

ПРИРОДА УГЛЕРОД-ГАЛОИДНЫХ СВЯЗЕЙ

Б. М. Михайлов

Статья является критическим обзором литературы по вопросу о природе углерод-галондных связей. В ней рассмотрены различные физические свойства галондсодержащих органических соединений, привлекаемые при обсуждении проблемы химической связи (ИК-спектры, дипольные моменты, межатомные расстояния, константы ядерного квадрупольного взаимодействия, ядерный магнитный резонанс). Акцентируется внимание на данных по ядерному квадрупольному резонансу, свидетельствующих о несостоятельности трактовки свойств галондорганических соединений с позиций теории мезомерии — резонанса. Рассмотрены корреляции химических сдвигов ядерного магнитного резонанса и σ -константами заместителей в ряду галондорганических соединений. Привлечено внимание к явлениям гибридизации орбит углеродных и галондных атомов и связанными с ними электронными смещениями в ненасыщенных и ароматических системах.

Библиография — 85 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	2121
2. Энергетика мезомерного состояния	2122
3. Инфракрасные спектры	2123
4. Дипольные моменты	2124
5. Гибридизация орбит галондных атомов и длины углерод-галондных связей	2124
6. Ядерное квадрупольное взаимодействие	2128
7. Ядерный магнитный резонанс и корреляция химических сдвигов с σ -константами заместителей	2130

1. Введение

Современная теория органической химии при интерпретации свойств молекул пользуется представлениями о смещении валентных электронов по индукционному и конъюгационному механизмам. Первоначально была высказана мысль, что конъюгационное смещение электронов, т. е. смещение их с одной связи на другую, может происходить в молекуле под влиянием реагента (Робинсон, Лоури, 1922—1923 гг.). Для графического изображения эффекта поляризации по этому механизму были предложены изогнутые стрелки, символизирующие переход электронов из октета одного атома в октет другого атома. В дальнейшем постулировалось, что состояние постоянной поляризации по конъюгационному механизму имеет место и в нереагирующей молекуле (Аридт, 1924; Ингольд, 1926 г.). Эта концепция, известная ныне под названием теории мезомерии, наиболее последовательно применялась Ингольдом для объяснения широкого круга вопросов реакционной способности органических соединений. Применение квантово-механических расчетов ненасыщенных и ароматических систем в π -электронном приближении (Хюк-

кель, Полинг, 1932 г.) явилось дальнейшим развитием представлений о делокализации валентных электронов в органических молекулах. При описании электронных смещений в сложных молекулах, содержащих, в частности, гетероатомы, теория резонанса использует набор структур, отражающих предельные состояния электронных смещений по конъюгационному механизму. При таком подходе к описанию электронной структуры молекулы теория резонанса становится адекватной теории мезомерии, отличаясь от последней только способом изображения постулируемых электронных смещений.

Теория мезомерии — резонанса или, как ее еще называют, теория конъюгации (в переводе на русский язык — теория сопряжения) пользуется в настоящее время почти всеобщим признанием и широко применяется при трактовке физических и химических свойств органических соединений. Тем не менее, при внимательном рассмотрении обнаруживаются противоречия теории мезомерии — резонанса со многими экспериментальными данными. Наиболее четко и убедительно несостоятельность этой теории прослеживается в применении ее к галоидсодержащим органическим соединениям, свойства которых, с одной стороны, всесторонне изучены физическими и химическими методами, а с другой, — явились объектом детального рассмотрения с позиций теории мезомерии.

Ниже рассматриваются некоторые физические свойства галоидпроизводных углеводородов — ИК-спектры, дипольные моменты, межатомные расстояния, константы ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), обычно привлекаемые для подтверждения частичной двоевязанности углерод-галоидных связей. Как будет видно из дальнейшего изложения, для объяснения некоторых физических свойств галоидпроизводных непредельных и ароматических углеводородов нет необходимости прибегать к помощи теории мезомерии — резонанса, поскольку эти свойства находят обоснованное объяснение в теории гибридизации орбит углеродных и галоидных атомов, другие же физические критерии химической связи, а именно константы ЯКР являются прямым доказательством того, что галоидные атомы практически мезомерным эффектом не обладают. На основании экспериментальных данных по константам ЯКР удастся показать, что связывающие орбиты галоидных атомов в различного типа галоидпроизводных углеводородов различаются по степени гибридизации.

Повышенная прочность углерод-галоидной связи и меньшая химическая подвижность галоида в галоидбензоле по сравнению с галоидным алкилом объясняются не большим числом электронов, локализованных на связи C—Hal в ароматическом соединении (как это принимается в теории мезомерии — резонанса), а большей полнотой перекрывания орбитальных орбит углерода и галоида, обладающих в ароматическом соединении более высоким *s*-характером. Представление теории мезомерии об участии конъюгационного механизма в передаче влияния галоидных атомов на распределение электронных зарядов в ненасыщенных и ароматических системах и базирующаяся на этом механизме трактовка реакционной способности галоидсодержащих органических соединений являются несостоятельными.

2. Энергетика мезомерного состояния

Первоначально Ингольд¹ допустил, что «в ряду галоидов иод, будучи наиболее способным к деформации, должен обладать наибольшим стремлением к усилению своей ковалентности» и расположил галоиды по уменьшению мезомерного эффекта в следующий ряд:



(1)

Такая последовательность интенсивности смещения электронов под влиянием $+M$ -эффекта совпадает с рядом галогенов по уменьшению их способности притягивать электроны под влиянием индуктивного (I) эффекта и, таким образом, приводит только к увеличению разности между электроотрицательностью галогенных атомов. Естественно, что привлечение представлений о мезомерном эффекте у галогенов, при указанной последовательности его проявления, не могло оказаться полезным для толкования физических и химических свойств галогенсодержащих органических соединений. Для успеха, в этом отношении, необходима была система противоположных по своему действию эффектов, которая позволяла бы стирать различия между атомами галогенов в той степени, в какой это необходимо для интерпретации экспериментальных фактов. Поэтому Ингольд в дальнейшем расположил галогены по их способности увеличивать ковалентность в обратном порядке:



при котором мезомерный эффект наиболее сильно проявляется у фтора и наименее у иода. Однако данный ряд по убыванию мезомерного эффекта галогенов физически необоснован, так как он не согласуется с потенциалами ионизации, которые увеличиваются от иода к фтору, а не наоборот.

Для объяснения этого противоречия было принято, что склонность к увеличению ковалентности определяется не потенциалами ионизации неподеленных пар, а степенью перекрывания атомных орбит, которая тем выше, чем меньше атомы, образующие двойную связь, различаются по размеру^{2,3}. Несостоятельность этого объяснения становится ясной при обращении к фактическим данным. Как известно, разность между энергиями двойных связей, образованных различными атомами, составляет $\sim 10\text{--}50$ ккал/моль⁻¹⁴. Между тем потенциалы ионизации π -электронов в валентном состоянии галогенов $tr^2tr^2tr\pi^2$ (как это следует из данных по энергиям основных состояний и энергиям промотирования валентных состояний^{5,6}) для F, Cl, Br и I равны соответственно 18,24, 13,73, 12,37 и 10,88 эв, т. е. разница в потенциалах ионизации π -электронов фтора и хлора составляет 104 ккал/моль⁻¹, а между фтором и иодом равна 170 ккал/моль⁻¹. Из энергетических соображений ясно, что если галогенные атомы и способны проявлять мезомерный эффект, то он должен уменьшаться в ряду $I > Br > Cl > F$, но тогда теряется его роль рабочего инструмента при трактовке физических параметров углерод-галогенных связей и химических свойств галогенсодержащих органических соединений.

3. Инфракрасные спектры

В качестве доказательства проявления галогенными атомами мезомерного эффекта рассматривают данные по колебательным частотам связи $C=C$ в галогенэтиленах. Положение частот колебаний этой связи в хлорэтилене (1608 см^{-1}), бромэтилене (1598 см^{-1}) и иодэтилене (1581 см^{-1}) по сравнению с частотой колебания в этилене (1621 см^{-1}) объясняется влиянием резонансной структуры $\overline{C}H_2-CH=\overline{X}^+$ с ординарной связью $C-C$ ⁷.

Если бы понижение колебательных частот было связано с влиянием мезомерного эффекта галогенов, то тогда следовало бы ожидать понижения частоты колебания связи $C=C$ и во фторэтилене, однако в этом соединении частота равна 1650 см^{-1} ⁸, т. е. выше чем в этилене. Несомненно, что понижение колебательных частот в хлор-, бром- и иодэтилене вызвано механическими причинами — заменой атомов водорода на тя-

ацетилене, где сокращение углерод-галогидной связи достигает около 0,15 Å, двоевязность оценивается в 30—36%¹³.

В свете теории гибридизации, вариации в длинах углерод-галогидных связей объясняются орбитальными эффектами — размерами ковалентных радиусов углерода и галогенов в различных валентных состояниях, реализуемых в той или иной молекуле¹⁴. Гибридизация орбит углеродных атомов определяется простым путем из данных по геометрии молекул¹⁵. Сведения о гибридизации связывающих орбит галогидных атомов удаётся почерпнуть из констант ядерного квадрупольного взаимодействия. Использование последних для определения степени гибридизации орбит галогидных атомов затруднялось тем, что они являются функцией как степени гибридизации (s), так и степени ионности связи (i). Оба эти параметра подлежали определению из одной экспериментальной величины — числа нескомпенсированных p -электронов, $U_p = -\frac{eQq_{\text{мол}}}{eQq_p}$, по ур. (5):

$$U_p = (1 - s)(1 - i) \quad (5)$$

Ранее^{16, 17} проводились различные попытки найти соотношения между ионным характером связи и разностью в электроотрицательности связанных атомов, с тем чтобы подстановкой ионного характера связи в уравнении (5) определить степень гибридизации связывающей орбиты галогена. При этом, однако, не учитывалось то крайне важное обстоятельство, что изменение гибридизации орбиты атома галогена влечет за собой и изменение ее электроотрицательности. С появлением работ Хинце, Уайтхеда и Джаффе^{5, 6}, установивших зависимость между этими двумя параметрами, оказалось возможным определить s -характер орбит галогенов, и тем самым выявить его влияние на длины углерод-галогидных связей¹⁴.

Ионный характер связи i определяется на основе концепции связевой электроотрицательности с помощью уравнения (6)¹⁸:

$$i = |nA_j - 1| = \left| \frac{\Delta\chi}{2(C_A + C_B)} \right| \quad (6)$$

где nA_j — число электронов на j -орбите атома A , $\Delta\chi$ — разность между электроотрицательностями атомов A и B в эв; C_A и C_B — половина разности между потенциалом ионизации и сродством к электрону для орбит атомов A и B соответственно, $C = \frac{1}{2}(I_V - E_V)$. Электроотрицательность атомов углерода и галогенов находятся по линейной зависимости от s -характера связывающей орбиты⁵, так же как и потенциалы ионизации I_V и сродство к электрону, E_V , у галогенов. Потенциалы ионизации и сродство к электрону углеродных атомов в состоянии нецелочисленной гибридизации находят по кривым, построенным по известным данным для sp^3 -, sp^2 -, и sp -состояний. Валентные состояния углеродных атомов (s -характер) устанавливаются из данных по молекулярной структуре с помощью соотношений, выведенных Коулсоном¹⁹. Далее подбором значений i , удовлетворяющих экспериментальным данным о числе нескомпенсированных p -электронов (5), вычисляют s -характер связывающей орбиты галогена. Для определения степени гибридизации орбит галогена в метилбромацетилене и метилиодацетилене, в которых электроотрицательность галогена меньше, чем у углерода в sp -состоянии, используют (7)¹⁶:

$$U_p = (1 - s)[1 + i(1 + 2C)] \quad (7)$$

где C — константа экранирования, равная для брома 0,13, для иода 0,12.

Вычисленные значения s -характера орбит галоида в различного типа галоидуглеводородах приведены в табл. 2. Как видно, связывающие орбиты хлора гибридизованы на 19—26%, брома — на 14—21%, иода — на 10—16%.

При анализе данных по межатомным расстояниям следует принимать во внимание, что в различного типа галоидуглеводородах атомы углерода, находящиеся в различных валентных состояниях, имеют различные ковалентные радиусы^{14, 15}. Существенную роль играет также изменение ковалентного радиуса галоида в зависимости от s -характера их орбит и изменения ковалентных радиусов углерода и галоида в том или ином валентном состоянии в зависимости от степени ионности связи. Только при учете всех этих факторов можно на основании сопоставления длин углерод-галоидных связей делать заключение о степени их двоевсвязности.

Размеры ковалентных радиусов углерода в зависимости от s -характера его орбиты (r_C^{cov}) и изменения их от степени ионности связи (Δr_C) определяются выведенными ранее соотношениями 8 и 9¹⁵:

$$r_C^{\text{cov}} = (0,854 - 0,328) \text{ \AA} \quad (8)$$

$$\Delta r_C = 0,88 |n_C - 1| \text{ \AA} \quad (9)$$

где n_C — число локализованных электронов на орбите углерода.

Для определения зависимости ковалентного радиуса хлора от s -характера его связывающей орбиты и его изменений от степени ионности связи исходят из данных для трифторхлорметана и дихлорметана, в которых s -характер орбит хлора одинаков (0,19) (см. табл. 2). Используя данные об s -характере орбиты углерода и степени ионности связи i , в этих галоидметанах (табл. 2), с помощью уравнений (8) и (9) находят значения ковалентных радиусов r_C^{cov} , вычитанием которых из межатомных расстояний определяют значения ковалентных радиусов хлора $r_{\text{Cl}}^{\text{cov}}$ для CF_3Cl и CH_2Cl_2 (табл. 3). Из значений $r_{\text{Cl}}^{\text{cov}}$ и i для рассматриваемых молекул можно найти ковалентный радиус хлора при данной его гибридизации (0,934 \AA) и Δr_{Cl} (10), а затем, принимая во внимание, что в молекуле хлора s -характер равен 0,01 и $r_{\text{Cl}}^{\text{cov}} = 0,994 \text{ \AA}$, получить зависимость ковалентного радиуса хлора от степени гибридизации его орбиты (11):

$$\Delta r_{\text{Cl}} = 1,30 |n_{\text{Cl}} - 1| \text{ \AA} \quad (10)$$

$$r_{\text{Cl}}^{\text{cov}} = (0,997 - 0,33 s) \text{ \AA} \quad (11)$$

Вычисленные длины в CH_3Cl , хлорбензоле и хлорацетилене с помощью уравнений (8)—(11) и данных табл. 2 хорошо согласуются с опытными значениями (см. табл. 3). Для винилхлорида вычисленная длина связи $\text{C}-\text{Cl}$ расходится с одними экспериментальными данными²⁸ и совпадает с другими²⁰; для 1-хлорпропилена, *цис*-1,2-дихлорэтилена и *цис*-1-фтор-2-хлорэтилена расхождения между вычисленными и опытными значениями длин связей $\text{C}-\text{Cl}$ колеблются от +0,01 до -0,01 \AA, что объясняется недостаточной определенностью в структурных параметрах этих молекул.

Из данных по CH_3Br , метилбромацетилену (с равным s -характером орбит галоида) и Br_2 вычислены зависимость ковалентного радиуса брома от s -характера его орбиты (13) и изменение радиуса орбиты от числа локализованных на ней электронов (14).

ТАБЛИЦА 2

Соединение	U_p	s-характер углерода	χ_{C} , эв	s-характер галогенида	χ_{Hal} , эв	i	Литература по молекулярной структуре и U_p	Примечания
Cl_2	0,99	—	—	0,01	9,48	—	20,21	
CH_3Cl	0,68	0,220	7,81	0,20	11,35	0,15	22,21	
CF_3Cl	0,71	0,274	8,31	0,19	11,25	0,12	23,21	
CH_2Cl_2	0,70	0,228	7,89	0,19	11,25	0,14	24,25	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0,65	0,333	8,79	0,26	11,94	0,13	26	$\angle \text{HCH} = 112^\circ$
$\text{CH} \equiv \text{CCl}$	0,726	0,500	10,38	0,24	11,75	0,05	27,21	$\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6 = 120^\circ$
CH_2CHCl	0,64	0,280	8,36	0,25	11,84	0,14	28	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0,65	0,325	8,77	0,25	11,84	0,13	29	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0,66	0,285	8,41	0,24	11,75	0,14	30	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0,67	0,285	8,41	0,23	11,65	0,13	31	
Br_2	0,99	—	—	0,01	8,50	—	20,21	
CH_3Br	0,75	0,202	7,65	0,17	10,08	0,11	22,21	
CF_3Br	0,80	0,274	8,31	0,14	9,79	0,07	32	$\angle \text{FCF} = 108,6^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,74	0,333	8,79	0,21	10,47	0,06	33	
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CBr}$	0,84	0,500	10,38	0,17	10,08	0,01	34	
$\text{CH}_2 = \text{CHBr}$	0,72	0,333	8,79	0,22	10,57	0,08	35	
I_2	0,94	—	—	0,06	8,55	0	20,21	
CH_3I	0,84	0,196	7,59	0,10	8,86	0,06	22,21	
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CI}$	0,97	0,500	10,38	0,10	8,86	0,07	34	
$\text{CH}_2 = \text{CHI}$	0,82	0,332	8,84	0,16	9,31	0,02	20,36	

ТАБЛИЦА 3

Соединение	r_{C}	r_{Hal}	$d(\text{C}-\text{Hal})$	
			вычислено	литературные данные
CH_3Cl	0,650	1,126	1,776	1,781 ⁰²²
CF_3Cl	0,658	1,090	1,748	1,748 ²³
CH_2Cl_2	0,656	1,116	1,772	1,7724 ²⁴
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0,631	1,080	1,711	1,712 ²⁶
$\text{CH} \equiv \text{CCl}$	0,646	0,983	1,629	1,632 ²⁷
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	0,639	1,096	1,735	1,726 ²⁸
				$1,736 \pm 0,01^{29}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0,633	1,083	1,716	1,728 ²⁹
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0,638	1,100	1,738	1,724 ³⁰
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0,647	1,090	1,737	1,726 ³¹
CH_3Br	0,691	1,248	1,939	1,939 ²²
CF_3Br	0,702	1,202	1,904	1,919 ³²
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,683	1,186	1,869	1,8674 ³³
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CBr}$	0,699	1,094	1,793	1,793 ³⁴
$\text{CH}_2 = \text{CHBr}$	0,675	1,195	1,870	1,853 ³⁵ 1,891 ³⁰
CH_3I	0,737	1,402	2,139	2,139 ²²
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CI}$	0,752	1,239	1,991	1,991 ³⁴
$\text{CH}_2 = \text{CHI}$	0,727	1,343	2,070	2,089 ²⁰

$$r_{\text{Br}}^{\text{cov}} = (1,144 - 0,23 s) \text{ \AA} \quad (13)$$

$$\Delta r_{\text{Br}} = 1,28 \cdot |n_{\text{Br}} - 1| \text{ \AA} \quad (14)$$

Вычисленная длина связи С—Вг [с помощью уравнений (8), (9), (13), (14) и данных табл. 2] в бромбензоле отличается от экспериментальной на 0,002 Å, в случае же CF₃Вг разница составляет 0,015 Å, что указывает на «банановый» тип связей С—F в этом соединении. Вычисленное значение длины связи С—Вг в бромэтилене отличается от значительно расходящихся между собой экспериментальных данных, полученных из микроволновых спектров (1,853 и 1,891 Å).

Из данных по СН₃I, метилиодацетилену и I₂ находят следующие соотношения для $r_{\text{I}}^{\text{cov}}$ (15) и Δr_{I} (16).

$$r_{\text{I}}^{\text{cov}} = (1,342 - 0,15 s) \text{ \AA} \quad (15)$$

$$\Delta r_{\text{I}} = 1,25 |n_{\text{I}} - 1| \text{ \AA} \quad (16)$$

Если исходить из параметров молекулярной структуры, принятой в работе по иодэтилену³⁶ ($\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{I} = 122,4^\circ$, $\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{H} = 120^\circ$), то вычисленная длина связи С—I оказывается на 0,019 Å короче найденной. Следует отметить, что при вычислении длин связей С—Нal в галоидэтиленах необходимо знать $\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{H}$, который в работах по бромэтилену и иодэтилену произвольно принимается равным 120° . Совпадение вычисленной длины связи С—I в иодэтилене с литературными данными получается при условии, что $\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{H} = 124^\circ$.

Корреляционные уравнения (10) и (11) выведены из данных для молекул (CF₃Cl и CH₂Cl₂), в которых мезомерный эффект хлора не должен проявляться. В хлорбензоле и хлорацетилене, где мезомерный эффект теоретически возможен, межатомные расстояния С—Cl не подчинялись бы уравнениям (10) и (11), если бы этот эффект проявлялся, и отклонения вычисленных значений длин связей С—Cl от экспериментальных служили бы мерой мезомерного эффекта хлора в ароматических и ацетиленовых соединениях.

При 5% двоевязности длина связи С—Cl в хлорбензоле была бы короче вычисленной на 0,021 Å, как это следует из уравнения (17)¹²:

$$R = R_1 - (R_1 - R_2) \frac{3x}{2x + 1} \quad (17)$$

где R — межатомное расстояние в связи промежуточного типа, R_1 — длина ординарной связи, R_2 — длина двойной связи и x — степень двоевязности.

В действительности расхождение между вычисленной и экспериментально найденной длиной связи С—Cl в хлорбензоле составляет—0,001 Å.

Соблюдение корреляционных соотношений, устанавливающих зависимость межатомных расстояний в углерод-галоидных связях от гибридизации орбит углеродных и галоидных атомов, служит доказательством либо отсутствия мезомерного эффекта у галоидных атомов, либо о его проявлении в столь малой степени, что оно не оказывает заметного влияния на длины углерод-галоидных связей.

6. Ядерное квадрупольное взаимодействие

Важнейшим и независимым критерием способности галоидных атомов проявлять мезомерный эффект являются данные по ядерному квадрупольному взаимодействию, получаемые с помощью микроволновой спектроскопии.

По Гольдштейну и Бреггу^{37, 38}, мерой влияния мезомерного эффекта в галоидвинилах служит параметр асимметрии, определяемый выражением (18):

$$\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}} \quad (18)$$

где χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} — константы квадрупольного взаимодействия по соответствующим координатным осям x , y и z , причем χ_{zz} ($eQq_{\text{мол.}}$) — квадрупольная связь вдоль углерод-галогидной связи. Степень двоевязности углерод-галогидной связи определяется величиной (19):

$$\delta = \frac{\eta \cdot eQq_{\text{мол.}}}{^3/2eQq_{\text{атом.}}} \quad (19)$$

процент двоевязности = 100 $\times \delta$.

В ряде работ была рассчитана степень двоевязности в различных винилгалогенидах: 4—6% в винилхлориде^{28, 38, 39}, 4% — в *цис*-1,2-дихлорэтилене³¹, 4% — в винилбромиде³⁵, 3% — в винилиодиде^{36, 39, 40}. При оценке параметра асимметрии в винилгалогенидах, являющихся молекулами типа асимметричного волчка, в которых главная ось инерции не совпадает с направлением углерод-галогидной связи, прибегают к ряду допущений, связанных с необходимостью трансформировать константы квадрупольного взаимодействия относительно главных осей молекулы a , b и c в новую систему осей x , y , z . Между тем величины констант связей очень чувствительны по отношению к некоторым принимаемым параметрам. Так, экспериментальные данные не противоречат также наличию в винилхлориде только 2% двоевязности²⁸. Затруднения в вычислениях χ_{xx} и χ_{zz} связаны, в частности, с недостаточно точными данными о молекулярной структуре винилгалогенидов, получаемых методом дифракции электронов.

Имеющиеся сведения о ЯКР в галоидпроизводных бензола относятся, за исключением бромбензола, к твердому состоянию. Обнаруженные в них квадрупольные эффекты, хотя и искаженные влиянием кристаллического поля, свидетельствуют об очень малой степени двоевязности углерод-галогидной связи. Так, в *p*-дихлорбензоле значение двоевязности найдено равным $2,7 \pm 0,7\%$, *p*-хлорбензилхлориде — $2,4 \pm 0,7\%$, *p*-хлоранилине — $2,0 \pm 1\%$ ⁴¹, в иодзамещенных бензола степень двоевязности составляет 1,6—2,8% (1,3-нитроидбензол — 1,6%; 1,4-аминоидбензол — 1,6%; 1,4-дииодбензол — 2,1%; 4-идбензойная кислота — 2,1%; 3-идбензойная кислота — 2,7%; 1,4-нитроидбензол — 2,8%)⁴². С целью получения более надежных данных по степени двоевязности C_{sp^2} — галоид, Розенталь и Дейли³³ провели фундаментальное исследование квадрупольных эффектов в газообразном бромбензоле, в котором главная ось инерции, в отличие от галоидэтиленов, совпадает с направлением углерод-галогидной связи. Оказалось, что квадрупольные константы в изотопической модификации $C_6H_5^{79}Br$ согласуются со значением 1—2% двоевязности в связи C—Br, а в изотопической модификации $C_6H_5^{81}Br$ двоевязность, в пределах точности измерений, равна нулю. Авторы приходят к выводу, что объяснение особенностей связи C—Br в ароматических соединениях с помощью теории конъюгации неправдоподобно.

Таким образом, современные данные по спектрам ЯКР свидетельствуют либо о полном отсутствии мезомерного эффекта у галоидных атомов, либо его проявлении в столь незначительной степени, что это влияние практически не должно отражаться на физических параметрах углерод-галогидной связи и химических свойствах галоидсодержащих органических соединений.

7. Ядерный магнитный резонанс и корреляция химических сдвигов с σ -константами заместителей

Обсуждение электронного строения молекул часто ведется на основе совместного рассмотрения данных по ЯМР-спектроскопии и химических данных и в значительной степени подчинено установлению и анализу корреляционных соотношений между химическими сдвигами ^{13}C , ^1H и ^{19}F и σ -константами заместителей. Это вполне закономерно, поскольку система индуктивных и мезомерных эффектов заместителей, в том числе и у атомов галоида, была развита на основе рассмотрения химических свойств. Константы диссоциации галоидзамещенных фенолборной и бензойной кислот, фенола и анилина явились тем экспериментальным материалом, который побудил Ингольда пересмотреть вопрос об относительной интенсивности мезомерного эффекта у галоидов. Как вытекает из положительных значений констант заместителей^{43, 44}, замещение водорода в любом положении бензольного кольца на атом галоида приводит к увеличению силы замещенной кислоты, однако не в той последовательности, как это следовало ожидать на основании относительной электроотрицательности галоидных атомов. Для объяснения экспериментальных фактов потребовалось не только придать галоидам способность проявлять мезомерный эффект, но и расположить их по убыванию мезомерного эффекта в такой последовательности, ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$), чтобы можно было приписать атому фтора, присоединенному к ароматической системе, наименьшую электроотрицательность, а атому иода — наибольшую.

Если следовать представлениям количественной теории реакционной способности органических соединений и σ -константу заместителя рассматривать как сумму индуктивной и мезомерной составляющих ($\sigma = \sigma_I + \sigma_R$), то мезомерное влияние атомов галоида на силу, например, *p*-галоидбензойных кислот выразится весьма значительно. Так, в *p*-фторбензойной кислоте алифатическая константа заместителя (σ_I), равная 0,52, уменьшается на 0,48, в *p*-хлор-, *p*-бром- и *p*-иодбензойной кислотах алифатические константы заместителей (0,47, 0,45 и 0,38) уменьшаются соответственно на 0,24, 0,22 и 0,10. Таким образом, мезомерный эффект, якобы проявляющийся в ароматической системе, снижает алифатическую константу заместителя на 30—90%.

Рассмотрим в какой степени информация о распределении электронной плотности в замещенных бензола на основе химических свойств отражает электронное строение молекул в их основном состоянии, сопоставив химические данные с данными по магнитному резонансу на ядрах ^{13}C , ^1H и ^{19}F , а также попытаемся вскрыть некоторые особенности влияния заместителей (галоидов и алкильных групп) при введении их в ненасыщенные и ароматические системы.

Как видно из табл. 4, химические сдвиги ^{13}C в мета-положении во всех исследованных монозамещенных бензола находятся в слабом поле по отношению к бензолу, причем в случае галоидов экранирование монотонно уменьшится от фтора к иоду⁴⁵.

Химические сдвиги ^{13}C в пара-положении для всех заместителей, не имеющих кратных связей, в том числе для галоидов и CN расположены в сильном поле. Среди галоидов наиболее сильное экранирующее влияние оказывает фтор, наименьшее — иод. Метильная группа уступает по своему влиянию на химический сдвиг фтору и превосходит — хлор, бром и иод. В теории электронных смещений принимается, что индуктивный эффект заместителей передается по ароматической системе связей в одинаковой степени как в мета-, так и пара-положение, а мезомерный эффект заместителя проявляется только в орто- и пара-положении. Если

ТАБЛИЦА 4

Химические сдвиги ^{13}C в монозамещенных бензолах
(в м. д. по отношению к бензолу)

Заместитель	C—X	Орто-	Мета-	Пара-
F	—35,4	14,3	—0,9	4,4
Cl	—6,4	—0,16	—1,0	2,0
Br	5,4	—3,3	—2,2	1,0
I	32,3	—9,9	—2,6	0,4
CH ₃	—9,1	—0,3	—0,3	2,8
OCH ₃	—30,2	14,7	—0,9	8,1
NH ₂	—19,2	12,4	—1,3	9,5
N(CH ₃) ₂	—22,4	15,7	—0,8	11,5
CHO	—9,0	—1,2	—1,2	—6,0
NO ₂	—19,6	5,3	—0,8	—6,0
COCH ₃	—9,3	—0,2	—0,2	—4,2

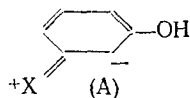
бы относительные электронные плотности на углеродных атомах в мета-положении определялись только индуктивным эффектом, то их экранирование под влиянием галогидов должно было бы уменьшаться от иода к фтору, а не наоборот, как это наблюдается в действительности; под влиянием метильной группы (которая рассматривается в теории как электроотталкивающая) плотность электронного облака мета-углеродного атома должна увеличиваться, в действительности же она оказывается уменьшенной по сравнению с бензолом. Те же противоречия возникали в теории реакционной способности органических соединений при объяснении с помощью индуктивного эффекта относительной силы *m*-галогидзамещенных бензойной кислоты. Поскольку, согласно теории мезомерии, мезомерный эффект может передаваться реакционному центру только из пара- и орто-положения, то определяющим силу *m*-галогидбензойных кислот должен являться — *I* индуктивный эффект заместителя и кислотность их должна была бы монотонно возрастать от *m*-иодбензойной к *m*-фторбензойной кислоте так, как это имеет место в ряду галогидуксусных кислот. Однако *m*-фторбензойная кислота ($\sigma_m=0,34$), слабее *m*-хлорбензойной ($\sigma_m=0,37$), а последняя уступает по силе *m*-бромбензойной кислоте ($\sigma_m=0,39$) (см. табл. 5). Та же последовательность в степени диссоциации наблюдается в ряду *m*-галогидфенолов. Для объяснения этого явления было высказано допущение ⁴⁶, что галогиды (а также и другие подобные заместители) в мета-положении вызывают мезомерное смещение π -электронов в орто-положение, из которого они пере-

ТАБЛИЦА 5

Значения δ_m^- , δ_m^0 , δ_R^m , δ_p^- , δ_p^0 , δ_R^0 и δ_I -констант заместителей

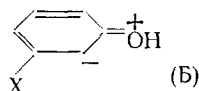
Заместитель	δ_m по Брауну и Даниэлю	δ_m^0 по Тафту	δ_R^m	δ_p по Брауну и Даниэлю	δ_p^0	δ_R^0	δ_I
F	0,34	0,35	—0,17	0,06	0,17	—0,35	0,52
Cl	0,37	0,37	—0,10	0,23	0,27	—0,20	0,47
Br	0,39	0,38	—0,07	0,23	0,26	—0,19	0,45
I	0,35	0,35	—0,03	0,28	0,27	—0,11	0,38
CH ₃	—0,07	—0,07	—0,02	—0,17	—0,15	—0,10	—0,05
OCH ₃	0,12	0,13	—0,12	—0,27	—0,12	—0,37	0,25
NH ₂	—0,16	—0,14	—0,24	—0,66	—0,38	—0,48	0,10
N(CH ₃) ₂	—0,21	—0,15	—0,25	—0,83	—0,44	—0,54	0,10
CHO	0,36	—	—	0,22	—	—	—
NO ₂	0,71	0,70	0,07	0,78	0,82	0,19	0,63
COCH ₃	0,38	0,34	0,06	0,50	0,46	0,18	0,28

даются реакционному центру по *индукционному механизму*, как это указано на нижеследующей резонансной структуре (А):



Смещение π -электронов к реакционному центру по этому механизму должно происходить в такой степени, чтобы обычный ряд относительной электроотрицательности галоидов ($F > Cl > Br > I$) изменился на обратный ($F < Cl < Br < I$). С энергетической точки зрения допущение о смещении отрицательного заряда с орто-углерода в структуре (А) к электроотрицательному (кислороду), а не электроположительному центру ($X^+ =$) является совершенно необоснованным.

К тому же, раз уж обсуждается проблема делокализации π -электронов в рамках метода локализованных пар, следует принимать во внимание влияние резонансной структуры (Б):



дополнительно стабилизирующее локализацию заряда на орто-углероде.

Основываясь на процедуре расчленения констант заместителей, на индуктивную и мезомерную составляющие, Тафт и Льюис количественно оценивают способность мета-заместителей проявлять мезомерный эффект (σ_R^m), полагая, что она составляет $1/3$ ⁴⁷ или $1/2$ ⁴⁸ от мезомерного эффекта заместителей в пара-положении (σ_R^0). В действительности, однако, отсечение σ_R^m/σ_R^0 не является постоянным и колеблется, как это видно из табл. 5, от 0,2 (для CH_3) до 0,5 (F, Cl и других заместителей). Остается непонятным, почему даже в ряду однотипных заместителей (галоидов) передача m -эффекта из мета-положения происходит с различной интенсивностью (например, для Cl $\sigma_R^m/\sigma_R^0 = 0,5$, а для иода $\sigma_R^m/\sigma_R^0 = 0,3$).

Поскольку в корреляционном анализе предполагается, что σ -константы заместителей пропорциональны зарядам, вызываемым заместителями в мета-или пара-положении бензольного кольца, следовало бы ожидать корреляции между σ -константами и химическими сдвигами ^{13}C . Сравнение химических сдвигов $m^{13}C$ с σ_m^0 -константами (рис. 1) указывает, однако, на отсутствие линейной зависимости между этими двумя параметрами; для CH_3 , NH_2 и $N(CH_3)_2$ не имеется соответствия даже по знаку. Судя по значениям σ -констант заместителей, электронный заряд на мета-углеродных атомах во фторбензоле и иодбензоле должен быть одинаковым, тогда как по данным ЯМР-спектров мета-углеродный атом в иодбензоле значительно менее экранирован, чем во фторбензоле; m -хлорбензойная кислота сильнее m -иодбензойной, между тем, из данных по химическим сдвигам ^{13}C , m -хлорбензойная кислота должна была быть слабее m -иодбензойной.

Быстров⁴³ (см. гл. 1, разд. 7) предпринял попытку установить корреляцию между химическими сдвигами $m^{13}C$ и индуктивными (σ_I) и мезомерными константами заместителей (σ_R^m), предложив нижеследующее уравнение (20)

$$\delta_m^C = -1,7 \sigma_I + 0,82 \sigma_R^m - 0,4 \quad (20)$$

Уравнение (20) в применении к галоидным атомам не соблюдается. Действительно, экспериментальные данные свидетельствуют о монотонном уменьшении экранирования $m^{13}C$ при переходе от фторбензола к

иодбензолу, а по уравнению (20) экранирование, напротив, уменьшается от иодбензола к фторбензолу (для F, Cl, Br, I вычисленные значения равны соответственно 1,57, 1,36, 1,32 и 1,14).

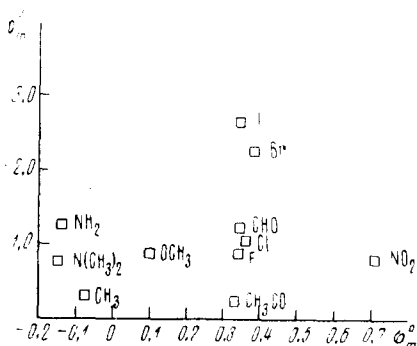


Рис. 1. Сопоставление химических сдвигов $m\text{-}^{13}\text{C}$ и σ_m^0 -констант

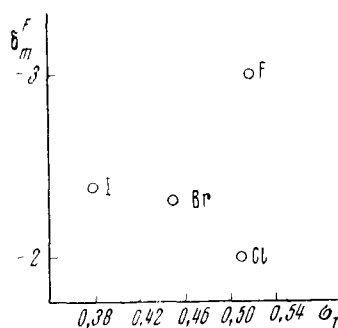


Рис. 2. Сопоставление химических сдвигов ^{19}F в m -галогидзамещенных фторбензолах с σ_I -константами

Остановимся на сопоставлении химических сдвигов $m\text{-}^{13}\text{C}$ в галоидбензолах с химическими сдвигами ^{19}F в m -галогидфторбензолах и на корреляции между химическими сдвигами ^{19}F в последних соединениях с σ -константами галондов. Как видно из табл. 6, химические сдвиги ^{19}F

ТАБЛИЦА 6

Химические сдвиги ^{19}F в монозамещенных бензолах (в м. д. по отношению к фторбензолу)

Заместитель	Мета-	Пара-	Заместитель	Мета-	Пара-
F	—3,03	6,80	NH ₂	0,50	14,40
Cl	—2,00	3,20	N(CH ₃) ₂	—0,08	15,90
Br	—2,30	2,60	CHO	—1,30	—9,15
I	—2,40	1,70	NO ₂	—3,43	—9,20
CH ₃	1,23	5,40	COCH ₃	—0,60	—6,10
OCH ₃	—0,98	11,70			

в мета-фторзамещенных галоидбензолах расположены в слабом поле по отношению к фторбензолу, причем наименее экранировано ядро ^{19}F в m -дифторбензоле, а затем по порядку увеличения экранирования следует I, Br и Cl. Поскольку химические сдвиги $m\text{-}^{13}\text{C}$ в галоидбензолах изменяются монотонно от F к Cl, то корреляции между экранированием ядер ^{13}C и химическими сдвигами ^{19}F ожидать не приходится.

Гутовский и сотр.⁴⁹ попытались выявить зависимость между химическими сдвигами ^{19}F в метазамещенных фторбензолах и σ_m -константами Гамметта. Предложенное ими корреляционное уравнение (21):

$$\delta_m^F = -5,92 \sigma_m \quad (21)$$

вообще плохо соблюдается (например, для этилового эфира m -фторбензойной кислоты опытное значение σ_m^F равно —2,19 м. д., а вычисленное равно —0,15 м. д.), и в частности для галоидзамещенных. Так, химические сдвиги ^{19}F в m -дифторбензоле и m -иодфторбензоле находятся в слабом поле по сравнению с таковыми в хлор- и бром-замещенном, а по уравнению (21) они должны находиться в сильном поле.

Тафт ⁴⁷ усмотрел линейную зависимость между химическими сдвигами ¹⁹F в мета-замещенных фторбензола и индуктивными константами (σ_I), выразив ее с помощью уравнения (22):

$$\delta_m^F = -7,1 \sigma_I + 0,6 \quad (22)$$

Однако корреляцию (22) нельзя признать удовлетворительной. Для ряда заместителей имеют место значительные отклонения вычисленных значений химических сдвигов ¹⁹F от опытных, например, для группы

CO₂C₂H₅ вычисленное значение δ_m^F составляет —1,53 м. д., а опытное равно —0,15 м. д., для NH₂ и C₆H₅ вычисленные значения δ_m^F (—0,10 и —0,10) отличаются от опытных (соответственно 0,50 м. д. и 0,15 м. д.) даже по знаку. Отсутствие линейной зависимости между δ_m^F и σ_I для галоидов иллюстрирует рис. 2. Впрочем, вопрос о точности соблюдения уравнений (21) и (22) несуществен для рассмотрения проблемы влияния заместителей на электронную плотность у мета-углеродного атома в соединениях, используемых для измерений констант заместителей, поскольку, как это видно из рис. 3, не имеется корреляции между химическими сдвигами ¹³C и ¹⁹F. Отсутствие корреляции между химическими сдвигами m -¹³C в монозамещенных бензола и химическими сдвигами

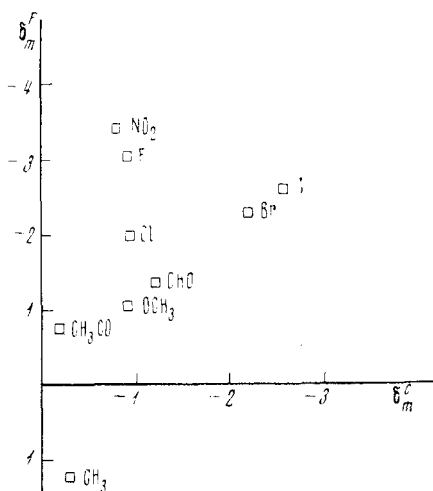


Рис. 3. Сопоставление химических сдвигов ¹³C и ¹⁹F мета-замещенных фторбензола

¹⁹F в мета-замещенных фторбензола не является неожиданной. При введении в мета-положение монозамещенного бензола такого сильно электроотрицательного атома, как фтор, могут происходить значительные неаддитивные перераспределения электронных плотностей.

При рассмотрении влияния заместителей на экранирование пара-углеродного атома в монозамещенных бензола следует обратиться к данным табл. 4, из которой видно, что все галоиды [а также группы CH₃, OCH₃, NH₂ и N(CH₃)₂] увеличивают электронную плотность на пара-углероде, причем эффект уменьшается в ряду F > Cl > Br > I.

Сопоставление химических сдвигов p -¹³C в моно-замещенных бензола с химическими сдвигами ядер ¹⁹F в пара-замещенных фторбензола позволяет установить корреляцию между этими двумя параметрами, выраженную уравнением (23):

$$\delta_p^C = 1,52 \delta_p^F \quad \delta_p^C = 0,66 \delta_p^F \quad (23)$$

Хотя уравнение (23) соблюдается для некоторых заместителей (Br, I, CH₃) с невысокой точностью, однако оно позволяет оценивать степень экранирования p -¹³C в тех моно-замещенных бензола, для которых нет экспериментальных данных по химическим сдвигам p -¹³C.

Имеется также корреляция между химическими сдвигами протонов ^{45,51} и химическими сдвигами ¹³C ⁴⁵, выражаемые нижеследующим уравнением (24), которое удовлетворительно соблюдается для большинства групп

$$\delta_p^C = 17,3 \delta_p^H + 0,5 \quad (24)$$

где δ_p^H — химический сдвиг пара-протонов в м. д.

Естественно возникает вопрос о соответствии химических сдвигов p - ^{13}C в моно-замещенных бензола или химических сдвигов ^{19}F в пара-замещенных фторбензола (поскольку имеется корреляция между этими двумя параметрами) с σ -константами заместителей. Гутовский и сотр.⁴⁹ предложили корреляционное уравнение (25),

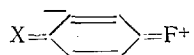
$$\delta_p^{\text{F}} = -17,9 \sigma_p + 4,84 \quad (25)$$

выражающее зависимость между химическими сдвигами ^{19}F и σ_p -константами Гамметта, которое для большинства заместителей не соблюдается. Тафт и сотр., предлагавшие несколько вариантов^{51,52,53} уравнений, связывающих химические сдвиги ^{19}F с константами заместителей, остановились в конце концов на нижеследующем (26)⁵⁴;

$$\delta_p^{\text{F}} = -29,5 \sigma_R^0 - 7,1 \sigma_I + 0,6 \quad (26)$$

где σ_I — индуктивная константа, σ_R^0 — мезомерная составляющая σ^0 -константы заместителя.

Таким образом, по Тафту, соотношение вкладов мезомерного и индуктивного эффектов для реакционной способности пара-замещенных определяется отношением σ_R^0 / σ_I , тогда как (по ур. 26) вклады мезомерного и индуктивного эффектов в электронную плотность пара-углеродного атома в монозамещенных бензола определяется соотношением $4\sigma_R^0 / \sigma_I$. Остается совершенно неясным, почему влияние мезомерного эффекта заместителей в пара-замещенных фторбензола возрастает в 4 раза по сравнению с его влиянием в пара-замещенных фенилуксусной кислоты (из констант диссоциации которых выводятся значения σ^0). Казалось бы, напротив, введение вместо группировки — CH_2COOH атома фтора, обладающего по теории мезомерии — резонанса большим +М-эффектом, должно было бы подавлять мезомерный эффект галогидных атомов, находящихся к фтору в пара-положении



Необходимо указать, что уравнение (26) удовлетворительно соблюдается только для некоторых заместителей, для многих же заместителей имеются значительные расхождения между вычисленными и опытными значениями химических сдвигов ^{19}F (например, для Br , I , CH_3 , OCF_3 , CF_3 , SCH_3 , CN , $\text{CH}=\text{O}$).

Как видно из вышеизложенного, при мезомерно-резонансной интерпретации данных по ЯМР-спектроскопии галогидсодержащих соединений мезомерному эффекту галогидных атомов отводится еще большая роль, чем при трактовке кислотно-основных равновесий.

Несоответствие данных по ЯМР- ^{13}C -спектроскопии, свидетельствующих о повышенной электронной плотности на p -углеродном атоме галогидбензолов, с σ_p -константами галогидов, указывающими на уменьшение электронной плотности углерода, связанного с реакционным центром, может вызываться различными причинами.

Одна из них может заключаться в таком изменении электронной структуры галогидбензола в результате введения в его пара-положение реакционной группировки (OH , COOH , CH_2COOH), при котором галогиды будут вызывать меньшее экранирование p -углеродного атома.

Другой причиной несоответствия между химическими сдвигами ^{13}C (или ^{19}F) и σ_p -константами заместителей, выводимых из кислотно-основных равновесий, может быть влияние разнообразных по своей природе сольватационных процессов. Роль растворителя в кислотно-основных равновесиях отчетливо проявляется в изменении σ -констант различных заместителей, особенно склонных к образованию водородных связей с

водой или спиртами, таких, как OH, NH₂. Колебания в значениях σ -констант, например, OH-группы в *m*- и *p*-оксибензойной кислотах в зависимости от природы растворителя очень велики и для σ_m -констант имеет место даже обращение знака⁵⁵. Значительное влияние растворителя на величину σ' -константы брома наблюдается в 4-бромцикло [2,2,2]октан-1-карбоновой кислоте, и в особенности резко изменяется σ' -константа в этой серии для N(CH₃)₂⁺-группы⁵⁶.

Заметно изменяются σ -константы галоидов в галоидфенолах и галоидбензойных кислотах при переходе от водных⁵⁷ к спиртоводным растворам⁵⁸. Так, в водном растворе метаклорфенол менее диссоциирован, чем *m*-бром- и *m*-иодфенол, тогда как в 50%-ном водном этиловом спирте из этих трех замещенных фенола *m*-хлорфенол является наиболее сильной кислотой. *m*-Фторбензойная кислота слабее остальных галоидбензойных кислот в водном растворе, в 50%-ном водном этиловом спирте она равна по силе *m*-иодбензойной, несколько уступает *m*-хлорбензойной и превосходит по степени диссоциации *m*-бромбензойную кислоту.

p-Фторбензойная кислота ($\sigma=0,06$) в водном растворе значительно слабее других *p*-галоидбензойных кислот ($\sigma=0,23-0,27$), тогда как в 50%-ном этиловом спирте она не так сильно отличается от них ($\sigma_F=0,20$, $\sigma_{Cl,Br,I}=0,24-0,26$).

Подобных примеров значительного дифференцирующего влияния растворителя на относительные изменения значений σ -констант заместителей существует очень много (см., например,⁵⁹).

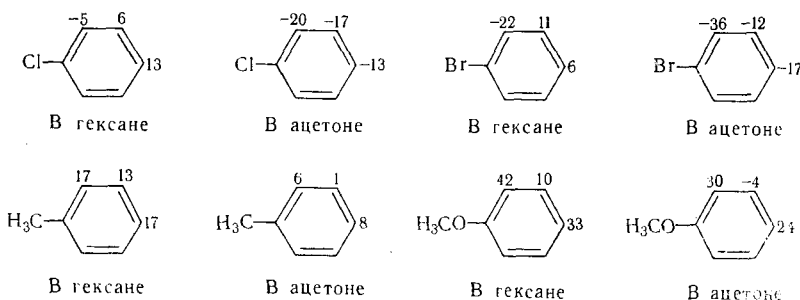
Для количественной оценки влияния растворителя на изменение электронной структуры молекулы очень полезными являются данные по ПМР-спектрам. Диль⁶⁰, исследовавший химические сдвиги кольцевых протонов в мета- и пара-дизамещенных бензола в различных растворителях (гексане, ацетоне, бензоле), установил аддитивный характер влияния заместителей, что было выражено им следующим образом (ур. 27)

$$L_{\alpha, total} = \sum L'_{\alpha} + L_{H, \alpha} \quad (27)$$

где $L_{\alpha, total}$ — общее влияние растворителя α , L'_{α} — влияние растворителя α на химические сдвиги орто-, мета- и пара-протонов и $L_{H, \alpha}$ — влияние растворителя на химические сдвиги протонов незамещенного бензола.

Используя экспериментально найденные значения L_H , ацетон ($-13 \cdot 10^{-2}$ м.д. для 5%-ного молярного раствора в ацетоне), $L'_{o, \alpha}$, $L'_{m, \alpha}$ и $L'_{p, \alpha}$ (приведены в табл. 7), можно найти химические сдвиги протонов в монозамещенных бензола и тем самым оценить изменения в электронной структуре молекулы, происходящие в данном растворителе.

На следующих диаграммах показаны химические сдвиги протонов в хлорбензоле, бромбензоле, толуоле и анизоле в гексановом и ацетоновом растворах⁶¹.



Как видно, под влиянием полярного растворителя (аcetона) экранирование пара-протонов, а следовательно и p - ^{13}C , сильно изменяется. В то время как в гексановом растворе пара-протоны в галоидбензолах в большей степени экранированы, чем в молекуле бензола, в ацетоновом растворе они менее экранированы.

В ацетоновом растворе экранирование пара-протонов толуола и анизола также уменьшается, но все же оно остается большим, чем в бензоле.

Поскольку вода по полярности превосходит ацетон, то, вероятно, такого же рода изменения в распределении электронных зарядов в замещенных бензола происходит и в водных растворах. На пара-углеродных атомах галоидзамещенных заряд уменьшается в такой степени, что электроноакцепторное свойство радикалов XC_6H_4 — превышает электрострицательность фенила и p -галоидбензойные кислоты оказываются сильнее бензойной; электроноакцепторное свойство пара-толильного и пара-анизильного радикалов остается и в воде меньшим, чем у фенильного радикала, в результате чего p -толуиловая и p -метоксибензойная кислоты менее сильные, чем бензойная кислота. Так как степень сольватации молекулы зависит как от природы заместителя, так и типа реакционного центра, то константы заместителей не сохраняют постоянства даже в одном растворителе, чем и объясняется существование различных шкал заместителей.

Обратимся к рассмотрению квантово-химических подходов к решению проблемы экранирования ядер атомов. Карплус и Дас ⁶² на основе молекулярных функций Хартри-Фока вывели сложную зависимость экранирования ^{19}F в ароматических молекулах от ионного характера, порядка фтор-углеродной связи и гибридизации рассматриваемого атома фтора. Для упрощения дальнейших расчетов изменения в гибридизации связывающей орбиты фтора во внимание не принимались. В результате ряда допущений для химических сдвигов ^{19}F в дифторбензоле было выведено следующее уравнение (28):

$$\Delta\delta^{\text{F}} (\text{м. д.}) = (\delta^{\text{F}} - \delta_{\text{фторбензол}}^{\text{F}}) \times 10^6 - 777 \Delta\rho - 765 \Delta I \quad (28)$$

где $\Delta\rho$ — разность между порядками π -связей $\text{C}=\text{F}$ в дифторбензоле и фторбензоле, а ΔI — разность между полярностями сигма-связи $\text{C}=\text{F}$.

Вычислить химический сдвиг ^{19}F в дифторбензоле из (28) не представляется возможным из-за неопределенности в значении ΔI . Из опытных данных по экранированию ^{19}F в дифторбензолах и вычисленных значений $\Delta\rho$ можно вычислить из (28) значения ΔI . Оказывается, что вклад в экранирование ^{19}F от мезомерного эффекта фтора составляет $\sim 80\%$ от общего влияния атома фтора, находящегося в пара-положении к другому атому фтора. Для o -дифторбензола ΔI имеет отрицательное значение ($\Delta I = -0,0246$), означающее, что при введении фтора в орто-положение фторбензола полярность связи $\text{C}=\text{F}$ не увеличивается, а уменьшается, причем на долю этого непонятного обращенного индуктивного эффекта приходится 75% от общего вклада в экранирование ^{19}F .

ТАБЛИЦА 7

Значения инкрементов L' в ацетоновом растворе (в 10^{-2} м. д. по отношению к бензолу)

Заместитель	L'_o	L'_m	L'_p
NH_2	—5	10	
OH	2	3	
OCH_3	1	—1	4
F	—5	—7	
CH_3	2	1	4
Cl	—2	—10	—13
Br	—1	—10	—10
I	0	—9	
CN	—9	—10	
NO_2	11	—13	

В указанной работе порядки фтор-углеродных связей вычислялись по параметрической форме метода молекулярных орбит в приближении Хюккеля (ЛКАО МО). Необходимо иметь в виду, что из приближенных квантово-химических расчетных методов вовсе не следует, что делокализация неподеленной пары электронов гетероатома заместителя в действительности имеет место, это постулируется из общих соображений. Обменное взаимодействие неподеленной пары с π -электронной системой ароматического кольца теоретически может иметь место в той или иной степени, но его может не быть совсем, если оно энергетически невыгодно. В методе МО вычисление порядков связи углерод—элемент (степени двоевязности) основывается на применении параметров (оценивающих относительные величины кулоновского и резонансного интегралов), произвольно подбираемых таким образом, чтобы результаты вычислений находились в максимальном соответствии с предсказаниями теории резонанса—мезомерии. Для галоидных атомов параметры подбираются таким образом, чтобы степень двоевязности углерод-галоидной связи повышалась от иода к фтору, т. е. чтобы по уменьшению мезомерного эффекта галоиды располагались в ряд $F > Cl > Br > I$.

Весьма существенно, что в той же статье Карплус и Дас проводят сравнение химических сдвигов ^{19}F с константами квадрупольного взаимодействия в замещенных хлор- и бромбензола. На основании имеющихся экспериментальных данных по параметрам асимметрии в хлорбензолах («отвечающим $\sim 3\%$ двоевязности в $C-Cl$ связи»), авторы приходят к «важному заключению, что вклад двоевязности в величину $\Delta\delta$ у фторбензолов значителен, тогда как совместимость значений Δq (разность в константах квадрупольного взаимодействия) может быть достигнута без учета двоевязности в хлор- и бромбензолах».

Проссер и Гудман ⁶³, анализируя уравнение Рэмзи для констант экранирования ^{19}F с помощью волновых функций Хартри—Фока, путем ряда допущений в отношении параметров связей вывели соотношение, учитывающее в количественной форме влияние на константу экранирования плотности заряда π -электронов на атоме фтора, на $C-F$ связи и на атоме углерода, связанном с рассматриваемым атомом. Влияние поляризации сигма-связи $C-F$, т. е. влияние индуктивного эффекта в этом приближении совсем не рассматривается, и изменения в экранировании ядер ^{19}F объясняются только поляризацией π -электронного облака, вызываемой мезомерным эффектом заместителя.

По Ву и Дейли ⁶⁴, химический сдвиг ^{19}F в производных фторбензола определяется уравнением (29):

$$\Delta\delta^F (\text{м. д.}) = \delta^F - \delta_{\text{фторбензол}}^F \cdot 10^6 \simeq 627 \Delta\rho - 155,1 \Delta P_{CF} + 574,9 \Delta\lambda_F \quad (29)$$

где $\Delta\rho$, ΔP_{CF} и $\Delta\lambda_F$ обозначают соответственно изменения в π -электронной плотности на атоме фтора, порядка π -связи $C-F$ и полярности σ -связи $C-F$ в замещенном фторбензоле по сравнению с фторбензолом. Величины $\Delta\rho$ и ΔP_{CF} вычислялись в данной работе также по методу молекулярных орбит. Вычислить химические сдвиги ^{19}F по (29) невозможно, поскольку неизвестны значения $\Delta\lambda_F$. Последний параметр находится из (29) путем использования опытных данных по химическим сдвигам ^{19}F . Как следует из положительных значений $\Delta\lambda_F$, при введении электроноакцепторного заместителя в фторбензоле происходит не уменьшение полярности σ -связи $C-F$, как это должно происходить при индуктивном влиянии заместителя, а увеличение полярности, т. е. влияние атома заместителя на поляризацию связи $C-F$ проявляется по мезомерному механизму. Другими словами, согласно (29) экранирование ^{19}F опреде-

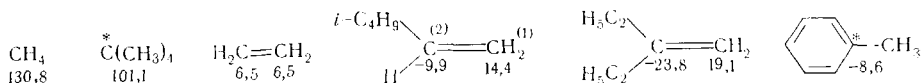
ляется только мезомерным эффектом заместителя (галогиды, NH_2 , OSn_3 , CN_3).

Теоретическое обсуждение химических сдвигов ^{13}C в замещенных бензола сводится к рассмотрению влияния π -электронной плотности и свободной валентности у данного углеродного атома, т. е. с учетом только мезомерного эффекта заместителя^{64, 65}.

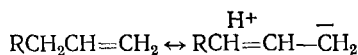
Как видно, в теоретических работах, принимается, что единственным или главным фактором, определяющим экранирование ^{19}F и ^{13}C в замещенных бензола, является мезомерный эффект заместителя. На основании сказанного в разделе о ядерном квадрупольном взаимодействии вытекает, что по крайней мере в отношении галогидозамещенных бензола подход к проблеме экранирования в π -электронном приближении является неверным. Существуют, очевидно, другие факторы, оказывающие влияние на распределение электронной плотности в замещенных непредельных и ароматических системах.

Нам представляется, что при рассмотрении этой проблемы особого внимания заслуживает характер передачи в них индуктивного влияния заместителя. При обсуждении этого вопроса следует в первую очередь обратиться к рассмотрению гомологов этилена и толуола. Эти модели удобны в двух отношениях. Во-первых, из-за небольшой степени поляризации связи алкил—C эффект поля в этих молекулах проявляется в незначительной степени, а во-вторых, здесь исключается влияние мезомерного эффекта, поскольку алкильные группы им не обладают^{66–68}.

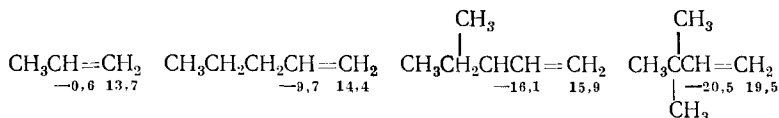
Принято считать, что алкильные группы являются электронодонорными заместителями по сравнению с водородом. Это мнение основывается на данных по относительной силе алифатических кислот, на константы диссоциации которых оказывают влияние сольватационные процессы. В основном же состоянии молекулы метильные и другие алкильные группы оказывают электроноакцепторное действие, как это и должно логически вытекать из большой электроотрицательности атома углерода по сравнению с водородом и как это явствует из данных по магнитному резонансу на ядрах ^{13}C . Так, замещение атомов водорода в метане на метильные группы приводит к последовательному уменьшению экранирования центрального углерода⁶⁹, введение алкильных радикалов в молекулу этилена влечет за собой смещение сигналов ^{13}C при $\text{C}_{(2)}$ в область слабого поля⁷⁰ по сравнению с этиленом, в толуоле химический сдвиг при $\text{C}_{(1)}$ равен —8,6 м. д. по сравнению с бензолом. (На следующих схемах приведены химические сдвиги ^{13}C по отношению к бензолу).



Если бы алкильные группы обладали $+I$ -эффектом, то электронная плотность при $\text{C}_{(1)}$ должна тоже увеличиваться, но в меньшей степени, чем при $\text{C}_{(2)}$; если же алкильные группы проявляют $-I$ -эффект (как это и есть в действительности), то при $\text{C}_{(1)}$ электронная плотность в гомологах этилена также бы понижалась, но в меньшей степени, чем при $\text{C}_{(2)}$. В действительности же экранирование концевой углерода ($\text{C}_{(1)}$) в алкенах-1 выше, чем в этилене. Сторонники теории гиперконъюгации объясняют это мезомерным эффектом групп:

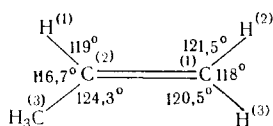


Так как по гиперконъюгационному эффекту радикалы располагаются в ряд: $\text{CH}_3 > \text{RCH}_2 > \text{R}_2\text{CH}$, а *трет.*-бутильная группа, согласно теории гиперконъюгации, мезомерным эффектом не обладает, то следовало бы ожидать последовательного уменьшения электронного заряда на концевом углеродном атоме алкенов-1 при переходе от пропилена к *трет.*-бутилэтилену. Однако в действительности, как это видно из нижеприведенных диаграмм (цифры обозначают химические сдвиги ^{13}C по отношению к бензолу ⁷⁰; для пропилена вычислено по данным статьи ⁷¹), порядок изменения экранирования концевой углерода обратный предсказываемому теорией гиперконъюгации:



Таким образом, электронная плотность $\text{C}_{(1)}$ не определяется ни мезомерным эффектом алкильных групп (поскольку они им не обладают), ни индуктивным эффектом в прямом смысле этого понятия, как эффекта, передающегося по углеродной цепи с постепенным затуханием.

Как же, однако, передается влияние первичной поляризации связи $\text{C}_{sp^3} - \text{C}_{sp^2}$ концевому углероду в алкенах-1?. Нам представляется, что важнейшим фактором, определяющим влияние радикала на электронную плотность в ненасыщенной и ароматической молекулах, является изменение ее молекулярной структуры при введении заместителя, обеспечивающее минимум потенциальной энергии системы. Как показывают структурные исследования пропилена ⁷² и изобутилена ⁷³, замещение атомов водорода в этилене на метильные радикалы влечет за собой существенные изменения в геометрии молекул. В пропилене $\angle \text{H}_1\text{C}_2\text{C}_3$ равен $116,7^\circ$, $\angle \text{H}_{(3)}\text{C}_{(2)}\text{C}_{(1)} = 119^\circ$ и $\angle \text{C}_{(3)}\text{C}_{(2)}\text{C}_{(1)} = 124,3^\circ$, из чего следует, что



s-характер орбиты $\text{C}_{(2)}$ в направлении к $\text{C}_{(1)}$ равен 0,400, т. е. больше, чем *s*-характер орбит углерода в этилене ($s = 0,368$).

Из углов связей при $\text{C}_{(1)}$ следует, что *s*-характер орбиты $\text{C}_{(1)}$ в направлении к $\text{C}_{(2)}$ ($s = 0,364$) несколько меньше, чем в этилене (где $\angle \text{HCH} = 117,2^\circ$ ⁷⁴), но суммарный *s*-характер орбит $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(2)}$ ($s_{\text{C}_1} + s_{\text{C}_2} = 0,764$) превосходит суммарный *s*-характер в этилене ($2s_{\text{C}} = 0,736$), что, естественно, приводит к увеличению перекрывания орбит в пропилене (по сравнению с этиленом) и тем самым к повышению экранирования обоих атомов углерода. Однако на экранирование $\text{C}_{(2)}$ оказывает сильное влияние отрицательный индуктивный эффект метильной группы, так что в конечном счете $\text{C}_{(2)}$ менее экранирован по сравнению с атомами углерода в этилене. Уменьшение электронной плотности $\text{C}_{(2)}$ обуславливает смещение сигнала от $\text{H}_{(1)}$ в область слабого поля и, соответственно, увеличение электронной плотности $\text{C}_{(1)}$, вызывает увеличение экранирования протонов $\text{H}_{(2)}$ и $\text{H}_{(3)}$ (по сравнению с этиленом).

Из геометрии изобутилена ($\text{C}_{(3)}\text{C}_{(2)}\text{C}_{(4)} = 115,3^\circ$) также следует увеличение перекрывания орбит $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(2)}$ и большее экранирование $\text{C}_{(1)}$.

В хлорэтилене ²⁸ $\angle \text{HCCl} = 113^\circ 53'$ и потому следует ожидать повышения экранирования углерода в CH_2 -группе. Для $\angle \text{HCF}$ во фторэтилене приводятся значения $115,4^\circ$ ⁷⁵, $117^\circ 55'$ ⁷⁶ и 119° ⁷⁷. Судя по химическим сдвигам H^1 в CH_2 -группе фторэтилена, которые находятся в силь-

ных полях по сравнению с этиленом⁷⁸, вероятно, более правильным является первое значение.

Замещение водорода в бензоле на какую-либо группу приводит к искажению правильной шестиугольной формы бензольного кольца. Об этом свидетельствуют немногочисленные, но вполне достоверные экспериментальные данные. Так, известно, что в нитробензоле⁷⁹ и бензонитриле⁸⁰ бензольное кольцо имеет форму неправильного шестиугольника, причем в этих молекулах изменены по сравнению с бензолом как углы, так и межатомные расстояния $C-C$ и $C-H$. Особенно существенное влияние на распределение электронной плотности может оказывать искажение бензольного кольца, а тем самым изменение в s -характере орбит углерода, в замещенных бензолах, не имеющих сильно поляризованных связей, как, например, в толуоле. Метильная группа, обладающая — I -эффектом, оттягивает электроны и потому увеличение экранирования p -углеродного атома в толуоле нельзя объяснить передачей ее индуктивного влияния по цепи атомов. Введение метильной группы так, видимо, искажает бензольное кольцо, что $\angle C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}$ становится больше 120° , s -характер орбит $C_{(4)}$ в направлении к соседним углеродам повышается, увеличивается перекрывание орбит $C_{(4)}$, $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$ и электронная плотность при $C_{(4)}$.

Если бы индуктивный эффект галогидов (первичная поляризация связи $C-Hal$), практически не обладающих мезомерным эффектом, передавался по ароматической системе, так же как и в алифатических соединениях, то следовало бы ожидать уменьшения экранирования p -углеродных атомов. Так как в действительности, в галогидбензолах химические сдвиги p - ^{13}C находятся в более высоком поле по сравнению с бензолом, то можно ожидать таких изменений в гибридизации орбит углеродных атомов в галогидбензолах, которые способствуют наблюдаемому эффекту. По одному из вариантов⁸¹, во фторбензоле $\angle C_{(2)}$, $C_{(1)}$, $C_{(6)} = 121^\circ$; $\angle C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)} = 119^\circ 23'$, $\angle C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)} = 119^\circ 47'$ и $\angle C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)} = 120^\circ 40'$. В соответствии с этими параметрами s -характер орбит $C_{(4)}$ в направлении к $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$ равен 0,338, а s -характер орбит $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$ равен 0,332. Таким образом, во фторбензоле жесткость связей $C_{(4)}-C_{(3)}$ и $C_{(4)}-C_{(5)}$ оказывается несколько увеличенной по сравнению с бензолом, тем самым несколько увеличенным оказывается экранирование атома $C_{(4)}$. Естественно, что при регибридизации орбит углерода в C_6H_5X может происходить и поляризация π -электронного облака, однако вряд ли имеются основания допускать значительное перераспределение ее, поскольку при регибридизации электроотрицательность π -орбит изменяется незначительно (в валентном состоянии углерода $trtrtr\pi$ электроотрицательность π -орбиты равна 5,58 эв, а в состоянии $didil\pi$ — равна 5,64⁵).

В большей степени следует считать с влиянием внутреннего электрического поля молекул⁸².

Таким образом, мы приходим к выводу, что влияние первичной поляризации связи $C-X$ передается в случае ненасыщенной или ароматической системы по иному механизму, нежели в алифатических или ациклических системах. Собственно говоря, общепринятое представление о том, что «индуктивный» эффект заместителя проявляется в ароматической системе так же, как в алифатической, не имеет никакого обоснования. Так называемая шкала σ_I -констант заместителей в ароматической системе является ничем иным, как шкалой σ_I' -констант 4-замещенных бицикло[2,2,2]октан-1-карбоновой кислоты^{83, 84}.

Приравнивание же этой шкалы к шкале σ_I -констант в бензольном ряду⁸⁵ на том только основании, что между бицикло[2,2,2]октановой и бензольной системой существует, якобы, геометрическое подобие и по-

тому распространение $I\sigma$ - и F -эффекта в этих системах должно быть аналогичным, является произвольным. Пронистекающие из этого допущения попытки разделения влияния алкильных групп и галоидных атомов на индуктивные и мезомерные составляющие несостоятельны.

Основываясь на экспериментальном значении $\sigma_{\text{Br}} = 0,45$ ⁸³ и выведенном значении полярной константы заместителя для CH_2Br , равной 1,00, Тафт⁸⁵ использовал соотношение (30):

$$\sigma_{\text{R}}' = 0,45 \sigma_{\text{CH}_2\text{R}}^* \quad (30)$$

для вычисления $\sigma'(\sigma_I)$ -констант заместителей, поскольку константы $\sigma_{\text{CH}_2\text{R}}^*$ известны для большого числа заместителей. Однако дальнейшие экспериментальные определения констант диссоциации 4-замещенных бицикло[2,2,2]октанкарбоновой кислоты⁸⁴ показали, что отношение $\sigma'/\sigma_{\text{CH}_2\text{R}}^*$ не постоянно для различных заместителей, а колеблется от 0,08 (для CH_3) до 0,67 (для OH). Из соотношения (30) следует, что $\sigma'(\sigma_I)$ -константы для Cl и Br соответственно равны 0,45 и 0,47, тогда как новые экспериментальные данные⁸⁴ свидетельствуют о практическом равенстве σ' -констант для Cl и Br (0,471 и 0,469). Оказалось далее, что вычисленные по (30) значения σ' -констант для CH_3 , OCH_3 и OH (соответственно — 0,045, 0,23 и 0,25) очень резко отличаются от экспериментальных, равных соответственно — 0,008, 0,30 и 0,37. Если исходить из соотношения $\frac{\sigma'}{\sigma_{\text{CH}_2\text{R}}^*} = 0,58$, отвечающего экспериментальным

данным для OCH_3 -группы, то тогда получаются значительные расхождения между опытными и вычисленными значениями σ' для ряда других заместителей. Исходя из опытных значений $\sigma_p^0 = -0,15$ и $\sigma'(\sigma_I) = -0,008$ для CH_3 , находим, что $\sigma_{\text{R}}^0(\text{CH}_3) = -0,14$, т. е. оказывается, что влияние метильной группы в ароматической системе почти полностью обуславливается ее мезомерным эффектом (которым она, в действительности, совсем не обладает).

* * *

Итак, теория мезомерии в приложении к галоидсодержащим органическим молекулам не находит экспериментального подтверждения. Из рассмотрения энергетики мезомерного состояния углерод-галоидных связей вытекает, что расположение галоидов по убыванию мезомерного эффекта в ряд $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (как это принято в теории мезомерии) является физически необоснованным. Данные по дипольным моментам галоидметанов и галоидзамещенных бензола, этилена и ацетилена не подтверждают наличия у галоидных атомов мезомерного эффекта. Вариации в длинах углерод-галоидных связей объясняются не мезомерным эффектом галоидов, а гибридизацией орбит атомов, образующих связь. Корреляционные соотношения между длинами углерод-галоидных связей и гибридизацией орбит связанных атомов указывают на отсутствие мезомерного эффекта у галоидов (в пределах точности измерения межатомных расстояний).

Данные по ЯКР свидетельствуют о том, что атомы галоида либо совсем не обладают мезомерным эффектом, либо проявляют его в столь малой степени, что он не может оказывать сколь-либо существенного влияния на физические и химические свойства галоидсодержащих органических соединений.

Информация об электронном строении органических соединений, базирующаяся на реакционной способности, не отражает электронного строения молекул в их основном состоянии. Константы равновесий и выводимые из них константы заместителей характеризуют суммарное

влияние заместителя и неспецифических и специфических сольватационных эффектов на распределение электронных зарядов в молекуле. Основным фактором, определяющим электронное распределение при введении заместителя в молекулу, являются изменения в гибридизации орбит атомов, обеспечивающие минимум потенциальной энергии системы. Регибридизация орбит σ -остова молекулы, экспериментально обнаруживаемая исследованиями молекулярной структуры молекул, влечет за собой изменения в электроотрицательности орбит углерода и, тем самым, к поляризации связей.

Индуктивный эффект заместителя непосредственно передается только связанному с ним углеродному атому ненасыщенной или ароматической системы и дальнейшее его влияние качественно отличается от такового в алифатической системе.

Данные по экранированию парауглеродных атомов в производных бензола с алкильными группами или галогидными атомами в качестве заместителей свидетельствуют о том, что так называемая шкала индуктивных констант в бензольном ряду σ_I , является умозрительным понятием. Эта шкала, представляя собой набор констант заместителей в ряду 4-замещенных бицикло[2,2,2]октан-1-карбоновой кислоты, не соответствует действительному изменению электронного строения ароматической молекулы под влиянием нерезонирующего заместителя. Поэтому все процедуры по количественному разделению индукционного и мезомерного эффектов, основывающиеся на использовании шкалы индуктивных констант заместителей в ароматическом ряду, являются несостоятельными.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. K. Ingold, Chem. Rev., **15**, 225 (1934).
2. A. E. Remick, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, N. Y., 1945. ИЛ, 1950.
3. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, N. Y., 1953. ИЛ, 1959.
4. T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, London, 1954. Русский перевод, ИЛ, 1956.
5. J. Hinze, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **84**, 540 (1962).
6. J. Hinze, H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., **67**, 1501 (1963).
7. Е. Н. Прилежаева, Я. К. Сыркин, М. В. Волькенштейн, ЖФХ, **14**, 1396 (1940).
8. P. Torkington, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc., **41**, 236 (1945).
9. C. A. Coulson, Valence, Oxford University, 1961. Русский перевод, «Мир», 1965.
10. A. J. Petro, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4230 (1958).
11. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», 1968.
12. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, N. Y., 1940. Русский перевод, Гос. н-т. изд. хим. литературы, 1947.
13. G. W. Wheland, The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry, N. Y., 1945. Русский перевод, ИЛ, 1948.
14. Б. М. Михайлов, ДАН, **162**, 1097 (1965).
15. Б. М. Михайлов, Tetrahedron, **21**, 1277 (1965); ЖОХ, **36**, 365 (1966).
16. W. Orville-Thomas, Quart. Revs., **11**, 162 (1957).
17. J. Wilmshurst, J. Chem. Phys., **30**, 561 (1959).
18. J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **85**, 148 (1963).
19. C. Coulson, V. Hehri, Memorial Desaer Liese, **1948**, 15.
20. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Sp. Publ., No 11, London, 1958.
21. C. H. Townes, A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, London, 1955. Русский перевод, ИЛ, 1959.
22. S. L. Miller, L. C. Aamodt, G. Dousmanis, C. H. Townes, J. Kraitchman, J. Chem. Phys., **20**, 1112 (1952).
23. L. S. Bartell, L. O. Brockway, Там же, **23**, 1860 (1955).
24. R. J. Myers, W. D. Gwinn, Там же, **20**, 1420 (1952).
25. W. H. Flygare, W. D. Gwinn, Там же, **36**, 787 (1962).
26. R. Poynter, Там же, **39**, 1962 (1963).
27. A. A. Westenberg, J. H. Goldstein, E. B. Wilson, Там же, **17**, 1319 (1949).

28. D. Kivelson, E. B. Wilson, D. R. Lide, Там же, **32**, 205 (1960).
29. R. A. Beaudet, Там же, **37**, 2398 (1962).
30. W. H. Flyfare, J. A. Howe, Там же, **36**, 440 (1962).
31. J. A. Howe, Там же, **34**, 1247 (1961).
32. J. Sheridan, W. Gordy, Там же, **20**, 591 (1952).
33. E. Rosenthal, B. P. Dailey, Там же, **43**, 2093 (1965).
34. J. Sheridan, W. Gordy, Там же, **20**, 735 (1952).
35. J. A. Howe, J. H. Goldstein, Там же, **27**, 831 (1957).
36. M. W. Morgan, J. H. Goldstein, Там же, **22**, 1427 (1954).
37. J. H. Goldstein, J. K. Bragg, Phys. Revs., **75**, 1453 (1949).
38. J. H. Goldstein, J. K. Bragg, Там же, **78**, 347A (1950).
39. J. H. Goldstein, J. Chem. Phys. **24**, 106 (1956).
40. C. D. Cornwell, R. L. Poynter, Там же, **22**, 1257 (1954).
41. H. Meal, Там же, **24**, 1011 (1956).
42. G. W. Ludwig, Там же, **25**, 159 (1956).
43. Ю. А. Жданов, В. М. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского университета, 1965.
44. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967.
45. H. Spiesecke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., **35**, 731 (1961).
46. J. F. I. Dippy, R. H. Lewis, J. Chem. Soc., **1936**, 644.
47. R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Anderson, G. T. Davis, J. Am. Chem. Soc., **85**, 709 (1963).
48. R. W. Taft, I. C. Lewis, Там же, **80**, 2436 (1958).
49. H. S. Gutowsky, D. W. McColl, B. R. Garvey, L. H. Meyer, Там же, **74**, 4809 (1952).
50. K. Hayamizu, O. Yamamoto, J. Molek Spectrosc., **28**, 89 (1968).
51. R. W. Taft, J. Phys. Chem., **64**, 1805 (1960).
52. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1054 (1957).
53. R. W. Taft, I. C. Lewis, Там же, **81**, 5352 (1959).
54. R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Anderson, G. T. Davis, Там же, **85**, 3146 (1963).
55. H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
56. C. D. Ritchie, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **84**, 591 (1962).
57. A. J. Biggs, R. A. Robinson, J. Chem. Soc., **1961**, 388.
58. G. Schwarzenbach, E. Rudin, Helv. chim. acta, **22**, 360 (1939).
59. Л. Н. Быкова, С. П. Петрова, Усп. химии, **39**, 1631 (1970).
60. P. Diehl, Helv. chim. acta, **45**, 568 (1962).
61. P. Diehl, Там же, **44**, 829 (1961).
62. M. Karplus, T. P. Das, J. Chem. Phys., **34**, 1683 (1961).
63. F. Prosser, L. Goodman, Там же, **38**, 374 (1963).
64. T. K. Wu, B. D. Daily, Там же, **41**, 2796 (1964).
65. M. Karplus, J. A. Pople, Там же, **38**, 2803 (1963).
66. M. Dewar, H. Schmeising, Tetrahedron, **5**, 166 (1959).
67. Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1379.
68. M. J. Dewar, Hyperconjugation, 1962. Русский перевод, «Мир», Москва, 1965.
69. H. Spiesecke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., **35**, 722 (1961).
70. R. A. Friedel, H. L. Retcofsky, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1300 (1963).
71. G. B. Savitsky, R. Namikava, J. Phys. Chem., **68**, 1956 (1964).
72. D. Lide, D. Christensen, J. Chem. Phys., **35**, 1374 (1961).
73. L. H. Scharpen, V. W. Laurie, Там же, **39**, 1732 (1963).
74. L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, Там же, **42**, 2683 (1965).
75. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, Spectrochim. acta, **13**, 120 (1958).
76. V. Laurie, J. Chem. Phys., **34**, 291 (1961).
77. H. Morgan, J. Goldstein, Там же, **30**, 1025 (1959).
78. C. H. Bonwell, W. Sheppard, Mol. Phys., **3**, 351 (1960).
79. J. Trotter, Acta Cryst., **12**, 884 (1959).
80. B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys., **37**, 2027 (1962).
81. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, B. Tannenbaum, Там же, **26**, 134 (1957).
82. A. D. Buckingham, Canad. J. Chem., **38**, 300 (1960).
83. J. D. Roberts, W. T. Moreland, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2167 (1953).
84. H. D. Holtz, L. M. Stock, Там же, **86**, 5188 (1964).
85. R. W. Taft, I. C. Lewis, Там же, **81**, 5343 (1959).