$1,20 \pm 0,14$	0,974	0,06	34*
15	ABPSON	20	7	8	0,70	$0,92 \pm 0,02$	0,995	0,07	46
16	ABPSON	20	80	23	2,06	$1,31 \pm 0,02$	0,995	0,06	46
17	ABPSON	20	100	5	6,79	$0,70 \pm 0,10$	0,945	0,10	43*
18	ABPSeOH	20	7	6	0,56	$0,88 \pm 0,02$	0,999	0,03	47
19	ABPSeOH	20	80	6	1,77	$1,34 \pm 0,03$	0,992	0,11	47
20	ABPSSH	20	7	17	1,74	$-0,01 \pm 0,05$	0,978 ^B	0,12	48*
21	ABPSSH	20	80	17	2,64	$-0,02 \pm 0,03$	0,994 ^B	0,06	48*
22	<i>p</i> -АБР (O) C ₆ H ₄ COOH	25	50	6	4,88	$0,02 \pm 0,01$	0,999 ^B	0,02	49*
23	<i>m</i> -АБР (O) C ₆ H ₄ COOH	25	50	5	5,05	$0,04 \pm 0,01$	0,999 ^B	0,02	49*
24	[Ar ₃ P ⁺ -CH ₂ COC ₆ H ₅] X ^{-Г}	20	50	5	3,29	$1,79 \pm 0,19$	0,983	0,12	36*
25	[Ar ₃ P ⁺ -CH ₂ COC ₆ H ₅] X ^{-Г}	20	80	6	3,27	$1,58 \pm 0,16$	0,979	0,17	36*
26	[R ₃ P ⁺ -CH ₂ COC ₆ H ₅] X ^{-Г}	20	95	4	2,54	$2,11 \pm 0,11$	0,997	0,12	50*
27	$\left[\text{Ar}_3\text{P}^+ - \text{CH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{-O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-O} \end{array} \right] \text{Br}^-$		95	9	6,22	$2,02 \pm 0,21$	0,964	0,23	37*

^a Точка, отвечающая (C₆H₅O)₂POOH исключена.

^b Точки, отвечающие (ArO)₂POOH и (ClCH₂) (ArO) POOH исключены.

^B Коэффициент корреляции вычислен при повороте осей координат на 45°.

^Г X равен Cl или Br

* Звездочкой отмечены работы, данные которых использованы для корреляций.

стителами, а также алкоксильных, ароксильных и других групп (см. рис. 1, 2, и 3). Необходимо отметить, что с другими известными константами $\sigma(\sigma^*, \sigma^0, \sigma_p, \sigma_m$ и т. д.) такой универсальной корреляции не наблюдается вовсе. Если в случае алкильных заместителей хорошая корре-

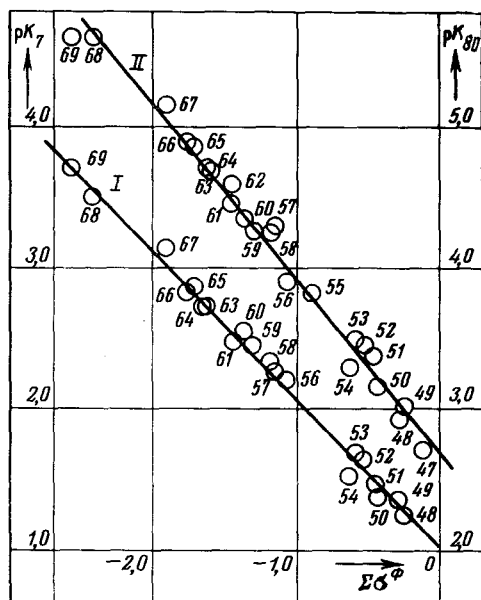


Рис. 1. Зависимость констант ионизации (pK_a) кислот фосфора типа АБРООН от $\Sigma\sigma^\Phi$ в 7 %-ном (I) и в 80 %-ном (II) водном спирте (см. табл. 2, серии 4 и 8). Для изученных кислот указаны номера точек и заместители А и Б: 47 — C_6H_5O , C_6H_5O ; 48 — CH_3O , CH_3O ; 49 — $p-CH_3C_6H_4O$, $p-CH_3C_6H_4O$; 50 — C_2H_5O , C_2H_5O ; 51 — C_6H_5O , OH ; 52 — $p-CH_3C_6H_4O$, OH ; 53 — $p-ClC_6H_4$, $p-ClC_6H_4$; 54 — C_6H_5O , C_6H_5O ; 55 — $CH_2=CH$, C_6H_5O ; 56 — $CH_2=CH$, OH ; 57 — $CH_2=CH$, C_6H_5 ; 58 — C_6H_5 , C_6H_5 ; 59 — C_6H_5 , $p-CH_3C_6H_4$; 60 — $CH_2=CH$, $CH_2=CH$; 61 — $p-CH_3C_6H_4$, $p-CH_3C_6H_4$; 62 — $p-CH_3OC_6H_4$, $p-CH_3OC_6H_4$; 63 — цикло- C_5H_9 , OH ; 64 — C_3H_7 , C_6H_5 ; 65 — цикло- C_5H_9 , C_6H_5 ; 66 — $i-C_3H_7$, C_6H_5 ; 67 — CH_3 , CH_3 ; 68 — C_4H_9 , C_4H_9 ; 69 — $i-C_4H_9$, $i-C_4H_9$.

ляция наблюдается при использовании констант σ^{*51} , а в случае арильных заместителей — констант σ^{051} и σ^{52} , то алкоксильные заместители остаются вне корреляций. Естественно, при этом единая корреляция остается неосуществимой.

Константы ионизации кислот, указанных в табл. 2, в ряде случаев принадлежат авторам этой статьи, в других — почерпнуты из литературы. Корреляционная обработка в большинстве случаев выполнена нами.

В табл. 3 приведена корреляция констант протолиза (pK_p) кислот фосфора в неводных средах индикатором-основанием гексаметоксикрасного.

ТАБЛИЦА 3

Корреляция констант протолиза кислот фосфора при 20° в неводных средах индикатором — основанием гексаметоксикрасного, $pK_p = pK_p^\circ - \rho \Sigma\sigma^\Phi$; $\alpha = 1,00$

№ серии	Кислота	Среда	n	pK_p°	$\rho \pm \Delta\rho$	r	S	Ссылки на литературу*
1	АБРООН	C_6H_6	4	-2,89	$6,11 \pm 0,03$	0,982	0,19	18
2	АБРООН	C_6H_5Cl	4	-3,51	$7,02 \pm 0,05$	0,994	0,12	18
3	АБРСОН	C_6H_6	7	-2,12	$1,00 \pm 0,05$	0,994	0,05	18
4	АБРСОН	C_6H_5Cl	7	-2,53	$1,06 \pm 0,04$	0,997	0,04	18
5	АБПSSH	C_6H_6	4	-1,29	$0,89 \pm 0,03$	0,992	0,05	18
6	АБПSSH	C_6H_5Cl	4	-2,20	$0,96 \pm 0,07$	0,990	0,05	18

* Приведены работы, данные которых использованы для корреляции.

В табл. 4 дана зависимость констант основности (pK_a) фосфинов, окисей фосфинов, фосфиниминов и других веществ от констант σ^F . Эти данные получены, главным образом, в нитрометане и принадлежат разным авторам. И здесь наблюдаются хорошие коэффициенты корреляции (см. также рис. 4 и 5).

Необходимо отметить попытку Гендерсона и Стрейли⁶¹ коррелировать pK_a фосфинов с индукционными константами σ^* . При этом наблюдается сильный разброс точек, в котором авторы усмотрели три параллельные прямые при относительно удовлетворительной корреляции для первичных, вторичных и третичных фосфинов. При использовании констант σ^F достигается единая корреляция для фосфинов всех типов с лучшим коэффициентом корреляции.

В табл. 5 приведены корреляции констант скорости некоторых реакций фосфорорганических соединений. Это алкилирование солей дитиокислот фосфора хлористым бензилом, бромирование двойной связи винильных производных фосфора, перегруппировка Пищимуки и др. (см. рис. 6, 7). Нужно отметить, к сожалению, что не всегда установлены механизмы реакций⁶⁵, что затрудняет использование σ -анализа.

Николаев и др.⁶⁶ показали, что константы σ^F применимы при корреляции количественных данных по экстракции солей актинидов фосфор-

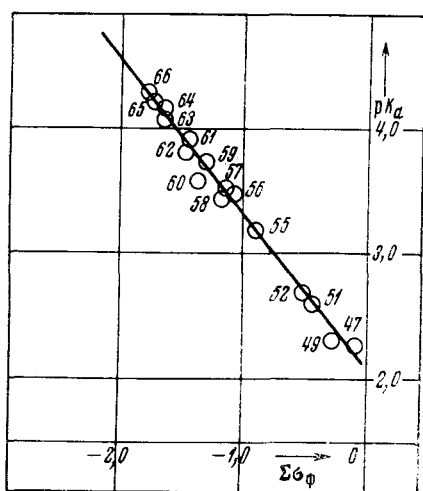


Рис. 2

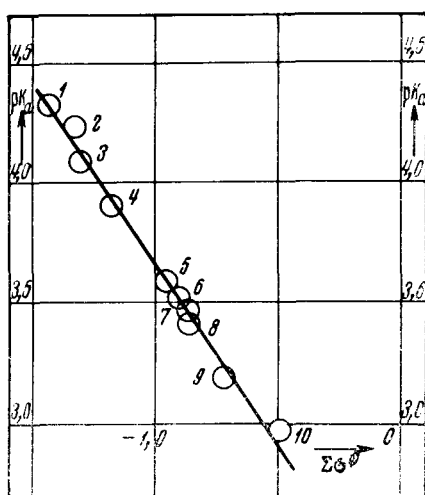


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость констант ионизации (pK_a) кислот фосфора типа АБРООН от $\Sigma\sigma^F$ в 50 %-ном водном спирте (см. табл. 2, серию 6; обозначения веществ см. рис. 1)

Рис. 3. Зависимость констант ионизации (pK_a) кислот фосфора типа Ag_2POON от $\Sigma\sigma^F$ в 60 %-ном водном тетрагидрофуране (см. табл. 2, серию 11): 1 — $p-CH_3C_6H_4$, $p-CH_3C_6H_4$; 2 — $p-CH_3OC_6H_4$, C_6H_5 ; 3 — $p-CH_3C_6H_4$, C_6H_5 ; 4 — C_6H_5 , C_6H_5 ; 5 — $p-ClC_6H_4$, C_6H_5 ; 6 — $p-BrC_6H_4$, C_6H_5 ; 7 — $m-BrC_6H_4$, C_6H_5 ; 8 — $m-ClC_6H_4$, C_6H_5 ; 9 — $p-ClC_6H_4$, $p-ClC_6H_4$; 10 — $p-NO_2C_6H_4$, C_6H_5

органическими экстрагентами из азотнокислых сред в органические растворители. При этом оказалось, что линейным корреляциям удовлетворяют не только эффективные константы экстракции (\bar{k}) или константы устойчивости комплексов, но даже и коэффициенты распределения (K_p); соответствующие данные приведены в табл. 6

ТАБЛИЦА 4

Корреляция констант основности (pK_a) фосфорорганических оснований с константами σ^F , $pK_a = pK_a^0 - \rho \sum \sigma^F$; $\alpha=1,00$

№ серии	Формула	Среда	n	pK_a^0	$\rho \pm S_\rho$	r	S	Ссылки на литературу
1	Ar_3P , 20°	80%-ный C_2H_5OH	6 ^a	0,26	$1,90 \pm 0,25$	0,968	0,12	53*
2	R_3P	C_2H_5OH	10	0,93	$2,11 \pm 0,56$	0,802	1,05	54*
3	R_3P	CH_3NO_2	25	-3,45	3,42	0,950		8
4	$XC_6H_4P(C_2H_5)_2$	CH_3NO_2	6	4,23	$4,61 \pm 0,26$	0,994	0,14	41*
5	R_3PO	CH_3NO_2	7	2,40	$1,69 \pm 0,19$	0,970	0,22	35*
6	$R_2P(O)-CH_2-P(O)R_2$	CH_3NO_2	10	4,59	$0,79 \pm 0,22$	0,985	0,25	55
7	$Ar_3P=NC_6H_5$	95%-ный C_2H_5OH	4	2,82	$3,41 \pm 0,12$	0,989	0,25	56*
8	$ABBP=NC_6H_5$	CH_3NO_2	9	13,17	$1,90 \pm 0,13$	0,981	0,24	57
9	$ABBP=NC_6H_4F-p$	CH_3NO_2	8	12,78	$1,89 \pm 0,15$	0,982	0,26	57
10	$XC_6H_4P(C_6H_5)_2=NC_6H_4NO_2-p$	CH_3NO_2	6	14,34	$2,49 \pm 0,16$	0,992	0,12	58*
11	$ABP(=NR)(NHR')$	CH_3NO_2	10	13,02	1,68	0,981	0,30	59
12	цикло- $(R_2PN)_3$	CH_3NO_2	10	2,49	$1,24 \pm 0,11$	0,971	0,97	60*

^a Точка, отвечающая $(p-ClC_6H_4)_3P$ исключена, ср.⁵³.

* Приведены работы, данные которых использованы для корреляции.

ТАБЛИЦА 5

Корреляция констант скорости и равновесия некоторых реакций фосфорорганических соединений с константами σ^{Φ} , $\log K = \log K^{\circ} - \rho \Sigma \sigma^{\Phi}$; $\alpha = 1,00$

№ серии	Реакция	Темпера- тура, °C	Среда	n	$\log K^{\circ}$	$\rho \pm S_{\rho}$	r	S	Ссылки на лите- ратуру
1	$\text{ABPSSNa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	25	96%-ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12	-3,87	-0,236	0,964		48
2	$\text{ABP (S)} \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	105	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	6	-5,53	$-0,40 \pm 0,02$	0,995	0,05	33*
3	$\text{ABP (=NC}_6\text{H}_5) \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	50	CH_3CN	6	-3,44	$-0,60 \pm 0,06$	0,984	0,08	62
4	$\text{RR}'_2\text{P} + \begin{array}{c} \text{o-C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}=\text{N}_2 \\ \\ \text{o-C}_6\text{H}_4 \end{array}$	35	C_6H_6	5	-4,13	$-1,78 \pm 0,62$	0,856	0,23	63*
5	То же	40	C_6H_6	4	-4,35	$-2,45 \pm 0,65$	0,935	0,19	63*
6	»	45	C_6H_6	4	-4,23	$-2,42 \pm 0,80$	0,907	0,23	63*
7	$\text{Ag}_3\text{P} + \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{Ag}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	25	C_6H_6	5	-2,64	$-1,01 \pm 0,24$	0,922	0,15	38*
8		25	C_6H_6	5	-1,06	$0,38 \pm 0,06$	0,969	0,03	38*
9	$\text{Ag}_3\text{PN}_3\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{k_3} \text{Ag}_3\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{N}_2$	25	C_6H_6	5	-1,07	$0,40 \pm 0,15$	0,838	0,09	38*
10	$\text{Ag}_3\text{P} + \text{S}$	25	C_6H_6	5	-7,09	$-2,71 \pm 0,19$	0,992	0,17	64*
11	$\text{ABP (O)} \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2, k_{3/2}$	15	CCl_4	14	-3,38	$-0,78 \pm 0,07$	0,950	0,12	9
12	$\text{Ag}_3\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	45,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4	-0,79	$-0,24 \pm 0,04$	0,976	0,03	56*
13	$\text{ABP (S)} \text{OH} \rightleftharpoons \text{ABP (O)} \text{SH}$	20	7%-ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	9	0,80	$1,32 \pm 0,13$	0,964	0,13	46
14	$\text{ABP (S)} \text{OH} \rightleftharpoons \text{ABP (O)} \text{SH}$	20	80%-ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	7	0,90	$2,51 \pm 0,38$	0,947	0,17	46

* Звездочкой отмечены работы, использованные для корреляции.

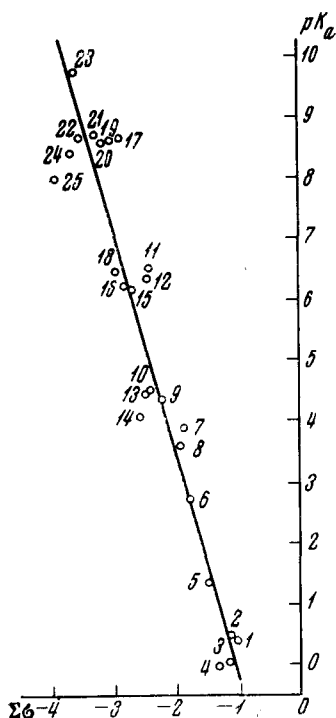


Рис. 4

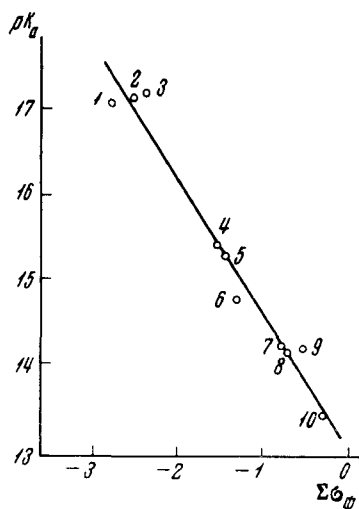


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость констант основности (pK_a) фосфинов типа $R'R''R'''P$ от $\Sigma\sigma^F$ в нитрометане (см. табл. 4, серию 3): 1 — $CNCH_2CH_2$, $CNCH_2CH_2$, H; 2 — C_8H_{17} , H, H; 3 — C_6H_5 , C_6H_5 , H; 4 — $i-C_4H_9$, H, H; 5 — $CNCH_2CH_2$, $CNCH_2CH_2$, $CNCH_2CH_2$; 6 — C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_5 ; 7 — CH_3 , CH_3 , H; 8 — CH_3 , $CNCH_2CH_2$, $CNCH_2CH_2$; 9 — C_8H_{17} , C_8H_{17} , H; 10 — цикло- C_6H_{11} , цикло- C_6H_{11} , H; 11 — CH_3 , CH_3 , C_6H_5 ; 12 — CH_3 , CH_3 , $CNCH_2CH_2$; 13 — C_4H_9 , C_4H_9 , H; 14 — $i-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, H; 15 — C_2H_5 , C_2H_5 , C_6H_5 ; 16 — C_8H_{17} , C_8H_{17} , H; 17 — CH_3 , CH_3 , CH_3 ; 18 — C_4H_9 , C_4H_9 , $CNCH_2CH_2$; 19 — CH_3 , CH_3 , C_2H_5 ; 20 — C_2H_5 , C_2H_5 , CH_3 ; 21 — C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5 ; 22 — C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7 ; 23 — цикло- C_6H_{11} , цикло- C_6H_{11} , цикло- C_6H_{11} ; 24 — C_4H_9 , C_4H_9 , C_4H_9 ; 25 — $i-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $i-C_4H_9$.

Рис. 5. Зависимость констант основности (pK_a) фосфамидинов типа $ABR' (=NR)NHR'$ от $\Sigma\sigma^F$ в нитрометане (см. табл. 4, серию 11). Указаны номера точек и заместители А и Б при постоянных $R=C_6H_4CF_3$ - p и $R'=C_6H_4OCH_3$ - p : 1 — $i-C_4H_9$, $i-C_4H_9$; 2 — C_3H_7 , C_3H_7 ; 3 — C_2H_5 , C_2H_5 ; 4 — C_2H_5 , $i-C_3H_7O$; 5 — C_2H_5 , C_3H_7O ; 6 — C_6H_5 , C_6H_5 ; 7 — C_6H_5 , C_2H_5O ; 8 — C_3H_7O , C_3H_7O ; 9 — C_2H_5O , C_2H_5O ; 10 — CH_3O , CH_3O .

4. Разделение констант σ^F на индукционные и резонансные составляющие

Более сложным оказалось применение констант σ^F к реакциям, в которых атом фосфора принимает непосредственное участие и к физическим свойствам фосфорорганических соединений. Известны многочисленные примеры, когда корреляция при помощи констант σ^F не дает удовлетворительных результатов. Так, при попытках корреляции констант скорости щелочного гидролиза соединений типа $ABR(O)X$, где X — фтор или остаток p -нитрофенола (Макляев и др.⁶⁷), наблюдалось, что линейная зависимость охватывает только группы однотипных веществ: данные для фосфонатов укладывались на одну прямую, для фосфатов —

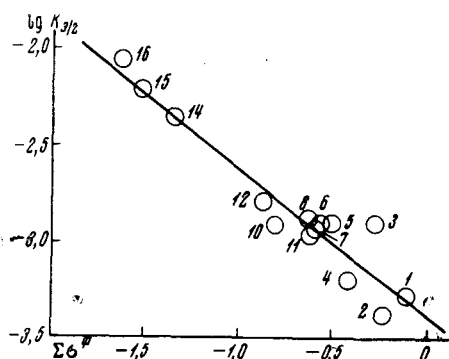


Рис. 6

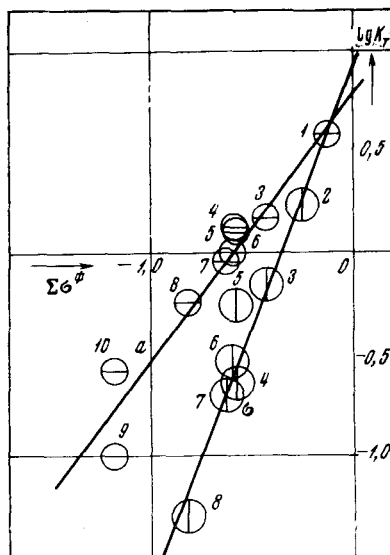


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость констант скорости ($\log k_{3/2}$) реакции бромирования производных типа АБР (O) $\text{CH}=\text{CH}_2$ в четыреххлористом углероде (см. табл. 5, серию 11): 1 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$; 2 — CH_3O , CH_3O ; 3 — $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$; 4 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 5 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; 6 — $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$; 7 — $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$; 8 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; 10 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; 11 — $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$; 12 — C_6H_5 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; 14 — CH_3 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; 15 — C_2H_5 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; 16 — C_4H_9 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$

Рис. 7. Зависимость констант таутомерного равновесия ($\log K_T$) монооксида фосфора типа АБРОН от $\Sigma \sigma^{\Phi}$ в 7 %-ном (a) и в 80 %-ном (б) водном спирте (см. табл. 5, серии 13, 14): 1 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$; 2 — CH_3O , CH_3O ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 4 — $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$; 5 — ClC_6H_4 , ClC_6H_4 ; 6 — $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$; 7 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; 8 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; 9 — CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 10 — C_6H_5 , C_6H_5

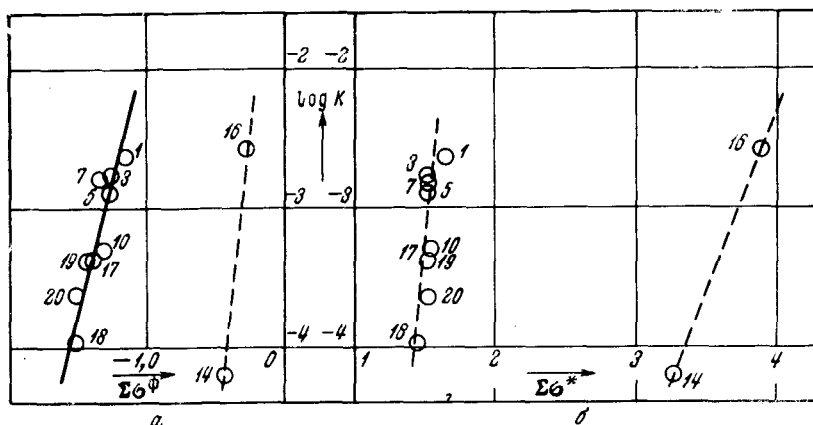


Рис. 8. Корреляция констант скорости щелочного гидролиза ($\log k$) фторфосфонатов и фторфосфатов типа АБРОФ: а — с $\Sigma \sigma^{\Phi}$; б — с $\Sigma \sigma^*$: 1 — CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 3 — CH_3 , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$; 5 — CH_3 , $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$; 7 — CH_3 , $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$; 10 — C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 14 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 16 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; 17 — C_3H_7 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 18 — $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 19 — C_4H_9 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 20 — $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$

ТАБЛИЦА 6

Корреляция ⁶⁶данных по экстракции солей актинидов с константами σ^{Φ} ; $\alpha = 1,00$

№ серии	Экстракция	Среда	n	log K _p ⁰	$\rho + S_{\rho}$	r	S
1	UO ₂ (NO ₃) ₂ + R'R''R'''PO ^a	H ₂ O/C ₆ H ₆	12	-2,16	-1,06	0,973	0,23
2	То же	2M HNO ₃ /C ₆ H ₆	15	-0,51	-0,96	0,968	0,22
3	» »	4M HNO ₃ /C ₆ H ₆	13	-0,04	-0,73	0,976	0,16
4	» »	6M HNO ₃ /C ₆ H ₆	15	0,10	-0,61	0,968	0,14
5	» »	8M HNO ₃ /C ₆ H ₆	15	0,10	-0,48	0,907	0,14
6	» »	HNO ₃ /C ₆ H ₆ , —соотв. K _p	13	0,12	-0,81	0,975	0,18
7	» » ^б	0,5M HNO ₃ /CCl ₄	15	-1,62	-1,32	0,987	0,17
8	» »	1M HNO ₃ /CCl ₄	12	-1,11	-1,21	0,981	0,19
9	» »	2M HNO ₃ /CCl ₄	14	-0,86	-1,42	0,961	0,21
10	» » ^в	H ₂ O/CCl ₄	13	-1,58	-0,80	0,976	0,17
11	» » ^г	0,5M HNO ₃ /C ₆ H ₆	6	-1,89	-1,30	0,986	0,29
12	» » ^д	1M HNO ₃ /CCl ₄	8	-0,39	-0,89	0,970	0,26
13	» »	3M HNO ₃ /CCl ₄	8	0,74	-0,56	0,924	0,27
14	» »	5M HNO ₃ /CCl ₄ ^е	8	1,06	-0,41	0,885	0,26
15	» »	HNO ₃ /CCl ₄ , соотв. K _p	8	1,00	-0,49	0,932	0,22
16	Pu(NO ₃) ₄ + R'R''R'''PO ^ж	0,5M HNO ₃ /CCl ₄	14	-1,61	-1,11	0,936	0,32
17	То же	1M HNO ₃ /CCl ₄	11	-0,89	-0,94	0,921	0,32
18	» »	2M HNO ₃ /CCl ₄	14	0,64	-0,27	0,706	0,27
19	» » ^з	2M HNO ₃ /CCl ₄	5	-1,24	-1,29	0,966	0,29
20	» »	2M HNO ₃ /CCl ₄	5	-1,26	-1,20	0,977	0,26
21	UO ₂ (NO ₃) ₂ + R'R''R'''PO	C ₆ H ₆	10	(log K ⁰) -0,68	-2,36	0,994	0,26

^a CuO₂(NO₃)₂ = 0,1 моль/л;^б CuO₂(NO₃)₂ = 50 г/л;^в CuO₂(NO₃)₂ = 0,2 моль/л;^г CuO₂(NO₃)₂ = 8,4 · 10⁻⁴ моль/л;^д CuO₂(NO₃)₂ = 0,01 моль/л;^е При дальнейшем повышении концентрации HNO₃ корреляция резко ухудшается; ^ж CPu(NO₃)₄ = 1 г/л; ^з CPu(NO₃)₄ = 0,9 г/л.

как будто на другую (рис. 8, а). Точно так же данные Гендерсона и Буклера⁶⁸ по константам скорости алкилирования фосфинов иодистым этилом в ацетоне не поддаются корреляции с константами σ^{Φ} . На рис. 9 точки, относящиеся к различным фосфинам, располагаются самым причудливым образом. В то же время основность тех же фосфинов характеризуется удовлетворительной линейной зависимостью между pK_a (в нитрометане) и $\Sigma\sigma^{\Phi}$ (см. табл. 4, серия 3).

Нужно отметить, что в обоих указанных и других известных случаях, когда наблюдается отсутствие корреляции с σ^{Φ} , также не удается получить линейной корреляции с любыми другими известными константами σ , например σ^* (рис. 8, б), σ^0 и др.

Сложность применения σ -анализа к фосфорорганическим реакциям такого типа и в связи с этим кажущаяся неуниверсальность констант σ^{Φ} явились причиной появления ряда работ, в которых предлагались иные способы корреляционного анализа фосфорорганических реакций. Сюда относятся: корреляция Пеппарда и др.²⁴, объединяющая ряды карбоновых и фосфоновых кислот; корреляция химических сдвигов ЯМР ³¹P со специальными константами⁶⁹; константы $\sigma_{\chi^{\Phi}}$, выведенные Кнуэянцем и др.²² специально для гидролиза фтор-, хлор- и *p*-нитрофенилфосфатов, другой набор констант для гидролиза соответствующих фосфонатов, и третий набор для хлортиолфосфонатов²⁶, корреляция Розена с σ^{Φ} констант экстракции со значениями электроотрицательности заместителей у фосфора; многопараметровая корреляция Пальма и др.⁷¹ и др. Все перечисленные попытки корреляции в химии фосфорорганиче-

ских соединений не получили развития, так как предложенные константы не были универсальны и их можно было применять лишь к очень ограниченному кругу веществ и реакционных серий.

Вместе с тем большой накопленный опыт применения констант σ^{Φ} позволял надеяться, что могут быть выработаны такие способы корреляции при помощи констант σ^{Φ} , которые были бы универсальны и давали возможность проводить σ -анализ констант скорости и равновесия самых разнообразных фосфорорганических реакций как затрагивающих, так и не затрагивающих атом фосфора.

Для разработки такой системы прежде всего было необходимо выяснить природу электронных влияний, характеризующих константами σ^{Φ} . Кабачник в упомянутой работе⁴ вовсе не затронул вопроса о природе констант σ^{Φ} . Первым это сделал Пальм⁵¹. Он установил наличие двух линейных зависимостей: между константами σ^0 заместителей в мета- и пара-замещенных фенильных группах и соответствующими константами σ^{Φ} замещенных фенильных групп:

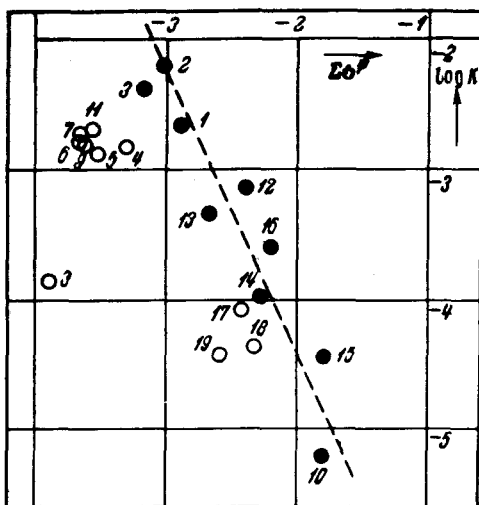
$$\sigma^{\Phi} = -0,48 + 0,78\sigma^0 \quad (3)$$

и между константами σ^{Φ} алкильных заместителей и индукционными константами σ^* Тафта:

$$\sigma^{\Phi} = -0,965 + 1,97\sigma^* \quad (4)$$

Отсюда Пальм сделал вывод об индукционной природе тех влияний, которым соответствуют константы σ^{Φ} . Вместе с тем Пальм учитывал, что многочисленные константы σ^{Φ} замещенных алкильных, алкоксильных и ряда других групп не удастся свести каким-либо простым спосо-

Рис. 9. Корреляция констант скорости ($\log k$) алкилирования фосфинов типа $R'R''R'''P$ по данным⁶⁸ с $\Sigma\sigma^{\Phi}$. Указаны номера точек и R', R'' и R''' : 1 — CH_3, CH_3, CH_3 ; 2 — CH_3, CH_3, C_2H_5 ; 3 — CH_3, C_2H_5, C_2H_5 ; 4 — C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5 ; 5 — C_3H_7, C_3H_7, C_3H_7 ; 6 — C_4H_9, C_4H_9, C_4H_9 ; 7* — C_4H_9, C_4H_9, C_4H_9 ; 8 — $i-C_4H_9, i-C_4H_9, i-C_4H_9$; 9 — $C_6H_{11}, C_6H_{11}, C_6H_{11}$; 10 — $CNCH_2CH_2, CNCH_2CH_2, CNCH_2CH_2$; 11 — $цикло-C_6H_{11}, цикло-C_6H_{11}, цикло-C_6H_{11}$; 12 — CH_3, CH_3, C_6H_5 ; 13 — C_2H_5, C_2H_5, C_6H_5 ; 14 — C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5 ; 15 — C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5 ; 16 — $p-CH_3OC_6H_4, p-CH_3OC_6H_4, p-CH_3OC_6H_4$; 17 — C_4H_9, C_4H_9, H ; 18 — C_8H_{17}, C_8H_{17}, H ; 19 — $i-C_4H_9, i-C_4H_9, H$.



бом к известным константам σ . Пальм предположил, что в случае этих групп проявляется действие «эффекта поля» — электростатического взаимодействия анионного заряда фосфонат- или фосфат-аниона с диполем заместителя, которое принимает участие в формировании величин констант σ^{Φ} .

Однако это объяснение, на котором, впрочем, Пальм не настаивает, противоречит ряду опытных данных. Во-первых, есть реакционные серии, хорошо поддающиеся корреляции с константами σ^{Φ} , в которых ни

* Использовано второе значение $\log k$, приводимое авторами для $(C_4H_9)_3P$.

в начальном, ни в переходном состоянии нет ионных центров. Такова, например, реакция радикального бромирования винильных соединений фосфора⁹, имеющая порядок $3/2$. Во-вторых, трудно заподозрить в сильном ион-дипольном взаимодействии такие группы, как фенильная или винильная, которые тем не менее выпадают из линейной зависимости σ^{Φ} от σ^* .

Наконец, недавно Мастрюковой и Кабачником⁵² было установлено, что константы σ^{Φ} ароматических групп хорошо коррелируются не только с константами σ^0 Тафта, характеризующими индукционное влияние замещений фенильной группы, но дают не худшую корреляцию с обычными константами σ , которые, как известно, включают и индукционную и резонансную составляющие:

$$\sigma^{\Phi} = -0,415 + 0,634\sigma \quad (5)$$

Таким образом, представление о чисто индукционной природе констант σ^{Φ} , пусть даже с поправками на «эффект поля», не проходит.

С другой стороны, имелись убедительные данные, указывающие на то, что электронное влияние заместителей при фосфоре включает резонансную составляющую. Так, во многих работах представление о $d\pi-p\pi$ -сопряжении привлекалось авторами при обсуждении результатов химических исследований или физических измерений. Достровский и Халман⁷² в работе по кинетике гидролиза замещенных фосфинилхлоридов связывают влияние заместителей в фосфинильной группе на скорость гидролиза с индукционными и резонансными эффектами. Другие исследователи кинетики реакции замещения (сольволиза, гидролиза) у насыщенного атома фосфора (Хитс⁷³, Ларссон⁸⁰, Хадсон⁷⁴, Макляев, Лошадкин, Марков и др.^{67, 23, 75}, Бельский и сотр.^{76, 77} и др.) тоже развивали эту точку зрения. В 1962 г. Кабачник, Мастрюкова и Мелентьева⁶ показали, что константы σ^{Φ} арильных групп могут изменяться под влиянием пространственных препятствий сопряжению. Систематическое изложение доводов в пользу резонансного взаимодействия атома фосфора с присоединенными к нему группами можно найти в работах Хадсона⁶⁵, Кабачника⁷⁸, Лошадкина⁷⁹ и др. В настоящее время уже не вызывает сомнения, что это общепринятое представление соответствует действительности.

В связи с этим возникла мысль разделить константы σ^{Φ} на индукционные (σ_I^{Φ}) и резонансные (σ_R^{Φ}) составляющие и выяснить их роль при корреляции реакционной способности фосфорорганических соединений. О таком разделении констант сообщила Мастрюкова⁸⁰ в докладе на IV Конференции по химии и применению фосфорорганических соединений в Казани в январе 1969 г.

Естественно, в ряду органических соединений фосфора невозможно было применить те приемы разделения констант σ^{Φ} на σ_I^{Φ} и σ_R^{Φ} , которые были использованы в ароматическом ряду. Как известно, в этом случае при разделении констант на индукционные и резонансные составляющие было использовано несколько приемов: вычисление индукционных констант из модельных реакционных серий, типа ионизации *бицикло* [2, 2, 2] октан-1-карбоновых кислот⁸¹, из констант σ^* Тафта⁸², по константам ионизации замещенных уксусных кислот⁸³, или по константам ионизации замещенных *p*-толуиловых кислот⁸⁴, или методом сравнения констант σ_p и σ_m по Тафту и Льюису⁸⁵, модифицированным Робертсом и Жаффе⁸⁶.

В случае фосфорорганических соединений, естественно, невозможно было воспользоваться ни одним из этих методов.

В основу разделения констант σ^{Φ} на σ_I^{Φ} и σ_R^{Φ} были положены следующие соображения. Выше отмечалось, что константы σ^{Φ} алкильных групп линейно связаны с константами σ^* Тафта, т. е. они отражают только индукционные

влияния. На рис. 10 приведена корреляция констант σ^{Φ} алкильных групп и констант σ^* этих групп. Здесь же на рис. 10 отмечены точки, отвечающие иным заместителям. Они не ложатся на прямую алкильных групп и расположены по одну сторону от этой прямой, именно в сторону больших значений σ^* . Можно было предположить, что индукционное влияние всех этих групп тоже удовлетворяет линейной зависимости, приведенной на рис. 10,

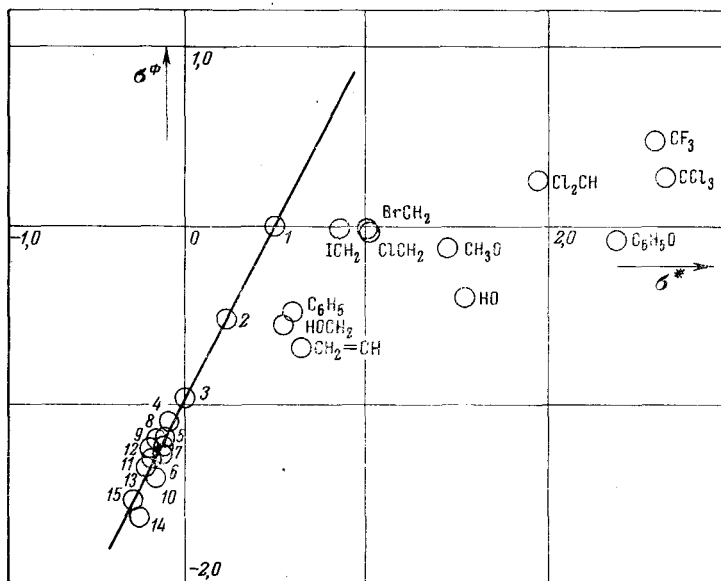


Рис 10. Зависимость между константами σ^{Φ} и константами σ^* Тафта заместителей R. Указаны номера точек и R: 1 — H; 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; 3 — CH_3 ; 4 — C_2H_5 ; 5 — C_3H_7 ; 6 — *i*- C_4H_9 ; 7 — C_4H_9 ; 8 — цикло- C_6H_{11} ; 9 — C_6H_{13} ; 10 — $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$; 11 — *i*- C_3H_7 ; 12 — цикло- C_5H_9 ; 13 — втор.- C_4H_9 ; 14 — $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$; 15 — $(\text{CH}_3)_3\text{C}$

а отклонения связаны с резонансными влияниями. Рис. 11 иллюстрирует это предположение: для точки Q отрезок $OA = \sigma^*$, $AQ = \sigma^{\Phi}$, $BQ = \sigma_R^{\Phi}$ и $AB = \sigma_I^{\Phi}$. Из сказанного выше следует, что индукционные составляющие констант σ^{Φ} этих заместителей можно вычислить исходя из констант σ^* по линейному уравнению*:

$$\sigma_I^{\Phi} = -0,960 + 1,99 \sigma^* \quad (6)$$

а константы σ_R^{Φ} рассчитать по разности:

$$\sigma_R^{\Phi} = \sigma^{\Phi} - \sigma_I^{\Phi}$$

Таким образом, здесь условно принято, что при ионизации кислот соотношение σ_I^{Φ} и σ_R^{Φ} равно 1:1 ($\alpha = 1$, см. ниже).

Разумеется, нужно отдавать себе отчет в том, что вышеприведенное рассуждение включает ряд произвольных допущений. Так, например, принимается, что индукционное влияние алкильных групп подчиняется той же закономерности, что и индукционное влияние замещенных алкильных, арильных, алкокси- и других групп. Анализ применения кон-

* Параметры уравнения уточнены нами и несколько отличаются от приведенных Пальмом⁵¹.

стант σ для чисто органических реакционных серий показывает, что это не точно, по крайней мере, в отношении проводимости индукционных влияний по насыщенной цепи⁸⁷. По-видимому, химия фосфора дает больше оснований для вышеприведенного предположения. Это видно хотя бы из существования единой корреляции для всех замещенных и незамещенных ароматических и жирных кислот фосфора.

Другое допущение состоит в том, что все отклонения от линейной зависимости (рис. 10) приписаны только резонансным эффектам, без учета влияния стерических факторов и гиперконъюгации.

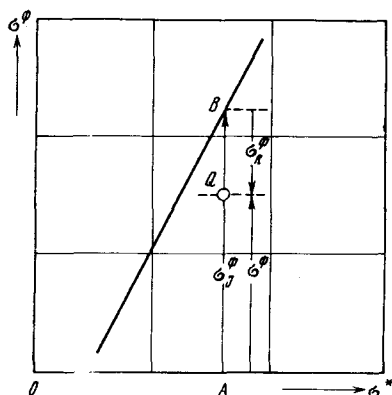


Рис. 11. Соотношение констант σ^{ϕ} , σ_I^{ϕ} и σ_R^{ϕ}

Сделанные допущения, разумеется, не имеют строгих обоснований. Однако они не более произвольны, чем те допущения, которые были сделаны при разделении индукционных и резонансных констант в ароматическом ряду, что, как известно, не мешает их плодотворному использованию.

Константы σ^* , необходимые для расчета индукционных констант (σ^{ϕ}) по уравнению (6), приведены в табл. 1, графе 2. Для таких электроотрицательных заместителей, как F, Cl, OH, CF_3 , CCl_3 , C_6H_5 , $\text{CH}_2=\text{CH}$ и некоторых других, значения σ^* взяты из книги Пальма¹⁵; они были рассчитаны им из констант ионизации замещенных уксусных кислот по уравнению:

$$\sigma^* = (2,623 - 0,552 \text{ p}K_a) \pm 0,034 \quad (7)$$

при использовании пересчета $\sigma_{\text{XCH}_2}^* = \sigma_{\text{X}}^* \cdot 0,388$.

Эти константы несколько отличаются от приведенных в «Справочнике химика»⁸⁸ и, по-видимому, более точны.

ТАБЛИЦА 7

Константы σ^* RO-групп, рассчитанные из констант ионизации алкоксиуксусных кислот ROCH_2COOH ¹⁹

R	$\text{p}K_a$	$\sigma_{\text{ROCH}_2}^*$	σ_{RO}^*	σ_{RO}^* , рассчитанные из σ_I	
				по Тафту ²⁹	по Чартону ³³
CH_3	3,53	0,67	1,73 ^a	1,56; 1,87	—
C_2H_5	3,60	0,64	1,64	1,68	1,68
C_3H_7	3,65	0,61	1,57	1,74	1,68
<i>i</i> - C_3H_7	3,69	0,59	1,51	—	1,62
C_4H_9	3,66	0,60	1,55	1,93	1,68
<i>i</i> - C_4H_9	3,67	0,60	1,52	—	—
C_6H_5	3,17	0,87	2,24	—	2,43

^a σ^* по Пальму¹⁵ $1,67 \pm 0,07$.

Константы σ^* $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ и других XCH_2 -групп рассчитаны из констант σ^* групп X умножением на 0,388¹⁵.

Константы σ^* алкоксильных (RO) и алктиольных (RS) групп вычислены авторами настоящей статьи. В первом случае были использованы данные Паломы¹⁹. По константам ионизации алкоксиуксусных кислот ROCH_2COOH , определенным в воде при 25° кондуктометрическим методом, по уравнению (7) были найдены константы σ^* для ROCH_2 -групп (табл. 7), а из них делением на 0,388 — константы σ^* для RO-групп. Аналогичным образом из данных Рамберга²⁵ и Ларссона²⁷ по константам ионизации алктиоуксусных кислот RSCH_2COOH рассчитаны σ^* для RSCH_2 -групп, а из них — для RS-групп (табл. 8). Для сравнения в табл. 7 и 8 приводятся значения σ^* алкокси- и алктиольных групп, вычисленные из констант σ_I по известному соотношению $\sigma^* = 6,23 \sigma_I$.

ТАБЛИЦА 8

Константы σ^* RS-групп, рассчитанные из констант ионизации алктиоуксусных кислот RSCH_2COOH ^{25,27}

R	pK_a	$\sigma_{\text{RSCH}_2}^*$	σ_{RS}^*	σ_{RS}^* , рассчитанные из σ_I	
				по Тафту ²⁹	по Чартону ³³
CH_3	3,72	0,57	1,47 ^a	1,56	1,56
C_2H_5	3,74	0,56	1,44	1,56	1,56
C_3H_7	3,78	0,54	1,38	1,50	1,50
<i>i</i> - C_3H_7	3,72	0,57	1,47	1,56	1,56
C_4H_9	3,81	0,52	1,34	1,43	1,43

^a По Пальму¹⁵ $\sigma^* = 1,44 \pm 0,06$.

Что касается ароматических групп, то с надежностью известна лишь константа σ^* фенильной группы (0,62¹⁵). Для вычисления σ^* замещенных фенильных групп иногда прибегают к зависимости между σ^* и σ^0 :

$$\sigma_{\text{X},\text{C}_6\text{H}_4}^* = \sigma_{\text{X}}^0 + 0,600 \quad (8)$$

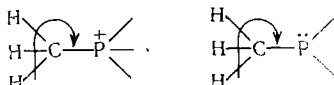
Однако применимость этого соотношения весьма ограничена⁸⁷, и использование найденных таким образом констант σ^* с целью вычисления σ_I^{Φ} вызывает большие сомнения. Поэтому в табл. 1 приведены константы σ^* , σ^{Φ} , σ_I^{Φ} и σ_R^{Φ} только для фенильной и пентафторфенильной групп, причем для последней они были вычислены из данных ЯМР¹⁹ F независимым путем по экспериментальным данным³⁹. Для остальных ароматических групп приводятся только константы σ^{Φ} . В табл. 1 в графе 6 указаны литературные источники, по которым были рассчитаны или взяты непосредственно константы σ^* .

5. Индукционные (σ_I^{Φ}) и резонансные (σ_R^{Φ}) составляющие констант σ^{Φ}

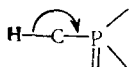
Константы σ_I^{Φ} , естественно, отличаются от констант σ^* выбором начала шкалы, т. е. стандартного заместителя: в шкале σ^* стандартным заместителем является, как известно, CH_3 -группа ($\sigma_{\text{CH}_3}^* \equiv 0$), а в шкале σ^{Φ} стандартным заместителем принят водород ($\sigma_{\text{H}}^{\Phi} \equiv 0$). Поэтому в уравнении (6) содержится свободный член — 0,960, равный константе σ^{Φ} метильной группы. Коэффициент 1,99 этого уравнения характеризует соотношение масштабов σ^{Φ} и σ^* .

Константы σ_R^{Φ} для всех алкильных групп, как отмечено в табл. 1, приняты равными нулю. Формально это вытекает из системы расчета.

Физический смысл этого соответствует допущению о пренебрежимо малых гиперконъюгационных эффектах алкильных групп, присоединенных к фосфору. Попытка учесть гиперконъюгационные эффекты при гидролизе хлорфосфинатов в нейтральной среде была сделана Пальмом и др.⁷¹, однако при этом получилась гиперконъюгационная составляющая обратного знака, что противоречит известному механизму (S_N2) этой реакции. Кроме того, полученное значение h оказалось необычно высоким, лишенным разумного физического смысла. Теоретически наибольшего проявления гиперконъюгационного эффекта можно ожидать в тех реакциях фосфорорганических соединений, в которых изменяется валентное состояние фосфора. К числу таких относится протонирование и алкилирование фосфинов^{8, 61, 68}. Гиперконъюгация, т. е. в данном случае σd -сопряжение, должна в большей мере стабилизировать фосфониевое соединение:



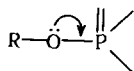
чем фосфин в силу сжатия d -орбиталей при появлении положительного заряда⁸⁹. Следствием этого должно быть повышение основности фосфинов, содержащих метильные группы. Однако в ряду триалкилфосфинов основность убывает в порядке $(CH_3)_2PC_2H_5 > (C_2H_5)_2PC_2H_5 > (CH_3)_3P >$ все остальные фосфины $> (i-C_4H_9)_3P$ ⁶¹. При алкилировании сохраняется тот же ряд. Отсюда Гендерсон и Буклер⁶⁸ делают вывод о комбинированном действии гиперконъюгационных и стерических эффектов. Что же касается реакций без изменения валентного состояния фосфора, то вопрос о возможности гиперконъюгации



вообще не ясен. В литературе нет строгих доказательств, свидетельствующих о существовании этого явления. Можно полагать, что если гиперконъюгационные эффекты в этих случаях и существуют, то они очень малы.

Все резонансные константы группировок, присоединенных к фосфору, отрицательны. Это отражает тот факт, что фосфор в его органических соединениях является акцептором электронов. Для пятивалентного фосфора (четырёхкоординационного) это давно известно^{78, 90} и связано с наличием как эффективного положительного заряда, так и вакантных низкорасположенных высших атомных орбиталей ($3d$ и, возможно, $4s$). Интересно, что и в трехвалентном состоянии фосфор проявляет, хотя и слабые, но выраженные акцепторные свойства ($-M$ -эффект, см.^{91, 92}).

Резонансные константы σ_R^Φ алкоксигрупп велики по абсолютной величине. Это соответствует сильному эффекту типа



при котором неподеленные пары атомов кислорода частично заполняют атомные d -орбитали фосфора, образуя молекулярные $d\pi - p\pi$ -орбитали*.

С увеличением радикала алкоксигрупп значение σ_R^Φ уменьшается. Константы σ^Φ алкоксигрупп, небольшие по абсолютной величине, пред-

* Во всех случаях мы рассматриваем участие атомных d -орбиталей фосфора, следуя общепринятому в литературе представлению. Участие атомных $4s$ - или гибридных орбиталей не рассматривается. Этот вопрос в настоящее время не ясен и требует специального изучения.

ставляют собой сумму большой отрицательной σ_R^{Φ} и тоже большой, но несколько меньшей положительной σ_I^{Φ} . Таким образом, алкоксигруппы при фосфоре обладают большим резонансным и большим противоположно направленным индукционным эффектом. Это особенно присуще феноксигруппе, для которой константа σ^{Φ} близка к нулю ($-0,06$), тогда как $\sigma_R^{\Phi} = -2,89$, а $\sigma_I^{\Phi} = 2,83$.

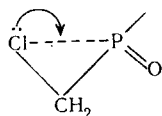
Резонансные константы алкиогрупп отличаются от предыдущих заметно меньшими по абсолютной величине значениями. В этом случае относительное влияние индукционного эффекта больше, и для C_2H_5S -группы значение σ^{Φ} положительно. По-видимому, это связано с меньшим p -характером атомных орбиталей серы, по сравнению с кислородом⁸³, в результате чего резонансное взаимодействие слабее.

Индукционные и резонансные составляющие констант σ^{Φ} галоидов (фтора и хлора), присоединенных к фосфору, наибольшие по абсолютной величине: для фтора $\sigma_I^{\Phi} = 5,21$ и $\sigma_R^{\Phi} = -4,65$; для хлора $\sigma_I^{\Phi} = 4,37$ и $\sigma_R^{\Phi} = -3,44$. Это свидетельствует о сильном индукционном оттягивании электронов и несколько более слабом мезомерном нагнетании. В результате величины σ^{Φ} имеют большие положительные значения.

Вообще, необходимо отметить, что наблюдается определенная симбатность абсолютных величин σ_R^{Φ} и σ_I^{Φ} для рассмотренных выше групп: чем больше индукционное оттягивание электронов, тем, соответственно, больше резонансное нагнетание. Возможно, этот факт является следствием того, что индукционное оттягивание электронов повышает эффективный положительный заряд фосфора. При этом происходит сжатие атомных d -орбиталей фосфора, а это, в свою очередь, приводит к улучшению условий $d-p$ -перекрывания⁸⁹. Впрочем, симбатность обычных констант σ_I и σ_R отмечалась в литературе⁹⁴, особенно в тех случаях, когда сравниваемые заместители имеют одинаковый первый атом, присоединенный к проводящей системе. При этом для строго однотипных заместителей наблюдается линейная зависимость σ_R от σ_I ⁹⁵.

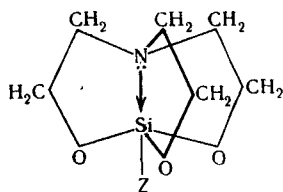
Резонансные константы фенильной и винильной групп значительно меньше по абсолютной величине, чем алкоксильных групп. π -Система бензольного кольца или двойной связи лишь незначительно отдает свои электроны на d -орбитали фосфора. Это хорошо известно по слабым эффектам сопряжения, характерным для ароматических и винильных соединений фосфора⁷⁸.

Обращает на себя внимание довольно значительная величина σ_R^{Φ} таких групп, как $ClCH_2$, $BrCH_2$, Cl_2CH , Cl_3C . В химии ароматических соединений эти группы характеризуются почти чистым индукционным влиянием. Можно думать, что резонансные эффекты здесь связаны с прямым перекрыванием орбиталей неподеленных пар хлора с d -орбиталями фосфора с образованием дативной связи, которую можно условно изобразить так:

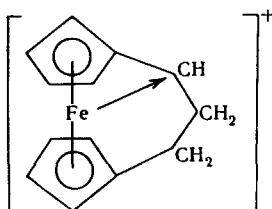


Этот эффект наиболее характерен для α -замещенных; для β -галоидзамещенных он уже слабее, а у γ -галоидзамещенных практически отсутствует. Он специфичен для фосфора и, по-видимому, для других элементов с вакантными d -орбиталями. Так, в химии кремнийорганических соединений $p-d$ -связи такого рода обсуждаются в литературе. В каче-

стве примера можно привести трансаннулярную $p-d$ -связь в силатранах (триптихсилоксазолидинах), впервые предложенную Фраем и др.⁹⁶:



Интересно, что в химии ферроцена прямая внутримолекулярная донорно-акцепторная связь обсуждается Ричардсом и Хиллом⁹⁷ при рассмотрении устойчивости карбониевых ионов, например:



Такого рода связи с фосфором, по-видимому, содержатся и в других группах, имеющих в α - или β -положении атомы с неподеленными парами электронов или π -связи, формально разобщенные с атомом фосфора CH_2 -группами. Сюда относятся такие группы, как CH_2OH ($\sigma_R^\Phi = -0,69$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$ ($\sigma_R^\Phi = -0,9$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ($\sigma_R^\Phi = -0,35$), а также $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$ ($\sigma_R^\Phi = -1,22$), $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ($\sigma_R^\Phi = -0,33$) и даже $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ($\sigma_R^\Phi = -0,16$).

6. Корреляция констант скорости реакций нуклеофильного замещения у атома фосфора

Были все основания полагать, что в реакциях нуклеофильного замещения у атома фосфора соотношение индукционной и резонансной составляющих будет иным, чем при ионизации кислот фосфора. В настоящее время установлено, что при нуклеофильной атаке эфиров кислот фосфора или эфиругалоидангидридов и подобных соединений переходное состояние имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, причем есть основания считать, что в его образовании принимают участие d -орбитали фосфора. Если эта модель соответствует действительности, то заместители, способные к $p-d$ -сопряжению (обладающие $+M$ -эффектом) должны резко ослаблять скорость нуклеофильного замещения. При оценке их влияния в σ -анализе это должно сказываться на весе резонансной составляющей σ_R^Φ -констант, именно в сторону его повышения. Поэтому следовало ожидать, что при корреляции реакций сольволиза и других реакций нуклеофильного замещения будет применимо уравнение (9):

$$\lg \frac{k}{k^0} = \rho \Sigma (\sigma_I^\Phi + \alpha \sigma_R^\Phi) \quad (9)$$

при $\alpha > 1$.

На рис. 12 представлена корреляция констант скорости щелочного гидролиза фторангидридов кислот фосфора типа АБРОФ по экспериментальным данным Ларссона³⁰: на двух графиках (а и б) дана зависимость $\lg k$ от $\Sigma \sigma^*$ и $\Sigma \sigma^\Phi$. Как видно и как известно, общей корреляции здесь нет. На рис. 13 приведена корреляция $\lg k$ от $\Sigma (\sigma_I^\Phi + 1,5 \sigma_R^\Phi)$.

Здесь точки, отвечающие диизопропилфторфосфату (8), бис-диметиламидофторфосфату (9), диметиламидометилфторфосфонату (10), тиолфосфонату (5) вместе со всеми точками для О-алкилметилфторфосфонатов очень хорошо удовлетворяют линейной зависимости. Это значит, что в σ -анализе реакций гидролиза фторидов резонансные эффекты играют в полтора раза большую роль ($\alpha=1,5$), чем при ионизации кислот. Приведенная корреляция ($r=0,95$, $S=0,23$, $S_e=0,13$) примечательна тем, что константы скорости здесь изменяются на 8 порядков ($\log k$ изменяется от $-4,26$ до $4,29$).

Коэффициент α , равный 1,5, является здесь оптимальным, поскольку с меньшими или большими значениями α получаются худшие корреляции. Для всех реакционных серий, рассмотренных ниже, тоже приведены оптимальные значения α .

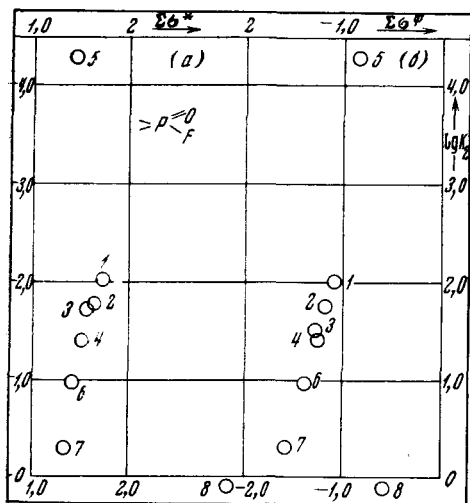


Рис. 12. Корреляция констант скорости ($\log k$) щелочного гидролиза фторангидридов кислот фосфора типа АБРОФ по данным ³⁰: а — с константами σ^* Тафта; б — с константами σ^F . Указаны А и Б фторангидридов: 1 — CH_3 , CH_3O ; 2 — CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 3 — CH_3 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; 4 — CH_3 , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$; 5 — CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$; 6 — C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$; 7 — $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$; 8 — $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$

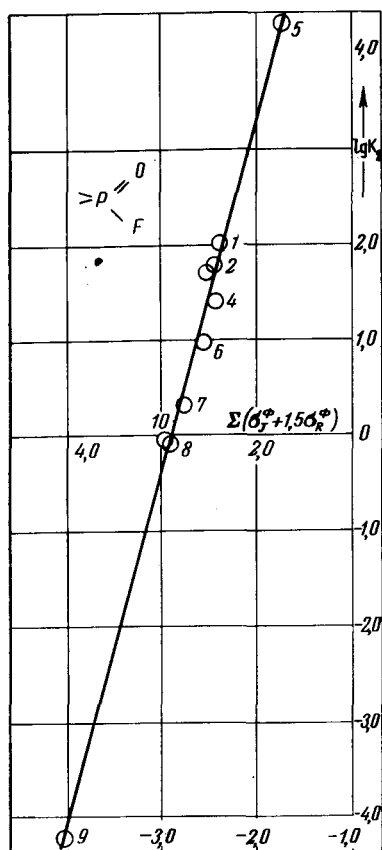


Рис. 13. Зависимость констант скорости ($\log k$) щелочного гидролиза фторангидридов кислот фосфора типа АБРОФ по данным ³⁰ от $\Sigma(\sigma^F + 1,5\sigma_R^F)$. Обозначение веществ 1—8 см. рис. 12; 9 — $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; 10 — CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$

В табл. 9 приведены результаты корреляций констант скорости сольволиза соединений типа АБР(О)Х, где Х соответствует F, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, Cl при разных температурах и в различных средах.

В реакциях гидролиза фторангидридов и p -нитрофениловых эфиров коэффициент α колеблется в пределах 1,5—1,55 (см. табл. 9, серии 1—8). При сольволизе хлорангидридов в этиловом спирте α равно 1,30 (см. табл. 9, серии 13, 14); для гидролиза их в водном ацетоне в табл. 9 приведены две величины: рассчитанная по экспериментальным данным Хадсона и Кея ⁷⁴ (серия 9) $\alpha=1,5$, а по данным Неймышевой и др. ¹⁰⁰ $\alpha=$

ТАБЛИЦА 9

Корреляция констант скорости сольволиза соединений типа АБР (Z)X с константами σ_I^Φ и σ_R^Φ

№ серии	Реакция	Темпера- тура, °C	Среда	n	α	$\log k^0$	$\rho \pm S_\rho$	r	S	Ссылки на литерату- ру*
1	АБРОF+OH ⁻	25	H ₂ O	10	1,50	10,85	3,75±0,13	0,995	0,23	30
2	АБРОF+OH ⁻	25	H ₂ O	17 ^a	1,55	6,09	1,72±0,18	0,923	0,30	22, 23
3	АБРО (OC ₆ H ₄ NO ₂ -p) +OH ⁻	37,5	H ₂ O	12	1,50	4,34	2,90±0,19	0,979	0,21	12
4	АБРО (OC ₆ H ₄ NO ₂ -p) +OH ⁻	25	H ₂ O	6	1,50	7,29	3,14±0,26	0,987	0,14	23
5	АБРО (OC ₆ H ₄ NO ₂ -p) +OH ⁻	20	H ₂ O	7	1,50	8,08	3,51±0,61	0,932	0,24	22
6	АБРО (OC ₆ H ₄ NO ₂ -p) +OH ⁻	25	H ₂ O	8	1,50	7,50	3,22±0,36	0,965	0,17	22
7	АБРО (OC ₆ H ₄ NO ₂ -p) +OH ⁻	35	H ₂ O	8	1,50	7,45	3,11±0,36	0,962	0,17	22
8	АБРО (OC ₆ H ₄ NO ₂ -p) +OH ⁻	45	H ₂ O	8	1,50	7,22	2,93±0,34	0,962	0,16	22
9	АБРОСI+H ₂ O	0	95%-ный (CH ₃) ₂ CO	11	1,50	10,22	4,64±0,74	0,901	0,35	74
10	АБРОСI+H ₂ O	0	95%-ный (CH ₃) ₂ CO	5	1,85	11,12	5,05±0,84	0,961	0,20	100
11	АБРОСI+H ₂ O	0	95%-ный (CH ₃) ₂ CO	9	(1,00) ^b	9,48	5,98±0,86	0,928	0,53	71
12	АБРОСI+H ₂ O	-40	95%-ный (CH ₃) ₂ CO	9	(1,00) ^b	12,65	7,05±1,18	0,914	0,51	71
13	АБРОСI+C ₂ H ₅ OH	25,2	C ₂ H ₅ OH	5	1,30	7,00	5,64±0,45	0,991	0,04	72
14	АБРОСI+C ₂ H ₅ OH	39,6	C ₂ H ₅ OH	5	1,30	6,86	5,34±0,68	0,976	0,19	72
15	АБРРСI+H ₂ O	0	95%-ный (CH ₃) ₂ CO	6	1,80	9,44	5,61±0,76	0,965	0,21	100
16	АБРРСI+H ₂ O	30	95%-ный (CH ₃) ₂ CO	6	1,80	13,73	7,26±0,77	0,978	0,21	100

^a Исключена из расчета точка, соответствующая диизопропилфторфосфату.^b Коэффициент α не известен, так как варьируются заместители, обладающие только индукционным эффектом.

* Приведены работы, данные которых использованы для корреляции.

1,85 (серия 10). Причина этого расхождения не ясна. Во всяком случае видно, что коэффициент α зависит не только от типа реакции, но, по-видимому, от температуры и среды.

Большую роль играют резонансные эффекты при гидролизе хлорангидридов тионовых кислот фосфора (серии 15, 16); в этом случае коэффициент α равен 1,8. Высокая доля резонансной составляющей здесь, по-видимому, связана с большим эффективным положительным зарядом на фосфоре⁸⁹, что приводит к усилению $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения.

Все реакционные серии, приведенные в табл. 9, характеризуются большими положительными значениями константы ρ , что, по-видимому, связано с высокой полярностью переходного состояния. Положительное значение констант ρ соответствует S_N2 -механизму. Заместители, повышающие электронную плотность на фосфоре, т. е. обладающие большими отрицательными значениями $\Sigma(\sigma_I^{\Phi} + \alpha\sigma_R^{\Phi})$, замедляют реакцию и наоборот.

В табл. 10 приведены реакционные серии, относящиеся к гидролизу алкиловых эфиров кислот фосфора. Щелочной гидролиз этилфосфонатов при 59,2°, по экспериментальным данным Хадсона и др.⁹⁹ (серия 1), характеризуется значением $\alpha=1,6$, в то время как щелочной гидролиз этилфосфинатов при 80°, по экспериментальным данным Бельского и др.^{76, 77} (серия 3), характеризуется более низким значением $\alpha=1,25$. Возможно, это расхождение связано с различием в условиях эксперимента. Обе серии имеют высокое значение ρ , что соответствует нуклеофильной атаке гидроксиланионом.

Нейтральный гидролиз алкилфосфинатов (серия 4, табл. 10), напротив, имеет низкое значение ρ (0,93), что свидетельствует о малой полярности переходного состояния. Скорость реакции здесь очень низка ($\log k^0 = -5,27$) и коэффициент $\alpha=0,90$. Как недавно установили Ефремов и др.¹⁰¹, в этом случае имеет место атака по углероду алкильной группы с последующим разрывом алкил-кислородной связи. И здесь S_N2 -механизм проявляется в положительном значении ρ .

Интересна реакционная серия, изученная Неймышевой и др.²⁶, относящаяся к гидролизу S-алкилтиохлорфосфонатов $R(RS)POCl$ в 95%-ном водном ацетоне при 0°. Данные корреляции ($n=11$, $\alpha=1,65$, $\log k^0=3,08$, $\rho=1,82 \pm 0,27$, $r=0,914$ и $S=0,14$) указывают на глубокое отличие гидролиза этих соединений от гидролиза других веществ типа $ABROCl$.

ТАБЛИЦА 10

Корреляция констант скорости гидролиза эфиров кислот фосфора в водной среде
с константами σ_I^{Φ} и σ_R^{Φ}

$$\log k = \log k^0 + \rho \Sigma (\sigma_I^{\Phi} + \alpha \sigma_R^{\Phi})$$

№ серии	Реакция	Темпера- тура, °C	n	α	$\log k^0$	$\rho \pm S_{\rho}$	r	S	Ссылки на лите- ратуру*
1	$RPO(OC_2H_5)_2 + OH^-$	59,2	5	1,60	5,40	$4,50 \pm 0,39$	0,989	0,14	99,110
2	$RPO(OC_2H_5)_2 + OH^-$		5	(1,00) ^a	4,12	$4,40 \pm 0,31$	0,992	0,14	99,110
3	$RR'PO(OC_2H_5)_2 + OH^-$	80	17	1,25	2,72	$2,58 \pm 0,28$	0,920	0,56	76,77
4	$RR'PO(OC_2H_5)_2 + H_2O$	90	17	0,90	-5,27	$0,93 \pm 0,06$	0,971	0,18	76,77

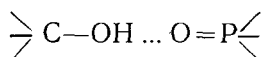
^a Коэффициент α не известен, так как варьируются заместители, обладающие только индукционным эффектом.

* Приведены работы, данные которых использованы для корреляции.

Здесь ρ необычно низко для гидролиза хлорангидридов. По-видимому, представляет интерес изучить эту реакцию более подробно. Несомненно, в ней заметную роль играют стерические эффекты, как и указывают авторы. В связи с этим точки, отвечающие тиофосфонатам с изопропильной и втор.-бутильной группами при фосфоре, при расчете параметров корреляции были исключены.

7. Корреляция данных физико-химических исследований

Большой интерес представляют корреляции констант равновесия комплексообразования различных фосфорильных соединений со спиртами и фенолами. Комплексообразование здесь осуществляется за счет образования водородных связей:



Эти реакции были изучены, главным образом, Гремстедом и др.^{102–104} методом ИК спектроскопии.

При полном переходе протона, т. е. когда имеет место кислотно-основная реакция, коэффициент α равен единице (см. табл. 2–4). Естественно предположить, что при образовании водородной связи большую роль должны играть индукционные эффекты и, следовательно, можно ожидать, что коэффициент α будет меньше единицы. Действительно, во всех случаях, приведенных в табл. 11, α изменяется от 0,80 до 1,00. При этом чем ниже кислотность донора протона, тем меньше α . Так, при комплексообразовании с метиловым спиртом $\alpha=0,80$; с фенолом и β -нафтолом $\alpha=0,90$; при комплексообразовании с пентахлорфенолом $\alpha=0,95$ и, наконец, при образовании водородной связи оксифосфониев:



$\alpha=1,00$. Все эти реакционные серии характеризуются малыми отрицательными величинами ρ . Отрицательное значение ρ указывает, что константа равновесия возрастает при повышении электронной плотности на фосфорильном атоме кислорода. Электронагнетающие заместители, естественно, повышают прочность водородной связи. Разумеется, эти эффекты невелики; этому соответствуют небольшие значения ρ .

Интересны комплексы с иодом, изученные аналогичным методом (серии 10 и 11). Константы ассоциации здесь невелики ($\log K^0$ при 20° 0,24), однако ρ и в этом случае имеет отрицательное значение, и, следовательно, молекула иода присоединяется как электрофил.

При изучении комплексообразования фосфорорганических соединений со спиртами, фенолами и иодом Гремстед и др.^{102–104} коррелировали константы ассоциации с константами σ^* Тафта. При этом наблюдались линейные зависимости, однако коэффициенты корреляций получались существенно хуже, чем приведенные в табл. 11 (см. примечание к этой таблице).

Разумов, Савичева и др.^{105–107} изучили полярографическое восстановление фосфорорганических оксосоединений и наблюдали незначительную, но все же выраженную зависимость потенциалов полуволн от заместителей при атоме фосфора. В табл. 12 приведены корреляции их экспериментальных данных с константами σ^{ϕ} и σ^{ϕ}_R . Положительные значения констант ρ указывают на то, как это пишут авторы, что потенциал

ТАБЛИЦА 11

Корреляция констант ассоциации ($\log K_{\text{асс}}$) в CSCl_4 , измеренных по данным ИК спектров, с константами σ_I^Φ и σ_R^Φ
 $\log K_{\text{асс}} = \log K_{\text{асс}}^0 + \rho \Sigma (\sigma_I^\Phi + \alpha \sigma_R^\Phi)$

№ серии	Реакция	Темпе- ратура, °C	n	α	$\log K_{\text{асс}}^0$	$\rho \pm S_\rho$	r	S	Ссылки на лите- ратуру*
Образование водородных связей:									
1	$\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20	13	0,80 ^a	1,17	$-0,16 \pm 0,01$	0,968	0,06	102
2	$\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	50	13	0,80 ^a	0,87	$-0,11 \pm 0,01$	0,963	0,05	102
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20	13	0,90	2,32	$-0,34 \pm 0,03$	0,962	0,13	102
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	50	13	0,90	1,95	$-0,30 \pm 0,02$	0,976	0,09	102
5	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20	14	0,90	2,36	$-0,37 \pm 0,02$	0,978	0,10	102
6	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	50	14	0,90	1,96	$-0,34 \pm 0,02$	0,980	0,09	102
7	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20	14	0,95 ^b	1,87	$-0,44 \pm 0,03$	0,973	0,12	102
8	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	50	14	0,95 ^b	1,54	$-0,41 \pm 0,01$	0,973	0,11	102
9	$\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ \text{P}-\text{OH} \end{array} \dots \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	В	7	1,00	2,34	$-0,67 \pm 0,08$	0,968	0,09	35
Образование комплексов с иодом									
10	$\text{I}_2 \cdot \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20	6	1,00 ^г	0,24	$-0,54 \pm 0,06$	0,973	0,17	104
11	$\text{I}_2 \cdot \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	50	6	0,95 ^г	0,23	$-0,44 \pm 0,04$	0,984	0,12	104

^a Авторы коррелируют $\log K_{\text{асс}}$ с $\Sigma \sigma^{*102}$, однако корреляция здесь гораздо хуже; при 20° $r=0,934$, $S=0,09$ и $S_\rho=0,01$; при 50° $r=0,919$, $S=0,08$ и $S_\rho=0,01$.

^b При корреляции $\log K_{\text{асс}}$ с $\Sigma \sigma^*$ при 20° $r=0,935$, $S=0,19$ и $S_\rho=0,03$; при 50° $r=0,934$, $S=0,17$ и $S_\rho=0,03$.

^в В нитрометане, температура комнатная.

^г При корреляции $\log K_{\text{асс}}$ с $\Sigma \sigma^*$ при 20° $r=0,926$, $S=0,28$ и $S_\rho=0,06$; при 50° $r=0,929$, $S=0,25$ и $S_\rho=0,05$.

* Приведены работы, данные которых использованы для корреляции.

определяющая стадия процесса состоит в присоединении электрона к молекуле фосфорилированного оксосоединения. Неожиданно коэффициент α оказался в этих реакциях больше единицы, что, несомненно, указывает на участие фосфорильной группы в процессе восстановления.

ТАБЛИЦА 12

Корреляция потенциалов полуволн $E_{1/2}$ полярографического восстановления
фосфорорганических альдегидов и кетонов с константами σ_I^Φ и σ_R^Φ

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 + \rho \Sigma (\sigma_I^\Phi + \alpha \sigma_R^\Phi)$$

№ серии	Реакция	Темпе- ратура, °C	Среда	n	α	$E_{1/2}^0$	$\rho \pm S_\rho$	r	S	Ссылки на лите- ратуру*
1	$R'R''P(O)CH_2CHO + e$	20	H ₂ O	4	1,40	-0,90	$0,28 \pm 0,03$	0,987	0,01	105
2	$R'(RO)P(O)COCH_3 + e$	20	ДМФ	8	1,40	-1,14	$0,06 \pm 0,03$	0,991 ^a	0,03	106
3	$R'(RO)P(O)COC_6H_5 + e$	20	ДМФ	12	1,25	-0,72	$0,08 \pm 0,02$	0,991 ^a	0,02	107

^a Коэффициент корреляции рассчитан при повороте осей координат на 45°.

* Приведены работы, данные которых использованы для корреляции.

В табл. 13 приведены данные по корреляции химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F во фторсодержащих фосфорорганических соединениях. Во всех случаях коэффициент α близок к единице и наблюдаются хорошие коэффициенты корреляции, независимо от типа соединений.

В литературе¹¹¹⁻¹¹³ есть данные по химическим сдвигам ЯМР ^{19}F во фторангидридах кислот фосфора типа АБРОФ, т. е. в таких соединениях, в которых фтор соединен непосредственно с фосфором. Попытки корреляции химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F этих соединений с константами σ_I^Φ и σ_R^Φ , а также с любыми другими известными константами σ не дали удовлетворительных результатов.

Корреляция частот ЯКР ^{35}Cl для соединений типа $APROCl_2$ с константами σ^Φ была опубликована Цветковым и др.¹¹⁴. При этом наблюдались две линейные зависимости: одна для дихлорангидридов незамещенных алкилфосфоновых кислот и другая — для дихлорангидридов алкилфосфорных, винилфосфоновой и арилфосфоновой кислот. Если использовать константы σ_I^Φ и σ_R^Φ и обработать известные данные¹¹⁴⁻¹¹⁶ для всех веществ типа $ABROCl$, где А и В могут быть также атомами хлора или фтора, то, за исключением POF_2Cl , все остальные данные хорошо коррелируются с $\Sigma (\sigma_I^\Phi + 1,20 \sigma_R^\Phi) (r = 0,970)$ (см. табл. 13, серию 10).

8. Специфичность констант σ^Φ . Стерические влияния

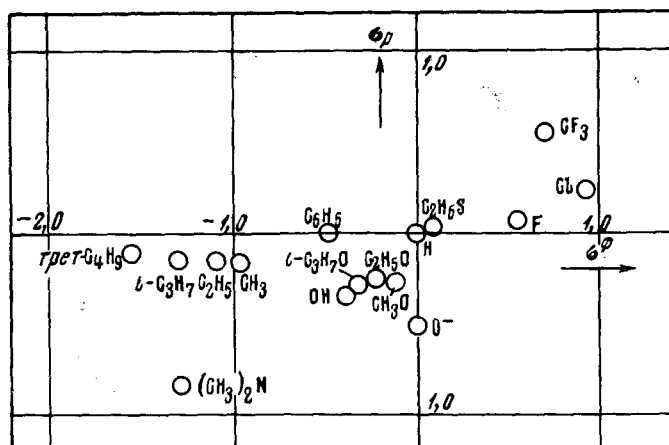
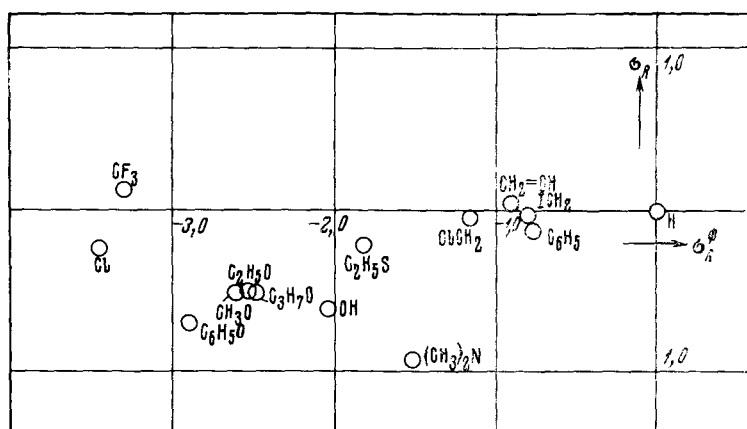
Естественно возникает вопрос о соотношении констант σ^Φ , σ_I^Φ и σ_R^Φ и констант, характеризующих полярное влияние заместителей в химии углеродистых соединений: σ^* , σ_p и σ_m и т. п. Выше отмечалось, что индукционные константы заместителей σ_I^Φ , присоединенных к фосфору, отличаются от индукционных констант σ^* Тафта лишь масштабом и принятым началом отсчета. Таким образом, константы σ_I^Φ могут быть выведены из констант σ^* . Константы σ^Φ ароматических групп также могут быть выведены из констант σ или σ^0 соответствующих заместителей в ароматическом кольце^{51,52}. По-видимому, этими двумя зависимостями исчерпываются связи между константами σ^Φ и другими константами σ , выведенными для чисто органических соединений. На рис. 14 сопоставлены константы σ^Φ с константами σ_p заместителей в ароматическом кольце. Из рассмотрения рис. 14 трудно сделать какой-либо более определенный вывод, чем утверждение, что константы совпадают по знаку. Поскольку индукционные составляющие рассматриваемых констант связаны линейной зависимостью, следует сделать вывод, что причина различий содержится в резонансных составляющих.

ТАБЛИЦА 13

Корреляция данных ЯМР ^{19}F и ЯКР ^{35}Cl фосфорорганических соединений с константами σ_I^Φ и σ_R^Φ

№ серии	Соединения	Среда	<i>n</i>	<i>a</i>	δ_0	$\rho \pm S_\rho$	<i>r</i>	<i>S</i>	Ссылки на литерату- ру*
ЯМР ^{19}F									
1	$\text{X}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{F}$ δ_m	CCl_4 , CCl_3F	7	0,85	-1,71	$-0,97 \pm 0,15$	0,947	0,52	108
2	$\text{X}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{F}$ δ_p	CCl_4 , CCl_3F	8	1,10	-1,33	$-2,21 \pm 0,21$	0,974	1,10	108
3	$\text{X}_2\text{PC}_6\text{F}_5$ δ_m	CCl_3F	9 ^a	0,85	-0,18	$-0,69 \pm 0,04$	0,990	0,21	39
4	$\text{X}_2\text{PC}_6\text{F}_5$ δ_p	CCl_3F	10	1,00	-4,23	$-2,32 \pm 0,20$	0,972	0,86	39
5	$\text{X}_2\text{PC}_6\text{F}_5$ δ_m	CCl_3F	12	0,80	0,02	$-0,60 \pm 0,04$	0,980	0,24	109
6	$\text{X}_2\text{PC}_6\text{F}_5$ δ_p	CCl_3F	12	0,90	-2,89	$-1,84 \pm 0,15$	0,967	0,83	109
7	$\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5$ Φ_m^δ	CCl_3F	4	1,00	158,7 ^b	$-1,06 \pm 0,14$	0,984	0,23	109
8	$\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5$ Φ_p^δ	CCl_3F	4	0,90	147,2 ^b	$-3,36 \pm 0,11$	0,999	0,18	109
9	$\text{XYZP}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{F}$ δ_p	CCl_4	12	1,00	13,50	$0,90 \pm 0,06$	0,982	0,20	31
10	ЯКР ^{35}Cl АБРОСІ	—	28	1,20	27,89 ^г	$1,91 \pm 0,09$	0,970	0,45	111, 115, 116

^a Точка, отвечающая PF_2 -группе, исключена, ср.³⁹.^b C_6F_5 : $\Phi=163,0$ м. д.^г Значения Φ^δ .^г Значение ν^δ .* Приведены работы (за исключением ³¹), данные которых использованы для корреляции.

Рис. 14. Соотношение констант σ^{ϕ} и σ_p заместителейРис. 15. Соотношение констант σ^{ϕ} и σ_R заместителей

На рис. 15 сопоставлены резонансные составляющие констант σ^{ϕ} и σ_p , т. е. константы σ_R^{ϕ} и σ_R . Как видно, никакой простой зависимости между ними нет. То же наблюдается и при использовании констант σ_R^0 . Видимо, между резонансными эффектами в $p_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряженных системах и эффектами сопряжения в системах с центральным атомом фосфора ($d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжение) существуют принципиальные различия, связанные с отличиями симметрии и других свойств атомных p - и d -орбиталей. Таким образом, константы σ^{ϕ} являются специфическими константами.

Рекшис и др.¹⁰⁸ провели успешную корреляцию между индукционными и резонансными константами σ_i и σ_R^0 групп, присоединенных к трехвалентному фосфору в фосфорилированных производных фторбензола, $R_2PC_6H_4F$ и химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^{19}F этих соединений. Однако распространить принципы этой корреляции на соединения пятивалентного (четырехкоординационного) фосфора не удалось.

Следует остановиться на влиянии стерических факторов. Вопрос этот неоднократно рассматривался в литературе. В наиболее яркой форме

влияние стерических факторов наблюдается при алкилировании третичных фосфинов галоидными алкилами. Гендерсон и Буклер⁶⁸ изучили кинетику присоединения иодистого этила к третичным жирным и ароматическим фосфинам. Хотя они и усматривают некоторую, весьма ограниченную зависимость констант скорости от констант σ^* , однако лишь немногие точки на графике удовлетворяют линейной зависимости. Все отклонения авторы приписывают стерическим и гиперконъюгационным эффектам. Пальм и др.⁷¹ при корреляции констант скорости гидролиза диалкилхлорфосфинатов в нейтральной среде включали константы E_s Тафта, характеризующие стерические влияния, а также соответствующие перекрестные члены. Некоторые авторы, изучавшие корреляции констант равновесия или скорости реакций фосфорорганических соединений с константами σ^* , σ^0 , σ_p и наблюдавшие отклонения от линейной зависимости, приписывали их влиянию стерических факторов. Поскольку во многих случаях этих отклонений не наблюдается при использовании констант σ^{Φ} (или $\sigma^{\Phi} + \alpha\sigma_R^{\Phi}$), следует осторожно подходить к заключению о стерических причинах упомянутых выше отклонений.

Вообще можно полагать, что в реакциях фосфорорганических соединений, протекающих с участием атома фосфора, стерические факторы должны играть меньшую роль, чем в соответствующих реакциях чисто углеродистых соединений. Это связано с тем важным обстоятельством, что атом фосфора обладает значительно большим радиусом, чем атом углерода. Поэтому при тетраэдрической структуре исходных или конечных соединений и тригонально-бипирамидальном переходном состоянии расстояние между препятствующими группами у фосфора больше, чем у углерода, а значит меньше стерические препятствия при приближении атакующего реагента.

Можно считать, что во всех корреляциях, приведенных в табл. 2—6, влияние стерических факторов пренебрежимо мало. Все же необходимо отметить, что при щелочном гидролизе *p*-нитрофениловых эфиров кислот фосфора, изученном Фукуто и др.^{12, 98}, точка, отвечающая соединению с *трет.*-бутильной группой у фосфора, выпадает из линейной зависимости (эта точка не учитывалась при корреляции; табл. 9, серия 3). Несомненно, здесь сказались стерические препятствия объемистой *трет.*-бутильной группы. Несомненно также, что при гидролизе хлорфосфинатов и даже хлорфосфонатов, изученном Неймышевой и др.⁷¹, стерические препятствия изопропильной и изобутильной групп понижают константу скорости S_N2 -атаки.

На рис. 9, который рассматривался выше, темные кружки соответствуют *трет.*-фосфинам, содержащим лишь небольшие алкильные группы, или фенильные кольца. Эти точки группируются около прямой, нанесенной на чертеже. Для этих фосфинов стерические препятствия наименьшие, и наблюдается тенденция к линейной зависимости. Все вещества, содержащие высшие алкилы (начиная с пропила), сильно отклоняются в сторону меньших констант скорости. Особенно велико отклонение для триизобутилфосфина, стерические препятствия для которого должны быть наибольшими. Вместе с тем, при протонировании этих же фосфинов (рис. 4, табл. 4, серия 3) стерические препятствия, возможно, и сказываются на характере расположения точек вокруг прямой, но отклонения здесь невелики, и наблюдается вполне удовлетворительная корреляция ($r=0,950$). Известно, что в реакциях соединений азота наибольшие стерические препятствия наблюдаются при алкилировании третичных аминов (реакция Меншуткина) и при образовании комплексных соединений с триметилбором¹¹⁷. В реакциях фосфорорга-

нических соединений стерические препятствия значительно меньше, и все же они сказываются при алкилировании трет.-фосфинов и в некоторых реакциях сольволиза.

* *
*

Все приведенные выше корреляции рассчитаны методом наименьших квадратов, по Жаффе². Как видно из табл. 2—6 и 9—13, для обработки использовано 124 реакционные серии — равновесия и реакции фосфорорганических соединений. Эти серии содержат ~1300 отдельных кон-

Качество корреляции	r	Процент от общего числа	
		данная статья	обзор Жаффе*
Превосходная	$>0,989$	25	32,4
Хорошая	$0,970-0,989$	37	24
Вполне удовлетворительная	$0,950-0,970$	20	13,7
Удовлетворительная	$0,900-0,950$	14	9,9
Плохая	$<0,900$	4	20

стант. Статистическое распределение коэффициентов корреляции приведено в табл. 14.

Как видно из табл. 14, превосходных и хороших корреляций в случае фосфорорганических соединений (62%) несколько больше, чем в сводке Жаффе (56,4%), однако превосходных корреляций несколько

меньше, а плохих существенно меньше. При этом следует иметь в виду, что в ряде случаев измерения констант скорости реакций в химии фосфорорганических соединений встречают большие экспериментальные трудности, снижающие точность, а некоторые использованные константы σ^F нуждаются в уточнении. Эти уточнения могут внести изменения в параметры отдельных корреляций. Однако все же нет никаких сомнений в широкой применимости корреляционного анализа к самым разнообразным реакциям и равновесиям фосфорорганических соединений при использовании констант σ^F или σ^F_R и σ^F_R при различном их соотношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw Hill, N. Y., 1940.
2. H. H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
3. H. H. Jaffé, L. D. Freedman, G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc., 75, 2209 (1953).
4. М. И. Кабачник, ДАН, 110, 393 (1956).
5. Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, А. Э. Шипов, М. И. Кабачник, ЖОХ, 29, 2178 (1959).
6. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, Там же, 32, 267 (1962).
7. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, Там же, 33, 382 (1963).
8. М. И. Кабачник, Г. А. Балужева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 536.
9. М. И. Кабачник, Г. А. Балужева, Т. Я. Медведь, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, Кинетика и катализ, 6, 212 (1965).
10. И. Г. Рысс, В. Б. Тульчинский, Ж. неорг. химии, 6, 1856 (1961).
11. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского университета, 1966, стр. 312—316.
12. T. R. Fukuto, R. L. Metcalf, M. Winton, J. Econ. Entomol., 52, 1121 (1959).
13. L. D. Freedman, G. O. Doak, Chem. Rev., 57, 489 (1957).
14. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967, стр. 134.
15. См. ¹⁴, стр. 114—115.
16. Т. А. Мастрюкова, Докт. диссерт., ИНЭОС, Москва, 1967 (автореферат, стр. 29).
17. D. J. Martin, C. E. Griffin, J. Organomet. Chem., 1, 262 (1964).
18. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мастрюкова, ЖОХ, 30, 2763 (1960).
19. M. H. Palomaa, Chem. Zbl, 1912, II, 595.
20. См. ¹⁴, стр. 109.

21. А. А. Абдувахабов, Канд. диссерт., ИНЭОС, Москва, 1968 (автореферат, стр. 10).
22. И. Л. Кнунянц, Н. А. Лошадкин, А. А. Неймышева, С. М. Марков, А. И. Полехин, Сб. Реакц. способн. органич. соед., 2, вып. 3 (5), 236 (1965).
23. Н. А. Лошадкин, С. М. Марков, А. М. Полехин, А. А. Неймышева, Ф. Л. Макляев, И. Л. Кнунянц, ЖОХ, 36, 1105 (1966).
24. D. F. Peppard, G. W. Mason, C. M. Andrejasich, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 697 (1965).
25. L. Ramberg, Ber., 40, 2588 (1907).
26. А. А. Неймышева, В. И. Савчук, И. Л. Кнунянц, ЖОХ, 37, 1822 (1967).
27. E. Larsson, Ber., 63, 1347 (1930).
28. S. Akerfeldt, Acta chem. scand., 17, 319 (1963).
29. См. ¹¹, стр. 193.
30. L. Larsson, Svensk. Kemisk. Tidskrift., 70, 405 (1958).
31. Г. К. Генкина, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, ДАН, 1969, (в печати).
32. D. F. Heat, J. Chem. Soc., 1956, 3796.
33. A. J. Burn, J. I. G. Cadogan, Там же, 1961, 5532.
34. L. D. Quip, M. R. Dysart, J. Org. Chem., 27, 1012 (1962).
35. Б. И. Степанов, Б. А. Королев, А. И. Баканов, ЖОХ, 39, 316 (1969).
36. Т. А. Матрюкова, Т. А. Мелентьева, Э. П. Лурье, М. И. Кабачник, ДАН, 172, 611 (1967).
37. A. W. Johnson, S. Yen Lu, R. A. Swor, L. D. Royer, J. Am. Chem. Soc., 88, 1953 (1966).
38. J. E. Leffler, R. D. Temple, Там же, 89, 5235 (1967).
39. M. G. Barlow, M. Green, R. N. Haszeldine, H. G. Higson, J. Chem. Soc., 1966B, 1025.
40. А. И. Баканов, Б. А. Королев, Б. И. Степанов, ЖОХ, 39, 373 (1969).
41. Б. А. Степанов, А. И. Баканов, Б. А. Королев, Там же, 37, 2139 (1967).
42. А. А. Неймышева, В. И. Савчук, И. Л. Кнунянц, Там же, 36, 500 (1966).
43. Л. Л. Спивак, А. А. Григорьева, Труды I конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ. хим. свойствам, 1968, ч. II, стр. 73.
44. См. ¹⁶, стр. 26.
45. A. Baldwin, M. I. Cheng, G. D. Homer, J. Org. Chem., 32, 2176 (1967).
46. См. ¹⁶, стр. 19.
47. А. Марковская, Бюлл. ПАН, сер. хим., 13, 149 (1965).
48. М. И. Кабачник, Т. А. Матрюкова, Г. А. Балуева, Е. Е. Кугучева, А. Э. Шипов, Т. А. Мелентьева, ЖОХ, 31, 140 (1961).
49. Д. И. Лобанов, Канд. диссерт., ИНОЭС, Москва, 1969 (автореферат, стр. 10).
50. A. W. Johnson, R. T. Amel, Canad. J. Chem., 46, 461 (1968).
51. В. А. Пальм, Усп. химии, 30, 1069 (1961).
52. Т. А. Матрюкова, М. И. Кабачник, ЖОХ, 38, 677 (1968).
53. H. Goetz, A. Sidhi, Ann., 682, 71 (1965).
54. K. Issleib, H. Bruchlos, Ztschr. anorg. Chem., 316, 1 (1962).
55. Т. Я. Медведь, Б. А. Королев, К. С. Юдина, Б. И. Степанов, М. И. Кабачник, Теор. и эксперим. химия, 6, 116 (1968).
56. A. W. Johnson, S. K. Wong, Canad. J. Chem., 44, 2793 (1966).
57. Г. К. Генкина, Б. А. Королев, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, ЖОХ (в печати).
58. Г. П. Эдельман, Б. И. Степанов, ЖОХ, 38, 195 (1968).
59. Г. К. Генкина, Б. А. Королев, В. А. Гиляров, Б. И. Степанов, М. И. Кабачник, Там же, 39, 326 (1969).
60. D. Feakins, W. A. Last, N. Neemuchwala, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 2804; Chem. a. Ind., 1963, 164.
61. Wm. Henderson, Jr., C. A. Streuli, J. Am. Chem. Soc., 82, 5791 (1960).
62. Г. К. Генкина, В. А. Гиляров, Е. И. Матросов, М. И. Кабачник, ЖОХ (в печати).
63. H. Goetz, H. J. J. J. Ann., 678, 1 (1964).
64. P. D. Bartlett, G. Meguerian, J. Am. Chem. Soc., 78, 3710 (1956).
65. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
66. А. В. Николаев, И. Н. Грибанова, Н. И. Яковлева, В. Б. Дурасов, И. Д. Холькина, З. Н. Миронова, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, ДАН, 165, 578 (1965).
67. Ф. А. Макляев, И. В. Смирнов, С. М. Марков, Н. А. Лошадкин, К. А. Аникиенко, ЖОХ, 33, 3833 (1963).
68. W. A. Henderson, мл., Sh. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., 82, 5794 (1960).
69. S. O. Grim, W. McFarlane, Nature, 208, 995 (1965).
70. А. М. Розен, З. И. Николотова, Ж. неорг. химии, 9, 1725 (1964).

71. В. А. Пальм, А. А. Неймышева, И. Л. Кнунянц, Сб. Реакц. способность органических соединений, **4**, № 1, 38 (1967).
72. L. Dostrovsky, M. Halman, J. Chem. Soc., **1953**, 502, 516.
73. D. F. Heat, Там же, **1956**, 3796, 3804.
74. R. F. Hudson, L. Keay, Там же, **1960**, 1859.
75. С. М. Марков, А. М. Полекин, Н. А. Лошадкин, Г. А. Костенко, З. В. Морозова, М. М. Якубович, ЖОХ, **36**, 1098 (1966).
76. В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, И. М. Шермергорн, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 307.
77. В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, Там же (в печати).
78. М. И. Кабачник, Tetrahedron, **20**, 655 (1964).
79. Н. А. Лошадкин, в кн. О'Брайна, Токсичные эфиры кислот фосфора, «Мир», М., 1964.
80. Т. А. Матрюкова, Тр. IV конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, Казань, 1969 г.
81. J. D. Roberts, W. T. Moreland, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2167 (1953).
82. Р. У. Тафт, гл. XIII в кн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960.
83. M. Charton, J. Org. Chem., **29**, 1222 (1964).
84. О. Экснер, Тр. Конф. по применению корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, **1**, 67 (1962).
85. R. W. Taft, I. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2435 (1958); **81**, 5343 (1959); Tetrahedron, **8**, 1689 (1959).
86. J. L. Roberts, H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1635 (1959).
87. См. ¹⁴, гл. VII.
88. Справочник химика. 2-е изд., том. III, «Химия», 1964, стр. 954.
89. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, E. J. Sutton, J. Chem. Soc., **1954**, 332.
90. L. D. Freedman, H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., **77**, 920 (1955).
91. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, Теорет. и эксперим. химия, **1**, 729 (1965); **2**, 458 (1966).
92. G. P. Schiemenz, Angew. Chem., **78**, 145, 605 (1966).
93. Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, Теор. и эксперим. химия, **3**, 3 (1967).
94. H. D. McDaniel, J. Org. Chem., **26**, 4692 (1961).
95. R. W. Taft, E. Price, I. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis J. Am. Chem. Soc., **85**, 709, 3146 (1963).
96. C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall, Там же, **83**, 996 (1961).
97. I. H. Richards, E. A. Hill, Там же, **81**, 3484 (1959).
98. T. R. Fukuto, R. L. Metcalf, Там же, **81**, 372 (1959).
99. R. F. Hudson, L. Keay, J. Chem. Soc., **1956**, 2463.
100. А. А. Неймышева, В. И. Савчук, М. В. Ермолаева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2222.
101. Ю. Я. Ефремов, М. В. Ефремова, В. Е. Бельский, Там же, **1969**, 727.
102. T. Gramstad, Acta chem. scand., **15**, 1337 (1961).
103. T. Gramstad, S. I. Snarud, Там же, **16**, 999 (1962).
104. T. Gramstad, Там же, **20**, 729 (1964).
105. А. И. Разумов, Г. А. Савичева, Г. К. Будников, ДАН, **158**, 423 (1964).
106. Г. А. Савичева, М. Б. Газизов, А. И. Разумов, ЖОХ, **38**, 622, (1968).
107. Г. А. Савичева, М. Б. Газизов, А. И. Разумов, Там же, **38**, 1093 (1968).
108. I. W. Rakshys, R. W. Taft, W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5236 (1968).
109. M. G. Hogben, W. A. G. Graham, Там же, **91**, 283 (1969).
110. R. F. Hudson, G. E. Moss, J. Chem. Soc., **1964**, 1040.
111. E. Fluk, Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1963.
112. В. Ф. Быстров, А. А. Неймышева, А. У. Степанянц, И. Л. Кнунянц, ДАН, **156**, 637 (1964).
113. В. В. Шелученко, М. А. Ландау, С. С. Дубов, А. А. Неймышева, И. Л. Кнунянц, Там же, **177**, 376 (1967).
114. Е. Н. Цветков, Г. К. Семи́н, Т. А. Бабушкина, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2375.
115. E. A. Lucken, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., **1961**, 2459.
116. А. А. Неймышева, Г. К. Семи́н, Т. А. Бабушкина, И. Л. Кнунянц, ДАН, **173**, 585 (1967).
117. F. G. A. Stone, Chem. Rev., **58**, 101 (1958).