

УДК 547.1—547.539

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Л. М. Ягупольский, А. Я. Ильченко и Н. В. Кондратенко

В обзоре рассмотрены и обсуждены все имеющиеся в литературе до 1973 г. данные об электронных эффектах фторсодержащих заместителей.
Библиография — 143 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	64
II. Фтор и другие галогены	65
III. Фторалкильные группы (R_F)	67
IV. Перфторалкильные группы (COR_F)	74
V. Азот- и фосфорсодержащие заместители ($N—R_F$, $P—R_F$)	75
VI. Кислородсодержащие группы ($O—R_F$)	78
VII. Серу- и селенсодержащие группы ($S—R_F$, $Se—R_F$)	80
VIII. Непредельные фторированные группировки	84
IX. Заместители, в которых атомы фтора связаны с гетероатомами (ΘF_n)	86
X. Фторсодержащие заместители с атомами металлов	89
XI. Индукционные константы δ^* фторсодержащих заместителей в алифатических соединениях	89

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия фторорганических соединений очень интенсивно развивается. Разрабатываются оригинальные методы синтеза, открываются новые реакции и новые типы фторорганических соединений, устанавливаются зависимости между их строением и свойствами^{1, 2}. В последние годы были найдены количественные характеристики электронных эффектов фторсодержащих заместителей, при этом выяснено, к чему приводит постепенное замещение атомов водорода на фтор в алкильных группах, установлено место новых фторсодержащих групп в ряду хорошо изученных заместителей, найдены заместители с уникальными свойствами — наиболее электроноакцепторные из всех известных. Полученные данные представляют большой интерес для теоретической органической химии. Такие заместители, как атом фтора и группа CF_3 , столь же часто вводятся в молекулы органических веществ, как и другие заместители, не содержащие фтора. Благодаря тому, что в настоящее время разработаны удобные препаративные методы синтеза соединений, содержащих различные перфторалкильные CF_3O , CF_3S , CF_3SO_2 , $N(CF_3)_2$ и другие аналогичные группы, нет сомнения, что и эти заместители скоро станут тривиальными.

В связи с тем, что органические соединения с фторсодержащими заместителями находят все более широкое применение в качестве лекарственных препаратов, пестицидов, красителей и мономеров для термостойких полимеров, обобщение имеющихся сведений об электронной природе фторсодержащих группировок может быть использовано для направленного синтеза веществ с ценными свойствами.

Электронная природа заместителей была впервые количественно охарактеризована Гамметтом^{3, 4} σ_m - и σ_p -константами. В дальнейшем

последние были разделены Тафтом и Льюисом⁵⁻⁹ на составляющие, отражающие индукционный σ_i и резонансный σ_R эффекты. При наличии прямого полярного сопряжения между заместителем и реакционным центром наблюдаются аномально большие значения σ -констант. Поэтому различают константы σ_p^0 и σ_R^0 без учета прямого полярного сопряжения от σ -констант с учетом его (σ_p^- и σ_R^- для электроноакцепторных, σ_p^+ и σ_R^+ для электронодонорных заместителей)¹⁰.

Для определения σ -констант фторсодержащих заместителей наиболее широко применяются следующие методы: метод ЯМР ^{19}F по химическим сдвигам δ^x атомов фтора в мета- и паразамещенных фторбензолах по сравнению с фторбензолом¹¹; определение σ -констант по константам диссоциации мета- и паразамещенных бензойных кислот^{3, 6, 12}; измерение pK_a анилиновых^{6, 13} или диметиланилиновых ионов¹⁴; определение констант диссоциации фенолов^{6, 15}.

Дьюаром и Грисдейлом^{16, 17}, а также Свеном и Лаптоном¹⁸ разработаны новые способы разделения σ -констант на индукционные и резонансные составляющие — F и M, F и R соответственно. Для изучения электронной природы фторсодержащих заместителей использовались и другие корреляционные зависимости между σ -константами и смещениями полос поглощения азокрасителей при переходе от нейтральной среды к кислой¹⁹ pK_a цианиновых красителей^{20, 21}, интенсивностью поглощения в ИК-спектрах монозамещенных бензолов^{22, 23}. Используются также методы, основанные на измерении дипольных моментов молекул²⁴. Особенно ценным является нахождение дипольных моментов взаимодействия ($\mu_{\text{вз}}$), которые отражают прямое полярное сопряжение между заместителем и реакционным центром и коррелируются с величинами σ^- и σ^+ ^{10, 24, 25}.

Электронные эффекты фторсодержащих заместителей можно оценить по их ориентирующему влиянию в реакциях электрофильного или нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Найдены корреляционные зависимости между константами скоростей реакций и σ^+ или σ^- константами^{26, 27}.

Более подробные данные о применении различных σ -констант приведены в ряде опубликованных монографий и в обзора^{3, 4, 10, 28-30}. В данной статье рассмотрены опубликованные данные об электронных эффектах фторсодержащих заместителей и проведено сопоставление с электронным влиянием аналогичных заместителей, не содержащих фтор.

II. ФТОР И ДРУГИЕ ГАЛОГЕНЫ

Фтор является самым электроотрицательным элементом. Связь C—F наиболее полярная из связей атома углерода с галогенами^{31, 32}. В алифатических соединениях атом фтора проявляет большой электроноакцепторный индукционный эффект. Об этом можно, например, судить по pK_a галоген—уксусных кислот³³ и молекулярной диаграмме фтористого ме-

$0,00 + 0,187 = 0,187$

тила³⁴: $\text{H}_3\text{C} - \text{F}$. Атомы галогенов, связанные с ненасыщенным атомом углерода или ароматическим ядром, проявляют электроноакцепторный индукционный эффект ($\sigma_i > 0$) и электронодонорный эффект сопряжения ($\sigma_R < 0$), уменьшающийся в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (табл. 1). Атом фтора имеет наименьший среди галогенов ковалентный радиус³², близкий к радиусу атома углерода, в результате чего создаются условия для максимального перекрывания p -орбиталей. Поэтому у атома фтора, несмотря на его высокую электроотрицательность, наблю-

ТАБЛИЦА 1

 σ -Константы галогенов *

Замес- титель	σ_m^{12} Б	σ_p^{12} Б	σ_p^0 35	σ_p^{+} 36	σ_I			σ_R^0 11		σ_R^{10} Б
					Б ¹¹	А ³⁵	F ¹⁰	Б	F	
F	0,34	0,06	0,17	-0,07	0,52	0,55	0,52	-0,35	-0,32	-0,46
Cl	0,37	0,23	0,27	0,11	0,47	0,43	0,40	-0,20	-0,18	-0,24
Br	0,39	0,23	0,26	0,15	0,45	0,42	0,44	-0,19	-0,16	-0,22
I	0,35	0,28 ⁴	0,27	0,13	0,39	0,34	0,44	-0,12	-0,14	-0,13

* В этой и последующих таблицах буквами обозначен метод определения σ -констант: Б — по pK_a бензойных кислот, А — по pK_a анилиновых ионов, ДА — по pK_a диметиланилиновых ионов, F — по химическим сдвигам δ^F — метод ЯМР ^{19}F , Ф — по pK_a фенолов, ИК — по ИК-спектрам, Кр — по $\Delta\lambda$ азокрасителей, Ц — по pK_a цианиновых красителей.

дается самый большой из всех галогенов электронодонорный эффект сопряжения.

Суммарный электронный эффект фтора, характеризующийся величиной σ_p -константы, наименьший из всех галогенов, так как большой электронодонорный эффект сопряжения фтора в значительной степени нейтрализует его электроноакцепторный индукционный эффект. Значение σ_p^0 фтора, определенное методом ЯМР ^{19}F в p -дифторбензоле, меньше величины σ_R , найденной по pK_a p -фторбензойной кислоты, в которой атом фтора находится в прямом полярном сопряжении с группой COOH ($-0,32$ и $-0,46$ соответственно). Вследствие этого константа σ_p фтора меньше, чем σ_F^0 .

Значение σ_p константы фтора близко к нулю, поэтому кислотно-основные свойства бензойной кислоты, фенола и анилина почти не меняются при введении атома фтора в пара-положение к функциональным группам. Остальные галогены в значительно большей степени, чем фтор, увеличивают кислотные и снижают основные свойства³⁷.

Для атомов галогенов величина σ_p^+ константы меньше, чем σ_m , что обычно наблюдается у орто-, пара-ориентирующих заместителей. Действительно, в реакциях электрофильного замещения галогены являются заместителями первого рода с преимущественной пара-ориентацией, особенно у атома фтора. В реакциях нитрования фтор дезактивирует бензольное ядро, но в значительно меньшей степени, чем хлор и бром³⁸.

Электрофильная константа (σ_p^+) атома фтора, в отличие от других галогенов, имеет отрицательное значение. В соответствии с этим фторбензол хлорируется даже быстрее, чем бензол. Относительная скорость хлорирования галогенбензолов и бензола уменьшается в ряду $F > H > Cl > Br$ (6,3; 1,0; 0,4 и 0,25 соответственно)³⁸.

Распределение электронов во фтористом виниле и фторбензоле, рассчитанное квантово-химическим методом с учетом σ - и π -электронов, подтвердило, что атом фтора по своему индукционному эффекту является сильным акцептором электронов, а по эффекту сопряжения — донором электронов. Общий заряд на атоме фтора во фторбензоле отрицательный³⁹. Фтор-, хлор-, бром- и иодбензолы имеют дипольные моменты 1,47; 1,59; 1,57 и 1,40 D соответственно, с отрицательным полюсом на атомах галогенов^{24, 40}.

Многочисленные случаи проявления атомом фтора не только электроноакцепторного индукционного эффекта, но и электронодонорного эффекта сопряжения обнаружены при исследовании реакционной способности фторолефинов и обобщены в обзорах⁴¹⁻⁴³. Интересный случай

проявления электронодонорного эффекта фтора наблюдался на примерах цианиновых красителей с атомами фтора в полиметиновой цепи⁴⁴. Оказалось, что фтор влияет на цвет красителей как сильный электронодонорный заместитель подобно, например, метоксигруппе.

Таким образом, при рассмотрении влияния атомов фтора на свойства органических соединений следует учитывать своеобразие его поведения, связанное с двойственной электронной природой фтора — сильным электроноакцепторным индукционным эффектом и электронодонорным эффектом сопряжения.

III. ФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ГРУППЫ (R_F)

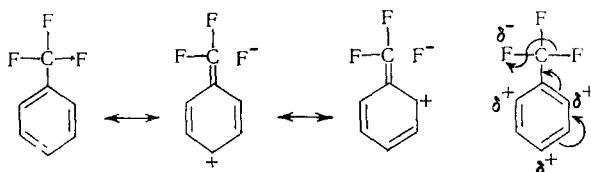
В качестве заместителя из фторалкильных группировок наиболее часто вводится группа CF_3 . σ -Константы этой группы были определены различными способами. Их значения и величины σ -констант других фторалкильных групп приведены в табл. 2.

Трифторметильная группа является довольно сильным электроноакцепторным заместителем как по индукционному эффекту, так и по эффекту сопряжения. Изучению ее своеобразной природы посвящен ряд работ^{44, 45, 55, 56}. Основную роль в ее электронном влиянии играет индукционный эффект. Последний у группы CF_3 несколько меньший, чем у атома фтора. Так, константа диссоциации трифторметилуксусной кислоты в 2,2 раза меньше, чем у фторуксусной⁵⁷.

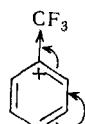
Эффекты сопряжения группы CF_3 и атома фтора противоположны по направлению. Электрофильная константа группы $CF_3\sigma_m^+ = 0,52$ меньше чем, $\sigma_p^+ = 0,61$ ³⁶. В соответствии с этими данными, бензотрифторид в реакции электрофильного замещения вступает труднее бензола и преимущественно по мета-положению. Так, при нитровании бензотрифторида образуется 100% мета-нитроизомера⁵⁸, а при хлорировании — метаизомера — 80,2, орто-15,7 и пара-4,1%⁵⁹.

Для объяснения электронной природы трифторметильной группы и частности ее электроноакцепторного эффекта сопряжения использовались следующие предположения:

1. Группа CF_3 вступает в сопряжение с ароматическим ядром — эффект отрицательной гиперконъюгации⁴⁵ (в отличие от противоположной по направлению положительной гиперконъюгации метильной группы⁶⁰). Этот эффект изображается рядом граничных структур с несвязанным анионом фтора или изогнутыми стрелками:



2. Трифторметильная группа оказывает π -индукционный эффект (I_π) — оттягивает электроны от соседнего углеродного атома кольца, на кото-



ром возникает частичный положительный заряд, притягивающий элек-

ТАБЛИЦА 2

σ-Константы фторалкильных групп

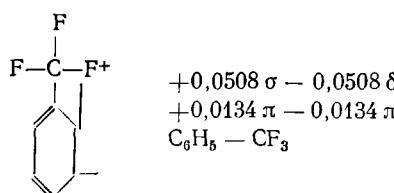
Заместитель	σ _m			σ _p			σ _l			σ _R		
	Б	А	F	Б	А	F	Б	А	F	Б	А	F
CH ₂ F			0,12			0,11			0,13 ^{47,48,а}			-0,02 ^{47-49,б}
CHF ₂			0,29			0,32			0,26 ^{47,48,в}			0,06 ⁴⁷⁻⁵⁰
CF ₃ [*]	0,43 ^{12,г}	0,49 ^{14,д}	0,44 ¹⁴	0,54 ^{12,е}	0,62 ¹⁴	0,49 ¹⁴	0,41 ^{11,ж}	0,44 ¹⁴	0,39 ^{14,з}	0,13 ^{46,и}	0,18 ¹⁴	0,10 ¹⁴
CH ₂ CF ₃ ²		0,16	0,12		0,14	0,09			0,14			-0,05
CF ₂ CF ₃ ¹⁴		0,52 ^к	0,47		0,69 ^к	0,52			0,41			0,11
(CF ₂) ₂ CF ₃ ¹⁴		0,55 ^к	0,47		0,73 ^к	0,52			0,39			0,11
CF(CF ₃) ₂ ¹⁴	0,37	0,52	0,50	0,53	0,68	0,52	0,25	0,48	0,48	0,26	0,17	0,04
C(CF ₃) ₃ ⁵¹	0,35	0,39	0,55	0,52	0,71	0,55	0,27		0,55	0,26		0,00
C(CF ₃) ₂ OH ¹⁴		0,35	0,29		0,48	0,30		0,31	0,28		0,15	0,02
CF(CF ₂) ₂ CF ₂ ²			0,48			0,53			0,45			0,08
C(OH)CF ₂ CF ₂ CF ₂ ²			0,36			0,37			0,35			0,02
CF ₂ OCH ₂ ⁵²				0,81								
CF ₂ CF ₂ C ₆ H ₄ F-p ^{53,54}			0,34			0,39			0,29			0,10

Другие данные: ^а0,12^{49,50}; ^б-0,01⁶⁰; ^в0,29^{49,50}; ^г0,41⁴⁸, 0,42¹⁴; ^д0,41¹⁵; ^е0,53^{12,14}, 0,55⁴; ^ж0,33¹⁴; ^з0,41¹¹; ^и0,18¹⁴, 0,11 (ИК)²³; ^к(ДА).

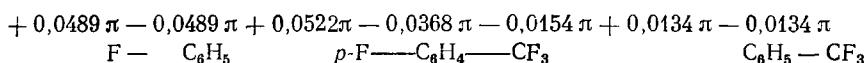
* σ_p⁺ 0,61³⁴.

троны из орто- и пара-положений по резонансному механизму^{14, 60}.

3. *p*-Электроны атома фтора группы CF_3 взаимодействуют с π -электронами бензольного ядра таким образом, что в мета-положении повышается плотность электронов—(*p*- π)взаимодействие¹⁴. Многие экспериментальные факты, а также квантово-механические расчеты^{55, 56}, выполненные с учетом всех валентных электронов атомов, показали, что в молекуле бензотрифторида на группу CF_3 переносятся не только σ -электроны, но и π -электроны кольца. Это подтверждает предположение о существенной роли эффекта гиперконъюгации группы CF_3 с ароматическим ядром.



Отрицательная гиперконъюгация является следствием перекрывания *p*-орбитали соседнего атома углерода ароматического кольца и групповой орбитали группы CF_3 , составленной из орбиталей атомов фтора, образующих σ -связи. Вследствие большой электроотрицательности атомов фтора эффект гиперконъюгации приводит к уменьшению плотности π -электронов на ароматическом ядре и увеличению ее на атомах фтора группы CF_3 . При введении электронодонорных заместителей в пара-положение бензотрифторида увеличивается смещение электронов на группу CF_3 вследствие возникновения прямого полярного сопряжения. Это подтверждается, например, расчетными данными⁵⁶ о распределении π -электронов в молекуле *p*-фторбензотрифторида по сравнению с аналогичными величинами для молекул фторбензола и бензотрифторида:



В молекуле *p*-фторбензотрифторида плотность π -электронов на группе CF_3 больше, чем в молекуле бензотрифторида, а на атоме фтора меньше, чем во фторбензоле, т. е. в результате прямого полярного сопряжения электроны с атома фтора передаются на трифторметильную группу.

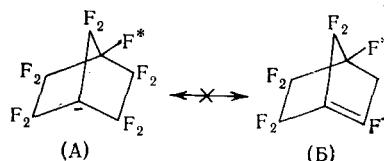
Прямое полярное сопряжение группы CF_3 с сильными электронодонорными заместителями NH_2 , NMe_2 , O^- , проявляется при исследовании дипольных моментов и химических свойств пара-замещенных бензотрифторида. Например, *p*-аминобензотрифторид имеет μ_{b_3} 0,49D⁶¹. Вследствие прямого полярного сопряжения легко происходит щелочной гидролиз *o*- и *p*-окси- и аминобензотрифторидов в отличие от мета-изомеров^{62, 63}. Это использовано, например, для получения ценного промежуточного продукта — 4-трифторметилантраниловой кислоты из 2,5-бис(трифторметил)анилина. При щелочном гидролизе последнего группа CF_3 в орто-положении к амино-группе превращается в карбоксильную, а находящаяся в мета-положении не изменяется^{64, 65}.

Наличием прямого полярного сопряжения объясняются завышенные значения σ -констант, определенные по pK_a замещенных анилинов (σ_p^-) по сравнению с величинами, найденными другими методами (табл. 2).

Андреадес⁶⁶ исследовал катализируемый основаниями обмен водорода на дейтерий в моногидрофторуглеродах: $\text{R}_F\text{H} + \text{CH}_3\text{OD} \rightleftharpoons \text{R}_F\text{D} + \text{CH}_3\text{OH}$

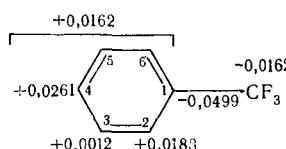
Эта реакция проходит через стадию образования карбаниона и скорость обмена зависит от его устойчивости. При сравнении констант скорости дейтерирования было найдено, что относительная реакционная способность возрастает в ряду $R_F = CF_3, CF_3(CF_2)_5CF_2, (CF_3)_2CF$ и $(CF_3)_3C$ в порядке 1, 6, $2 \cdot 10^5$ и 10^9 . Делокализация заряда в соответствующих анионах может быть описана 0, 2, 6 и 9 резонансными структурами, в том же порядке растет устойчивость карбанионов и скорость дейтерообмена. Эта симметричность является доводом в пользу эффекта гиперконъюгации.

Против существенной роли отрицательной гиперконъюгации в электронном влиянии группы CF_3 по мнению Стрейтвизера и Хольца^{67, 68} свидетельствует следующее наблюдение. Скорость протонного обмена атома водорода на тритий в 1-Н-ундекафтторбицикло [2,2,1] гептане в 5 раз больше, чем для $(CF_3)_3CH$. Между тем карбанион последнего стабилизируется 9 резонансными структурами, а карбанион (A), по мнению авторов, не стабилизируется резонансом, так как, по правилу Бредта, двойная связь не может находиться во главе моста, т. е. структура (B) невозможна.



Однако эти аргументы недостаточны для полного отрицания роли гиперконъюгации, так как для участия группы CF_3 в сопряжении не требуется изменения гибридизации атома углерода в ней с sp^3 на sp^2 и ее гиперконъюгационный эффект не точно передается теорией резонанса с помощью граничных структур с несвязанным атомом фтора и двойной связью $C=C$. Как уже отмечалось выше, гиперконъюгация группы CF_3 обусловлена перекрыванием p -орбиталей соседнего атома углерода с орбиталами атомов фтора этой группы без изменения ее пространственной конфигурации. Таким образом, в карбанионе (A) гиперконъюгация может осуществляться и без участия структур типа (B). Кроме этого, некоторое влияние на стабилизацию карбаниона (A) может оказывать и эффект поля атома фтора (F^*), находящегося во главе моста⁵⁰.

Трифторметильная группа оказывает на ароматическое кольцо сильный электроноакцепторный индукционный эффект, передающийся как вдоль ближайших σ -связей, так и через пространство в виде эффекта поля. Этот эффект приводит к поляризации не только σ -, но и π -электронов, то есть к возникновению I_π -эффекта. О влиянии последнего говорят расчетные данные по распределению π -электронов в молекуле бензотрифторметида⁵⁰.



По этим данным на атоме углерода 1 сосредоточен отрицательный заряд ($-0,0499$), превышающий заряд на группе CF_3 ($-0,0162$). Такая поляризация π -электронов кольца под влиянием индукционного эффекта группы CF_3 свидетельствует о наличии I_π -эффекта.

Однако имеются и возражения против существенной роли I_{π} -эффекта^{49, 71}. Они заключаются в том, что такие группы, как, $\text{C}(\text{CN})_3$, ICl_2 , имеющие очень большой индукционный эффект ($\sigma_I = 0,98$ ⁴⁹ и $1,3$ ⁷¹), не проявляют эффекта сопряжения ($\sigma_R = 0,01$ ⁴⁹ и $0,0$ ⁷¹ соответственно). Аналогично ведет себя группа $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ (табл. 2). I_{π} -Эффект должен расти с увеличением индукционного влияния заместителя на π -электроны кольца и приводить к росту величин σ_R . Однако, этого не наблюдается. По-видимому, I_{π} -эффект не играет существенной роли в электронном влиянии перфторалкильных групп.

Для исследования эффекта гиперконъюгации перфторалкильных групп интересно сопоставить σ -константы заместителей — CF_3 , CF_2CF_3 , $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}(\text{CF}_3)_3$, в которых число атомов фтора, способных вступать в сопряжение, постепенно уменьшается. Все эти группировки являются довольно сильными электроноакцепторными заместителями с положительными значениями σ_m - и σ_p -констант.

При сравнении полученных по данным ЯМР ^{19}F значений σ_I - и σ_R -констант указанных перфторалкильных заместителей (табл. 2) видно, что замена атомов фтора в группе CF_3 на трифторметильные радикалы приводит к постепенному росту величин σ_I -констант и уменьшению констант сопряжения σ_R . Последняя для группы $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ равна нулю⁵¹. Эти факты подтверждают гипотезу о наличии эффекта гиперконъюгации атомов фтора в трифторметильной группе с ароматическим ядром, который уменьшается по мере накопления групп CF_3 у одного атома углерода.

Несмотря на то, что индукционный эффект атома фтора больше, чем у трифторметильной группы, при замене атомов фтора в группе CF_3 на трифторметильные радикалы σ_I -константы увеличиваются. Это объясняется, по-видимому, тем, что индукционный эффект передается не только по σ -связям, но и через пространство — эффект поля F . Последний зависит от расстояния r , дипольных моментов μ связей в заместителе, от угла θ между направлениями моментов и линий, соединяющей центры этих диполей с реакционным центром, и диэлектрической постоянной D растворителя^{69, 70} $F = \frac{\mu \cos \theta}{Dr^2}$.

Аналогичное увеличение σ -константы при переходе от CN ($\sigma_I 0,47$) к группе $\text{C}(\text{CN})_3$ ($\sigma_I 0,98$) Шеппартд также объясняет возрастанием эффекта поля^{49, 71}.

В электронной природе перфторалкильных заместителей преобладающую роль играет индукционный эффект, поэтому его увеличение по данным ЯМР ^{19}F в ряду CF_3 , CF_2CF_3 , $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ групп, приводит к росту констант σ_m и σ_p в той же последовательности, несмотря на уменьшение величин σ_R . Константы σ_p , полученные по данным ЯМР ^{19}F и pK_a кислот, почти совпадают.

Величины σ_m - и σ_I -констант по этим же данным для групп $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ и $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ значительно отличаются. Эффект поля заместителей $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ и $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ больший, чем у группы CF_3 , поэтому их электронное влияние в значительной степени зависит от возможности проявления эффекта поля. В пара-положении он передается через пространство кольца с низкой диэлектрической постоянной, а в мета-положении этот эффект передается через растворитель и сильно зависит от его полярности. С ростом последней уменьшается влияние эффекта поля. Константы диссоциации кислот определялись в сильном полярном растворителе — водном спирте. Этим, по-видимому, можно объяснить почему группы $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ и $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ в мета-положении оказывают меньшее электроноакцепторное влияние, чем группа CF_3 .

В ряду пара-замещенных уменьшение эффекта поля заместителей под влиянием растворителя не происходит и поэтому сила *p*-CF₃, *p*-CF(CF₃)₂ и *p*-C(CF₃)₃ бензойных кислот примерно одинакова^{14, 51}. Аналогичным влиянием эффекта поля объясняется то, что *m*-(перфтор-*трет*-бутил)анилин является более сильным основанием, а его пара-изомер — более слабым основанием, чем соответствующие трифторометилзамещенные анилины⁵¹. По той же причине σ_p -константы, определенные по *pK_a* анилиниевых ионов (σ_p^-), увеличиваются при постепенном замещении атомов фтора в группе CF₃ на трифторометильные радикалы.

При рассмотрении констант $\sigma_R = \sigma_p^- - \sigma_I$, видно, что при накоплении групп CF₃ у одного углеродного атома имеется тенденция к уменьшению прямого полярного сопряжения. Аналогичное явление наблюдается и при исследовании дипольных моментов ароматических соединений с полифторалкильными заместителями. Значения дипольных моментов соединений C₆H₅X, где X=CF₃, C₂F₅, CF(CF₃)₂ и C(CF₃)₃ весьма близки (2,60⁴⁵, 2,73¹⁴, 2,68¹⁴, 2,72 D⁵¹). Величины $\mu_{\text{вв}}$ у *p*-аминобензотрифторида и *p*-амино(перфтор-*трет*-бутил)бензола (0,42⁴⁵ и 0,30 D⁵¹) показывают, что прямое полярное сопряжение между группами CF₃ и NH₂ несколько больше, чем между C(CF₃)₃ и NH₂.

Подобно группе CF₃, все перфторалкильные группировки в реакциях электрофильного замещения (нитрования, бромирования) ориентируют в мета-положение^{14, 51}.

Для объяснения большей дезактивации пара-положения по сравнению с мета заместителей CF₃, C₂F₅ и CF(CF₃)₂, у которых величины $\sigma_m < < \sigma_p$, Шеппард¹⁴ выдвинул гипотезу о *p*- π -взаимодействии *p*-электронов атомов фтора перфторалкильных групп с π -электронами ароматического кольца. В результате этого взаимодействия происходит смещение электронов, которое частично компенсирует сильное индукционное влияние заместителей в мета-положение, а пара-положение оказывается сильнее дезактивированным.

Против гипотезы о *p*- π -взаимодействии выдвинут ряд возражений. Дьюар⁷² отметил, что *p*- π -взаимодействие не имеет химических аналогий и смещение π -электронов в мета-положение по эффекту сопряжения мало вероятно. Сток⁷³, Смит и Менжер⁷⁴ и Хольц⁶⁸ не обнаружили на модельных соединениях наличия такого *p*- π -взаимодействия.

Нами установлено⁵¹, что группа C(CF₃)₃ не проявляет эффекта сопряжения, хотя при наличии *p*- π -взаимодействия 9 атомов фтора в β -положении должны, в соответствии с гипотезой Шеппарда, быть эквивалентными трем атомам фтора группы CF₃ и приводить к близким значениям σ_R -констант этих заместителей. Теоретические расчеты распределения электронов и порядков связей в молекуле бензотрифторида также не подтверждают гипотезы о наличии *p*- π -взаимодействия⁵⁰.

Таким образом, эта гипотеза при изучении теоретическими и экспериментальными методами не нашла подтверждения^{30, 50, 68}.

Рассмотренные выше результаты исследований электронной природы перфторалкильных групп приводят к выводу, что основное значение в электронном влиянии этих заместителей имеет их электроноакцепторный индукционный эффект, передающийся как по σ -связям, так и через пространство (эффект поля). Эффект сопряжения для этих групп невелик и обусловлен в основном эффектом гиперконъюгации.

При постепенном замещении атомов водорода в метильной группе на фтор происходит увеличение электроноакцепторных свойств заместителей — величины σ_m , σ_p , σ_I и σ_R -констант растут, а знак с отрицательного меняется на положительный (табл. 2 и 3).

При введении в группу CH_3 атомов фтора σ_I константа не увеличивается пропорционально числу атомов фтора. Особенно сильно «эффект насыщения» наблюдается у хлор-, бром- и иод-производных. Вследствие этого σ_I -константы групп CHCl_2 и CCl_3 , CHBr_2 и CBr_3 почти не

ТАБЛИЦА 3

 σ -Константы галогеналкильных групп^{47,48}

Заместитель	σ_I	σ_R	Заместитель	σ_I	σ_R	Заместитель	σ_I	σ_R
CH_3^{11}	-0,08	-0,15						
CH_2F^a	0,13	-0,02	CHF_2^a	0,26	0,06	CF_3	0,39	0,10
CH_2Cl	$0,14^{11,6}$	$-0,03^{11,50, \text{в}}$	CHCl_2	0,29 ^Г	$0,02^{49, 50, \text{д}}$	CCl_3	$0,29^e$	$0,02^{\text{ж}}$
CH_2Br	$0,14^3$	$-0,03^H$	CHBr_2	0,29 ^K	$0,02^{49, \text{л}}$	CBr_3	$0,25^M$	$0,02^H$
CH_2l	$0,14^{\text{п}}$	-0,04	CH_2	0,26	0,00	Cl_3	—	—
CH_2CF_3^a	0,14	-0,05	$\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	—	—	$\text{C}(\text{CF}_3)_3^a$	0,55	0,00
$\text{CH}_2\text{CN}^{49}$	0,26	-0,08	$\text{CH}(\text{CN})_2^{49}$	0,55	-0,03	$\text{C}(\text{CN})_3^{49}$	0,98	0,01

Другие данные: ^aтабл. 2; ^б0,15 50,75, 0,16¹⁹, 0,17^{10,11}; ^в0,04⁴⁹; ^Г0,28¹⁰, 0,30¹⁹, 0,31⁵⁰; ^д0,04¹⁰; ^е0,30¹⁹, 0,31⁵⁰; ^ж0,03 49,50; ^з0,16^{10,49,50}, 0,18⁷⁵; ^и-0,02^{49,50}; ^к0,26⁵⁰, 0,30¹⁹; ^л0,03⁵⁰; ^м0,26^{49,50}; ^п0,03^{19,50}; ^п0,16⁷⁵.

отличаются. Другой аномалией является то, что для групп CH_2X и CHX_2 не наблюдается уменьшение σ_I -констант в ряду $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, хотя электроотрицательность галогенов падает при переходе от фтора к иоду. Возможно, что эти аномалии связаны с различным проявлением эффекта поля группировками CH_2X , CHX_2 и CX_3 . В случае, когда $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ группы CH_2X и CHX_2 вследствие пространственных затруднений не могут свободно вращаться вокруг связи с ароматическим кольцом в отличие от аналогичных фторсодержащих заместителей и занимают фиксированные положения. При этом угол θ (стр. 71) между связями $\text{C}-\text{X}$ и линиями, соединяющими середины этих связей с атомом фтора в метаположении (по химическим сдвигам которого определяются σ_I -константы) будет меньшим, чем средний статистический угол для свободно вращающихся фторсодержащих групп.

Эффект поля заместителей CH_2X и CHX_2 , где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, зависящий от $\cos \theta$, по этой причине возрастает и приводит к увеличению σ_I -констант.

В случае групп CCl_3 и CBr_3 накопление больших по размеру атомов хлора и брома у одного атома углерода приводит к увеличению углов

между связями  или  и следовательно к росту угла θ .

и уменьшению эффекта поля. Это может явиться причиной появления «эффекта насыщения».

Угол θ в случае заместителя $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ должен быть меньшим, чем для CBr_3 , а для группировки $\text{C}(\text{CN})_3$ угол θ еще меньше, пространственные затруднения для ее свободного вращения малы, валентные углы, по-видимому, не изменяются и вследствие этого для группы $\text{C}(\text{CN})_3$ не наблюдается насыщения и она проявляет очень большой индукционный эффект.

Константы сопряжения для галогеналкильных заместителей малы. По эффекту сопряжения группа CH_2F еще является донором электронов и имеет отрицательный знак σ_R -константы, заместители CHF_2 и CF_3 являются уже акцепторами по эффекту сопряжения.

При переходе от фтора к иоду в ряду заместителей CH_2X электронодонорный эффект сопряжения немного увеличивается, а в случае групп CHX_2 и CX_3 электроноакцепторный эффект сопряжения уменьшается.

По электронной природе группы CH_2F и CH_2Cl весьма близки. По направляющему действию в реакциях электрофильного замещения они ведут себя одинаково и являются преимущественно орто-, пара-ориентантами. При нитровании бензилфторида соотношение *p*-, *m*- и *o*-изомеров составляет 54, 28 и 18% ⁷⁶, а в случае бензилхлорида — 52,5; 32 и 15% ⁷⁷. Для других частично фторированных алкильных групп направляющее действие в реакциях электрофильного замещения не изучалось.

IV. ПЕРФТОРАЦИЛЬНЫЕ ГРУППЫ (COR_F)

Методом ЯМР ¹⁹F определены σ -константы групп $\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$, COCF_3 и COC_3F_7 (табл. 4).

Группы COCF_3 и COC_3F_7 являются значительно более электроноакцепторными заместителями как по индукционному, так и по эффекту со-

ТАВЛИЦА 4
 σ -Константы перфторацильных групп

Заместитель	σ_m	σ_p	σ_I	σ_R
$\text{COR}^{2,11}$	0,55	0,70	0,39	0,31
$\text{COCF}_3^{2,14}$	0,63	0,80	0,47 ^a	0,33
COC_3F_7^6	0,63	0,79	0,46	0,33
$\text{COH}^{10,\text{B}}$	0,43	0,52	0,25	0,27
$\text{COCl}^{10,\text{B}}$	0,53	0,69	0,38	0,31
$\text{COOC}_2\text{H}_5^{10,\text{B}}$	0,20	0,30	0,11	0,19
$\text{COCH}_3^{10,\text{B}}$	0,28	0,38	0,18	0,20

Другие данные: ^a0,45¹¹; ^bрассчитано по данным δ_m^F и δ_p^{F14} ; ^B(F).

пряжения, чем аналогичные нефторированные ацильные группировки. По величине σ_p -константы они подобны нитрогруппе ($\sigma_p=0,78$ ¹⁰). Это связано с тем, что под влиянием перфторалкильных радикалов на атоме углерода карбонильной группы значительно увеличивается положительный заряд, растет индукционное влияние и способность к сопряжению карбонильной группы перфторацильных заместителей. Последние должны проявлять и эффект прямого полярного сопряжения с электрононодонорными группами. Его можно оценить по величине константы σ_p^- . Мы рассчитали ее по корреляционному уравнению Свена и Лаптона ¹⁸. Для группы COCF_3 σ_p^- оказалась равной 1,22 (для групп NO_2 и COCH_3 σ_p^- равны 1,27 и 0,8 ¹⁰).

В реакциях электрофильного замещения, например, при нитровании COCF_3 -группа направляет преимущественно в мета-положение ⁷⁸.

Замена атома водорода в альдегидной группе на фтор приводит к увеличению электроноакцепторного индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Однако фторформильная группа имеет меньшие значения σ -констант, чем группа COCF_3 . Это является следствием того, что атом фтора проявляет, кроме сильного электроноакцепторного индукционного эффекта, электронодонорный эффект сопряжения. Последний значительно меньше, чем у этоксигруппы в заместителе COOC_2H_5 . Поэтому группа COF является более сильным электроноакцепторным заместителем, чем COOC_2H_5 . Величина константы σ_p для группы COF также несколько меньше, чем для COOC_2H_5 и равна 1,09.

V. АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ ($\text{N}-\text{R}_F$, $\text{P}-\text{R}_F$)

Изучена электронная природа заместителей, у которых с атомом азота связаны группы CF_3 , COF , COCF_3 и SO_2CF_3 (табл. 5).

Замена метильных групп в диметиламиногруппе на трифторметильные превращает этот сильный электронодонорный заместитель в электроноакцепторный, близкий по величинам σ_m - и σ_p -констант к трифторме-

ТАБЛИЦА 5
 σ -Константы азотсодержащих заместителей (метод ЯМР ^{19}F)

Заместители	σ_m^a	σ_p^a	σ_I	σ_R
NH_2^{10}	-0,23	-0,47	0,01	-0,48
$\text{N}(\text{CH}_3)_2^{10}$	-0,17	-0,44	0,10	-0,54
$\text{N}(\text{CF}_3)_2^{2,79,6}$	0,49	0,50	0,49	0,01 ^b
NHCOCCH_2^{80}	0,17	0,05	0,28	-0,23
NHCOCF_3^{80}	0,37 ^c	0,27 ^{c,d}	0,46 ^e	-0,19 ^e
$\text{NHSO}_2\text{CH}_3^{80}$	0,32	0,24	0,42	-0,21
$\text{NHSO}_2\text{CF}_3^{80}$	0,44	0,39	0,49	-0,10
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3^{80}$	0,31	0,26	0,36	-0,10
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCF}_3^{80}$	0,41	0,39	0,43	-0,04
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_3^{80}$	0,29	0,24	0,34	-0,10
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CF}_3^{80}$	0,46	0,44	0,48	-0,04
$\text{N}(\text{COCH}_3)_2^{80}$	0,35	0,33	0,37	-0,04
$\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2^{80}$	0,47	0,49	0,45	0,04
$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^{80}$	0,75	0,80	0,70	0,10
$\text{N}(\text{CF}_3)\text{COF}^{79}$	0,56	0,56	0,56	0,00
$\text{N}(\text{COF})_2^{79}$	0,58	0,57	0,58	-0,01
$\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2^2$	0,29	0,23	0,35	-0,12
$\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3^{80}$	0,56	0,68 ^{j,k}	0,44	0,24
$\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5^{10}$	0,23	0,27	0,19	0,08

Другие данные: ^aрасчитаны по σ_I и σ_R ; ^b σ_m 0,40, σ_p 0,53, σ_I 0,29,

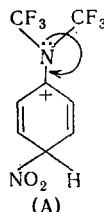
σ_R 0,23 (Б)¹⁴, σ_m 0,47, σ_p 0,53, σ_I 0,44, σ_R 0,06 (А)¹⁴; ^b0,13 (ИК)²³;

^c σ_m 0,30, σ_p 0,12 (Б)²¹; ^d 0,13 (Ц)²¹; ^e σ_I 0,38, σ_R -0,15¹⁰; ^{j,k}0,74 (Ц)²¹.

тильной группе. Основной вклад в электронное влияние группы $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ вносит индукционный эффект. Эффект сопряжения ее близок к нулю из-за отяжки свободной электронной пары азота трифторметильными группами. По той же причине бис(трифторметил)анилин и его производные не обладают основными свойствами и не образуют солей с кислотами^{79, 82}.

Однако в реакциях электрофильного замещения группа $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ еще остается ориентантом первого рода. При нитровании бис(трифторме-

тил)анилина образуется 92,4; 5,6 и 1,9%, а при бромировании 94,9; 0,3 и 1,7% пара-, орто- и мета-изомеров⁷⁹. По-видимому, под влиянием электрофильных агентов свободная пара электронов атома азота все-таки вовлекается в сопряжение и стабилизирует переходное состояние типа (a).



Мы оценили значения констант σ_p^+ и σ_R^+ , которые определяют ориентирующее влияние заместителя в реакциях электрофильного замещения, двумя методами. По уравнению Свена и Лэнтона¹⁸ для группы $N(CF_3)_2$ рассчитаны величины $\sigma_p^+ 0,42$, а $\sigma_R^+ 0,07$.

Другим способом константа σ_R^+ была определена по найденному нами корреляционному уравнению $\mu_{\text{вз}} = 1,10(\sigma_R - \sigma_R^+)$ для соединений $p\text{-}X\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, где $X = \text{NMe}_2$, NH_2 , OH , Br , SCH_3 ²⁴. Дипольные моменты для $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(CF_3)_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(CF_3)_2$ равны 1,80 и 2,69 D , $\mu_{\text{вз}}$ 0,40 D , а σ_R^+ и σ_p^+ — 0,13 и 0,36 соответственно. По обоим способам σ_R имеют близкие по абсолютной величине отрицательные значения, а $\sigma_p^+ < \sigma_m$. Следовательно, группа $N(CF_3)_2$ должна быть заместителем первого рода, что согласуется с экспериментальными данными.

Замена атома водорода в аминогруппе на группировки COCH_3 , SO_2CH_3 , COCF_3 и SO_2CF_3 приводит к увеличению электроноакцепторного индукционного влияния и уменьшению эффекта сопряжения. Однако последний еще сохраняет электронодонорный характер. Так, даже группа NHSO_2CF_3 является заместителем первого рода⁸³. Изменение знака константы σ_R наблюдается только при введении к атому азота двух метил- или трифторметилсульфонильных групп. Заместитель $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ по величине констант σ_m и σ_p становится похожим на нитрогруппу. При нитровании *бис*(трифторметилсульфонил)анилина образуется смесь мета- и пара-нитроизомеров в соотношении 8 : 1⁸³. Группа $\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ является преимущественно орто-, пара-ориентантом⁸⁴.

Электрофильные константы σ_R^+ и σ_p^+ группы $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, вычисленные по¹⁸, равны 0,04 и 0,74. Положительное значение σ_R^+ константы также указывает на мета-ориентирующее влияние этого заместителя. Таким образом, только введением к атому азота двух сильнейших электроноакцепторных CF_3SO_2 -групп впервые удалось изменить ориентирующее влияние аминогруппы в реакциях электрофильного замещения в ароматическим ядре⁸³.

Между σ_p и σ_1 константами групп NHR и соответствующими константами заместителей R , где $R = \text{COCF}_3$, SO_2CF_3 и другие ацильные группировки имеется линейная зависимость^{21, 80}, выражаяющаяся уравнениями:

$$\sigma_p(\text{NHR}) = 0,49 \sigma_p(R) - 0,13 \text{ и } \sigma_1(\text{NHR}) = 0,38 \sigma_1(R) - 0,23,$$

Интересно отметить, что группы $\text{N}(\text{CH}_3)\text{R}$, где $R = \text{COCH}_3$, SO_2CH_3 и

SO_2CF_3 , являются по эффекту сопряжения более слабыми донорами электронов, чем соответствующие NHR -группы, хотя введение вместо атома водорода электронодонорной метильной группы должно было привести к обратному эффекту⁸⁰. Это, по-видимому, объясняется тем, что группы $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ из-за пространственных затруднений выводятся из плоскости бензольного кольца, вследствие чего сопряжение свободной пары электронов атома азота с π -электронами ядра уменьшается.

Заместители $\text{N}(\text{CF}_3)_2\text{COF}$ и $\text{N}(\text{COF})_2$ —несколько более сильные электроноакцепторные группы, чем $\text{N}(\text{CF}_3)_2$, из-за большего вклада индукционной составляющей. Трифторметилазогруппа $-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ является сильным электроноакцепторным заместителем, приближающимся по силе к нитрогруппе и значительно превышающим электроноакцепторное влияние группы $-\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$. Заместитель $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ по эффекту сопряжения является донором электронов. По-видимому, эта группа не находится в плоскости бензольного ядра и свободная пара электронов атома азота вступает в сопряжение с ароматическим кольцом.

Фосфорсодержащие группы $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ являются более электроноакцепторными заместителями, чем их азотные аналоги. Индуктивные эффекты соответствующих заместителей близки между собой, а эффекты сопряжения фосфорных группировок значительно более электроноакцепторны, чем азотные (табл. 5 и 6). Группа $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ по величинам σ_I и σ_R констант почти соответствует нитрогруппе.

ТАБЛИЦА 6

 σ -Константы фосфорсодержащих заместителей

заместители	σ_m^a	σ_p^a	σ_I	σ_R
$\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ⁸⁵	0,05	0,03	0,08	-0,05
$\text{P}(\text{CF}_3)_2$ ⁸⁵	0,60	0,69	0,50	0,19
$\text{P}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})^b$	0,44	0,47	0,41	0,06

^a Рассчитаны по данным σ_I и $\sigma_R(\text{F})$; ^b σ_I и σ_R вычислены по δ_m^F и δ_p^F ⁸⁵

Для фосфорсодержащих заместителей характерно участие в сопряжении свободных d -орбиталей атома фосфора с π -электронами ароматического кольца. Наличие у фосфора электроноакцепторных групп, таких как CF_3 , приводит к уменьшению размеров и диффузности d -орбиталей, что делает более эффективным их перекрывание с π -электронным облаком ядра и увеличивает электроноакцепторный характер сопряжения заместителя. Замена одной из групп CF_3 на более электронодонорное ароматическое кольцо приводит к тому, что для группы $\text{P}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$ эффект сопряжения значительно меньше, чем для $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ группы.

Для заместителей типа PX_2 , где $\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{CN}$ и другие группы, найдены линейные зависимости, позволяющие по величинам σ_I и σ_R констант X вычислять константы заместителей PX_2 ⁸⁵:

$$\sigma_I(\text{PX}_2) = 0,78 \sigma_I(\text{X}) + 0,47 \sigma_R(\text{X}) + 0,15; \quad \sigma_R(\text{PX}_2) = 0,44 \sigma_I(\text{X}) + 0,08 \sigma_R(\text{X}) - 0,03.$$

VI. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГРУППЫ (O—R_F)

σ-Константы фторированных кислородсодержащих групп приведены в табл. 7. Замена трех атомов водорода в OCH₃-группе на атомы фтора значительно увеличивает ее электроноакцепторный индукционный эффект и уменьшает электронодонорный эффект сопряжения. Однако σ_R-константа группы OCF₃ сохраняет еще отрицательное значение в отличие от всех известных заместителей типа X(CF₃)_n. По значению всех σ-констант группа OCF₃ наиболее близко напоминает атом хлора. Как и последний, OCF₃-группа является заместителем первого рода^{97, 98}, однако при нитровании и бромировании фенилтрифторметилового эфира образуются только пара-изомеры с выходами 91 и 82% соответственно^{99, 100}.

Пара-ориентирующее влияние трифторметоксигруппы объясняется стабилизацией переходного состояния электронодонорным эффектом сопряжения этой группы. Орто-положение к OCF₃-группе дезактивировано, как и в случае фторбензола, сильным электроноакцепторным индукционным эффектом. По величине σ_R-константы группа OCF₃ ближе к атому фтора, чем хлора.

При постепенном замещении атомов водорода в группе OCH₃ фтором величины констант σ_I регулярно возрастают примерно на 0,1, а константы σ_R по абсолютному значению уменьшаются в среднем на 0,08 (по методу ЯМР ¹⁹F). При этом эффект насыщения почти не наблюдается. Для аналогичных хлорированных группировок индукционный эффект также возрастает по мере накопления атомов хлора, но проявляется значительный эффект насыщения. Соединения, содержащие заместитель OCH₂F, до сих пор не получены, и его σ-константы рассчитаны (табл. 7).

Группа OCHF₂, как и OCF₃, — заместитель первого рода¹⁰¹. Однако, благодаря тому, что у группы OCHF₂ индукционный эффект меньше, орто-положение в молекуле фенилдифторметилового эфира менее дезактивировано к реакциям электрофильного замещения, чем в фенилтрифторметиловом эфире, но все же более дезактивировано, чем в анизоле. Так, при нитровании анизола образуется смесь орто- и пара-изомеров в соотношении 1:2¹⁰², фенилдифторметилового эфира 1:2,6¹⁰¹, а фенилтрифторметиловый эфир нитруется только в пара-положение.

Метокси- и фторметоксигруппы являются нерегулярными заместителями²⁴. Метоксигруппа имеет групповой момент 1,28 D⁴⁴, угол θ 72°⁴⁴ — заместитель является положительным концом диполя. Фторированные группировки OCHF₂ и OCF₃ имеют групповые моменты 2,46¹⁰³ и 2,27 D¹⁰⁴ (2,36 D⁹⁰), углы θ 137°30'¹⁰³ и 154°¹⁰⁴ (160°²⁴). При замене атомов водорода фтором в метоксигруппе угол постепенно увеличивается, направление группового момента приближается к направлению связи C_{арил}—O, заместитель становится отрицательным концом диполя.

Электронодонорный эффект сопряжения заместителей OCH₃, OCH₂F, OCHF₂ и OCF₃ зависит также от того, находятся ли они в плоскости ароматического кольца или выведены из нее под влиянием стерического взаимодействия этих заместителей с атомами водорода в орто-положениях. С помощью квантово-механических расчетов⁸⁷ было показано, что плотность π-электронов в пара-положении бензольного ядра зависит от угла между плоскостями бензольного кольца и C_{арил}—OR. Для заместителей OCH₃, OCH₂F, OCHF₂ и OCF₃ эти углы равны 18, 56, 90 и 90° соответственно. С увеличением этого угла электронодонорные свойства заместителей уменьшаются, но все же они сохраняются даже при угле 90°.

Заместители OCF₂CF₃, OCF₂CHF₂ и OCF₂CHFCI имеют σ-константы, близкие к константам группы OCF₃. Трифторацетоксигруппа проявляет

ТАБЛИЦА 7

 σ -Константы кислородсодержащих групп

Заместитель	σ_m			σ_p			σ_I			σ_R		
	Б	А	F^*	Б	А	F^*	Б	А	F	Б	А	F
OCH ₃ ¹⁰	0,12		0,08	-0,27	-0,27	-0,14	0,30 ⁸⁶		0,25	-0,57 ⁸⁶		-0,43
OCH ₂ F ^a			0,20			0,02			0,37			0,35
OCHF ₂	0,31 ⁸⁶		0,33	0,18 ⁸⁶	0,11 ⁸⁸	0,21	0,44 ⁸⁶		0,45 ^{87,89}	-0,24 ⁸⁶		-0,24 ^{89, 6, в}
OCF ₃ ^{52-54, 10, г}	0,35 ^д	0,47 ⁹⁰	0,46	0,32 ^е	0,27 ^{90, ж}	0,37	0,40	0,50 ⁹⁰	0,55	-0,07 ^и	-0,23 ⁹⁰	-0,18 ^к
OCH ₂ Cl ⁸⁷			0,25			0,08			0,41			-0,33
OCHCl ₂ ⁸⁷			0,38			0,26			0,49			-0,23
OCCl ₃ ⁵⁷			0,43			0,34			0,51			-0,17
OCF ₂ CF ₃ ^{90, л}		0,48			0,28			0,52				
OCF ₂ CHF ₂ ⁹⁰	0,34	0,43		0,25	0,21		0,39	0,45		-0,14	-0,25	
OCF ₂ CHFC1 ⁹¹	0,35			0,28			0,42			-0,12	-0,25	
OCOCH ₃ ¹⁰	0,39		0,17	0,31		0,06			0,27			-0,21
OCOCF ₃ ⁹²			0,56			0,46			0,65			-0,19
OSO ₂ CF ₃ ^{93, 94}	0,56		0,80	0,53	0,49 ⁸⁸	0,90	0,58		0,70	-0,05		0,20
OSF ₅ ^{2, 95}				0,44								
O C(F ₂) ⁵²				0,36 ^м								

^{*} Рассчитаны по данным σ_I и σ_R .Другие данные: ^a приблизительные значения, σ_R -0,31(ИК)⁸⁷; ^б -0,27⁸⁷; ^в -0,23(ИК)⁸⁷; ^г σ_m 0,40, σ_p 0,26, σ_I 0,36, σ_R -0,15(Ф)⁹⁰; ^д 0,35^{2, 14, 19}; ^е 0,35^{2, 14, 19}; ^ж 0,25⁸⁸;^и -0,04², -0,17¹¹; ^к -0,19⁸⁷, -0,25(ИК)^{22, 23}; ^л σ_m 0,43, σ_p 0,21, σ_I 0,42, σ_R -0,17(Ф)⁹⁰; ^м 0,21(Kр)⁹⁶.

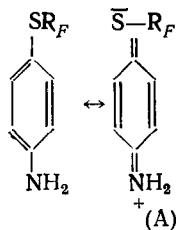
более сильный электроноакцепторный индукционный эффект, чем заместитель OCOC_2 и даже OCF_3 , и почти одинаковый с ними электронодонорный эффект сопряжения.

Как и следовало ожидать, из всех известных групп OR наиболее электроноакцепторной является группа OSO_2CF_3 ^{84, 93}. У нее самое большое значение σ , константы. Все же в реакциях электрофильного замещения группа OSO_2CF_3 является заместителем первого рода⁹³. Группа OSF_3 ведет себя аналогично⁹⁵.

VII. СЕРУ- И СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ ГРУППЫ ($\text{S}-\text{R}_F$, $\text{Se}-\text{R}_F$)

При переходе от метокси- к метилмеркаптогруппе, по данным ЯМР ^{19}F электроноакцепторный индукционный эффект уменьшается вдвое, а электронодонорный эффект сопряжения — примерно в три раза (табл. 7 и 8). Метилмеркаптогруппа проявляет почти равные по величине, но обратные по знаку индукционный эффект и эффект сопряжения. Введение трех атомов фтора резко усиливает акцепторные свойства метилмеркаптогруппы. Индукционный эффект значительно возрастает, только немного уступая влиянию группы ECF_3 , а эффект сопряжения трифторметилмеркаптогруппы, в отличие от кислородного аналога, меняет свое направление и становится электроноакцепторным. Вследствие этого значения σ_m -констант групп OCF_3 и SCF_3 весьма близки, а по величине σ_p -констант группа SCF_3 является значительно более сильным электроноакцепторным заместителем, чем OCF_3 .

При последовательном замещении атомов водорода группы SCH_3 фтором постепенно увеличивается электроноакцепторный индукционный эффект, а эффект сопряжения изменяется от электронодонорного у групп SCH_3 и SCH_2F до электроноакцепторного у заместителей SCHF_2 и SCF_3 . Взаимодействие атома серы с ароматическим кольцом носит двойкий характер: электронодонорный ($3p-2p$) π с переносом заряда на кольцо и электроноакцепторный ($3d-2p$) π с переносом заряда с кольца на вакантные d -орбитали атома серы. Электроноакцепторные заместители у атома серы способствуют росту взаимодействия с участием d -орбиталей серы. Особенно сильно электроноакцепторное ($3d-2p$) π -сопряжение проявляется, когда в пара-положении к фторалкилмеркаптогруппам находятся электронодонорные заместители, например, аминогруппа.



По мере накопления атомов фтора в метилмеркаптогруппе ($3d-2p$) π -сопряжение увеличивается, вес резонансной структуры (A) постепенно растет, что видно по увеличению $\mu_{\text{вз}}$ в ряду заместителей SCH_3 , SCHF_2 и SCF_3 (0,27; 0,46 и 0,68 D ^{103, 104}). Для указанных заместителей групповые моменты и углы θ между направлением дипольного момента и связью $\text{C}_{\text{арил}}-\text{S}$ также постепенно увеличивается (μ 1,34¹⁰⁴, 2,48¹⁰³ и 2,50 D ¹⁰⁴; θ 77,5²⁴, 137¹⁰³ и 156^{24, 104}). Изменение угла θ показывает, что в случае группы SCH_3 электроны смещаются с заместителя на бензольное кольцо $\theta < 90^\circ$, а для фторированных групп — наоборот.

σ-Константы серу- и селенсодержащих заместителей

ТАБЛИЦА 8

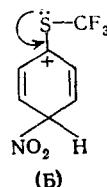
Заместитель	σ_m			σ_p			σ_I			σ_R		
	Б	А	F *	Б	А	F *	Б	А	F	Б	А	F
$\text{SCH}_3^{86,89}$	0,15		0,05	0,00			-0,03	0,19	0,43	-0,19		-0,16
$\text{SCH}_2\text{F}^{89}$			0,23				0,20		0,27			-0,07
$\text{SCHF}_2^{86,89}$	0,33		0,34	0,36 ^a	0,48 ⁸⁸	0,35	0,31	0,33	0,07			0,02
$\text{SCF}_3^{10,52-54,6}$	0,36 ^{105,8}	0,46 ⁹⁰	0,53	0,46 ²	0,64 ^{90, д}	0,56	0,30 ^e	0,40 ⁹⁰	0,44 ^ж	0,17	0,22 ⁹⁰	0,16 ^и
$\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{H}^{90}$	0,38 ^к	0,42		0,47 ^л	0,61		0,29	0,37		0,20	0,21	
SOCH_3^{10}	0,52		0,49	0,49			0,49	0,52		0,49		0,00
$\text{SOCHF}_2^{89, и}$			0,70		0,93 ⁸⁸	0,76			0,65			0,11
$\text{SOClF}_3^{19, 53, 54, 88}$	0,63	0,76 ²	0,74	0,69	1,05 ^м	0,80	0,60	0,70 ^з	0,67	0,11	0,32 ²	0,43
SOF^{107}			0,74				0,83			0,66		0,17
SOCl^{107}			0,75				0,82			0,68		0,14
$\text{SO}_2\text{CH}_3^{10,89}$	0,60	0,66 ⁸⁸	0,56	0,72	1,09 ⁸⁸	0,64	0,62 ⁹⁰		0,48	0,16 ⁹⁰	0,51 ⁹⁰	0,16
$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{F}^{89}$			0,66		1,17 ⁸⁸	0,77				0,55		0,22
$\text{SO}_2\text{CHF}_2^{86,89, н}$	0,75	0,87 ⁸⁸	0,73	0,86	1,44 ⁸⁸	0,87	0,70 ^п		0,59	0,19		0,28
$\text{SO}_2\text{CF}_3^{52-54, Р}$	0,76	0,98 ⁸⁸	0,88 ^с	0,96	1,63 ⁸⁸	1,04 ^т	0,64 ^у	0,84 ⁹⁰	0,73 ^{89, ф}	0,32 ^х	0,73 ⁹⁰	0,31 ⁸⁹
$\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$				1,01 ^и								
$\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CHFCI}$				0,98 ^и								
$\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$				1,03 ^и								
SO_2F^2	0,98	0,99	0,88	1,08	1,54		1,01	0,88	0,87	0,75	0,21	0,59
$\text{SO}_2\text{Cl}^{10}$			0,92				1,04			0,80		0,24
$\text{CH}_2\text{SCF}_3^{108}$	0,12		0,15	0,15			0,12	0,11		0,19 ⁴	0,04	-0,07 ^ш
$\text{CH}(\text{SCF}_3)_2^{47}$			0,44				0,43			0,44		0,01 ^щ
$\text{C}(\text{SCF}_3)_3^{47}$			0,50				0,52			0,49		0,03 ^и
$\text{CH}_2\text{SOClF}_3^{108}$			0,25				0,24			0,26		-0,02
$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3^{108}$	0,29		0,29	0,31			0,31	0,28		0,28	0,03	
SeCF_3^{109}	0,32		0,44	0,38 ⁹	0,53 ⁸⁸		0,46	0,28		0,42	0,10	0,04
SeOCF_3^{111}				0,81			0,86 ^ю			0,76		0,40
$\text{SeO}_2\text{CF}_3^{111}$			1,08				1,21			0,96		0,25

* Рассчитаны по σ_I и σ_R .

Другие данные: ^а0,34¹⁰⁵; ^б σ_m 0,43; σ_p 0,57; σ_I 0,39; σ_R 0,14(Φ)⁹⁰; ^в0,37¹⁰⁴; 0,40⁹⁰; ^г0,42¹⁰⁴, 0,50^{90,105}; ^д0,91⁸⁸; ^е0,31⁹⁰; ^ж0,42^{2,71}; ^и0,00(ИК)^{22,23}; ^и σ_m 0,54; σ_p 0,58¹⁰⁵; ^к 0,39¹⁰⁴; ^л0,45¹⁰⁴; ^м10,7²; ^н σ_m 0,76; ^п0,84(Φ)¹⁰⁵; ^ю0,65⁸⁸; ^р σ_m 0,92, σ_p 1,36; σ_I 0,84; σ_R 0,49(Φ)⁹⁰; ^с σ_m 0,76; σ_p 0,93(Kр)¹⁰; ^т0,90²; ^т1,06²; ^у0,62²; ^ф0,75²; ^з0,78¹⁰⁷; ^х0,22²; ^ц метод Ц; ^ч0,21⁴⁰; ^ш-0,06⁴⁰; ^щ0,00⁴⁰; ^и0,04⁴⁰ ^з0,38(Kр)¹¹⁰; ^ю0,63(Kр)¹¹⁰.

Электронодонорное ($3p-2p$) π -сопряжение уменьшается по мере накопления атомов фтора в метилмеркаптогруппе. Это видно при сопоставлении $\mu_{\text{вз}}$ соответствующих p -нитропроизводных, которые уменьшаются при переходе от SCH_3 к SCHF_2 и SCF_3 -группам ($\mu_{\text{вз}}=0,78$; 0,48 и $0,21\text{ D}$, соответственно^{103, 104}).

При электрофильном замещении в ароматическом ядре группа SCF_3 ориентирует в орто-, пара-положения. Так, фенилтрифторметилсульфид при нитровании дает 65% пара- и 35% орто-нитроизомеров¹¹². Это связано, по-видимому, с выгодностью переходного состояния (Б), стабилизированного ($3p-2p$) π -сопряжением с электронной парой серы.



Приблизительная оценка электрофильной константы сопряжения σ_{R}^+ группы SCF_3 по данным $\mu_{\text{вз}}$ с нитрогруппой (стр. 76) дает величину — 0,09. Отрицательное значение константы также согласуется с орто-, пара-ориентирующим влиянием этого заместителя.

Группа $\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ почти не отличается по электронному влиянию от группы SCF_3 .

При превращении группы SCF_3 в SOCF_3 и SO_2CF_3 значительно увеличиваются акцепторные свойства заместителя. Как было установлено нами^{52, 113}, группа CF_3SO_2 является одной из самых сильных электроноакцепторных групп. Величины σ -констант этого заместителя значительно превышают значения σ -констант нитрогруппы. Группа SOCF_3 близка по силе к нитрогруппе.

В отличие от SCF_3 , группы SOCF_3 и SO_2CF_3 являются заместителями второго рода. Фенилтрифторметилсульфоксид при нитровании дает 90% мета- и лишь 5% пара-нитроизомера¹¹⁴, а фенилтрифторметилсульфон — только мета-нитроизомер¹¹³.

При последовательном замещении атомов водорода фтором в группах SOCH_3 и SO_2CH_3 постепенно увеличиваются электроноакцепторные индукционные эффекты и эффекты сопряжения. Группа $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{F}$ соответствует по величине σ -констант нитрогруппе, а SO_2CHF_2 группа уже ее превосходит.

Большая электроноакцепторность заместителей SO_2CF_3 и SO_2CHF_2 по сравнению с нитрогруппой наблюдается и в реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Так, введение группы SO_2CF_3 вместо нитрогруппы в 4-положение 2,4-динитрогалогенбензолов увеличивает скорость замещения фтора и хлора при реакциях с анилином в 10 и 40 раз соответственно¹¹⁵.

При взаимодействии p -нитрофенилтрифторметилсульфонов с алкоголятами натрия преимущественно замещается на алкооксигруппы более слабый электроноакцепторный заместитель — нитрогруппа¹¹⁶⁻¹¹⁸. В случае p -нитрофенилтрифторметилсульфоксида вытесняется менее электроноакцепторная группа SOCF_3 .

Групповые моменты заместителей SCF_3 , SOCF_3 , SO_2CF_3 постепенно увеличиваются и равны 2,50; 3,88; $4,32\text{ D}$, а углы θ равны 156, 143 и 167° ¹⁰⁴. В ряду заместителей SO_2CH_3 , $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{F}$, SO_2CHF_2 и SO_2CF_3 углы θ растут: 117^{24} , 136^{113} , 152^{103} , 167^{104} , а групповые моменты проходят через минимум: $4,73^{24}$; $4,04^{119}$; $4,08^{103}$; $4,32\text{ D}^{104}$. В указанном ряду заме-

стителей постепенно увеличиваются частоты колебаний (ν_{as}) связи SO^{120} —1334, 1342, 1358, 1380 cm^{-1} .

Для групп SCF_3 , SOCF_3 и SO_2CF_3 были определены также константы σ_I по данным pK_a соответствующих замещенных уксусных кислот и величины σ_F по pK_a производных фенилуксусных кислот¹⁰⁸. Эти данные очень близки к значениям σ_I и σ_F констант, полученных по методу ЯМР ^{19}F . Оказалось, что трифторметилмеркаптоуксусная кислота примерно в 65 раз сильнее уксусной, трифторметилсульфоксикусная — в 500 раз, а трифторметилсульфонилуксусная — в 750 раз¹⁰⁸. Последняя кислота является самой сильной из всех известных монозамещенных уксусных кислот.

Для сильных электроноакцепторных заместителей, например, SO_2CHF_2 и SO_2CF_3 , наблюдаются отличия между величинами σ -констант, определенными разными методами. Это объясняется, по-видимому, вкладом прямого полярного сопряжения между этими заместителями и реакционным центром (атомом фтора, гидроксильной и аминогруппами).

Константы σ_F групп SCF_3 , SOCF_3 и SO_2CF_3 , определенные методом ЯМР ^{19}F , как и в случае других сильных электроноакцепторных заместителей, содержат определенный вклад полярного сопряжения. Путем сопоставления химических сдвигов δ^H , $\delta^{^{13}\text{C}}$ и δ^F найдены корреляционные зависимости, позволяющие определять константы σ_F^0 без вклада прямого полярного сопряжения¹²¹. Для групп SCF_3 , SOCF_3 и SO_2CF_3 σ_F^0 константы равны 0,01; 0,09 и 0,20, они значительно меньше, чем величины σ_F 0,06; 0,13 и 0,31, найденные методом ЯМР ^{19}F .

Основность анилинов $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ с накоплением атомов фтора в заместителях сильно уменьшается. Так при $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2F , CHF_2 , CF_3 pK_a равны 1,48; 1,28; 0,51 и —0,02⁸⁸. p -Трифторметилсульфониланилин является самым слабым основанием из всех известных пара-замещенных анилинов.

Усиление электроноакцепторного влияния заместителей по мере увеличения числа атомов фтора в группах OCH_3 , SCH_3 , SOCH_3 и SO_2CH_3 хорошо проявляется в спектрах ЭПР анион-радикалов, полученных восстановлением соответствующих замещенных нитробензола. Константы расщепления на атомах азота a_N нитрогрупп и потенциалы полуволн восстановления $E_{1/2}$ закономерно уменьшаются по мере роста электроноакцепторного характера заместителя¹²².

Передача электронных эффектов заместителей в ароматическом ядре на группы OCF_3 , SCF_3 , SO_2CF_3 была обнаружена методом ЯМР ^{19}F по изменению химических сдвигов атомов фтора в этих группах. Оказалось, что лучше всего электронное влияние передается через атом серы, труднее через атом кислорода и SO_2 -группу¹²³. Аналогичная закономерность была обнаружена при изучении смещения частот валентных колебаний C—F в ИК-спектрах соединений типа $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ и $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CF}_3$ ^{124, 125}.

При замещении одного атома водорода в метильной группе на группы SCF_3 , SOCF_3 и SO_2CF_3 индукционный эффект становится электроноакцепторным, а эффект сопряжения изменяет свой знак только у группы $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$. По мере накопления групп SCF_3 у атома углерода индукционный эффект становится все более электроноакцепторным, причем наблюдается эффект насыщения, как у хлор- или бромметильных группировок. Эффект сопряжения становится электроноакцепторным только у группы $\text{C}(\text{SCF}_3)_3$.

Заместители SOF и SO_2F имеют значения σ -констант, близкие к соответствующим величинам для групп SOCl и SO_2Cl . Группа SO_2F явля-

ется значительно более электроноакцепторным заместителем, чем SOF_3 . Последний почти не отличается по значению σ -констант от группы SOCF_3 . Заместитель SO_2F имеет σ_r -константу, близкую к константе σ_r группы SO_2CF_3 , но несколько меньшую величину σ_R -константы, по-видимому, вследствие проявления электронодонорного эффекта сопряжения атома фтора.

Электроноакцепторный индукционный эффект в ряду заместителей с элементами шестой группы OCF_3 , SCF_3 , SeCF_3 уменьшается, причем у последних двух, как и у соответствующих метильных производных¹⁰⁹, он весьма близок. В отличие от трифторметоксигруппы, электронодонорной по эффекту сопряжения, группы SCF_3 и SeCF_3 имеют положительные значения σ_R констант благодаря участию в сопряжении вакантных d -орбиталей атомов серы и селена. Более диффузные $4d$ -орбитали селена менее склонны к $(p-d)\pi$ -сопряжению, чем $3d$ -орбитали атома серы, поэтому группа SeCF_3 проявляет меньший электроноакцепторный эффект сопряжения, чем группа SCF_3 . Аналогичное явление наблюдалось и при сравнении заместителей SCH_3 и SeCH_3 ¹⁰⁹. Дипольный момент взаимодействия между SeCF_3 и аминогруппой в пара-положении ($\mu_{\text{вз}}$ $0,43 D$)¹²⁶ по той же причине несколько меньший, чем между SCF_3 и NH_2 -группами ($\mu_{\text{вз}}$ $0,68 D$)¹⁰⁴.

Вследствие меньшей склонности атома селена к $(4p-2p)\pi$ -сопряжению, электронодонорные свойства заместителя SeCF_3 не проявляются, в отличие от группы SCF_3 , даже в том случае, когда в пара-положении находится нитрогруппа ($\mu_{\text{вз}}$ $0,01 D$)¹²⁸. Групповой момент заместителя SeCF_3 равен $2,48 D$ (для SCF_3 $2,50 D$) и его вектор образует со связью $\text{C}_{\text{арил}}-\text{Se}$ угол θ 140° ¹¹⁶ (для SCF_3 θ 156°).

Таким образом, для двухвалентных серы и селена заместители SCF_3 и SeCF_3 близки по электронной природе; в четырех и шестивалентном состоянии этих атомов группы SOCF_3 и SeOCF_3 , SO_2CF_3 и SeO_2CF_3 , отличаются сильнее.

Заместители SeOCF_3 и SeO_2CF_3 имеют большие значения констант σ_r и несколько меньшие величины σ_R констант, чем соответствующие серусодержащие группы. Это объясняется, по-видимому, большим вкладом

$\begin{array}{c} \text{O} \\ ||+ \\ \text{O} \end{array}$

полярных структур типа $\text{CF}_3\text{Se}-\text{O}^-$, в результате чего на атоме селена создается большой положительный заряд и снижается кратность связей $\text{Se}-\text{O}$. Исследование дипольных моментов подтверждает это предположение. Групповой момент заместителей SeOCF_3 $4,13 D$ ¹²⁷ и SeO_2CF_3 $5,37 D$ ¹²⁷ больший, чем у серусодержащих групп ($3,88$ и $4,32 D$ соответственно), а $\mu_{\text{вз}}$ с электронодонорными заместителями меньше. Так, например, $\mu_{\text{вз}}$ в случае $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeOCF}_3$ равно $0,97 D$ ¹²⁷, а у серного аналога $1,11 D$ ¹⁰⁴, для $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2\text{CF}_3$ $0,18 D$ ¹²⁷, а для аналогичного сульфона $0,78 D$ ¹⁰⁴.

Как и для групп SCF_3 и SeCF_3 , у заместителей SeOCF_3 и SeO_2CF_3 углы θ , равные 128 и 151° ¹²⁷, примерно на 15° меньше, чем у серусодержащих групп. Электроноакцепторное влияние заместителей SeOCF_3 и SeO_2CF_3 , характеризующееся σ_m - и σ_p -константами, значительно большее, чем у аналогичных групп SOCF_3 и SO_2CF_3 . Группа SeO_2CF_3 по индукционному эффекту даже более электроноакцепторна, чем группы SO_2CN и $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (σ_r $0,94$ ¹⁰⁷ и $0,93$ ¹⁰ соответственно).

VIII. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ГРУППИРОВКИ

Винильная группа имеет близкие к нулю σ -константы. При замене атома водорода в ней на группы CF_3 и SO_2CF_3 образуются непредельные

группировки, которые обладают электроноакцепторными свойствами, хотя и значительно ослабленными введением виниленовой группы (табл. 9). Особенно сильно уменьшается индукционный эффект.

Между константами σ_I заместителей $\text{CH}-\text{CH}_2$ и X найдена корреляционная зависимость ¹⁰: $\sigma_I(\text{транс-CH}-\text{CH}_2)=0,01+0,41 \sigma_I(\text{X})$. Затухание индукционного эффекта при передаче через виниленовую группу при-

ТАБЛИЦА 9
 σ -Константы непредельных фторированных заместителей

Заместитель	σ_m		σ_p		σ_I		σ_R	
	Б	F^*	Б	F^*	Б	F	Б	F
$\text{CH}=\text{CH}_2$ ¹⁰		0,00		-0,02	0,05 ¹¹	0,01		-0,03
CF_3 ¹⁰	0,43	0,44	0,54	0,49	0,41	0,38	0,13	0,10
$\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ -транс ^{10, 53, 54}	0,22 ^a	0,23	0,20 ^b	0,27	0,23 ^b	0,19 ^г	-0,03 ^д	0,08 ^е
$\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ -цик ^{2,71}	0,16	0,15	0,29	0,17	0,14	0,12	0,14	0,05
SO_2CF_3 ¹⁰	0,76	0,88	0,96	1,04	0,64	0,73	0,32	0,31
$\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ -транс ^{10, 53, 54, ж}		0,44		0,56		0,31		0,25
$\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$ ^{10, 11}	0,34	0,41	0,26	0,39	0,38	0,24		0,15
$\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ -транс ^{10, 53, 54, и}		0,37		0,44		0,30		0,14
$\text{C}\equiv\text{CH}$ ¹⁰		0,12	0,28	0,16		0,08		0,08
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ ^{10, 53, 54}	0,41	0,39	0,51	0,47	0,35	0,31	0,17	0,16
C_6H_5 ^{10, 11}	0,06	0,04	-0,01	-0,01	0,10	0,08	-0,10	-0,09
C_6F_5 ^{129, к}	-0,12	0,26	-0,03	0,27		0,25		0,02
C_6Cl_5 ¹²⁹		0,25		0,24		0,25		-0,01

* Рассчитано по σ_I и σ_R .

Другие данные: ^a 0,20^{2,71}; ^b 0,34^{2,71}, 0,23(Ц)²¹, 0,23(КР)^{10,128}, σ_p^- 0,34(А)⁸⁸; ^в 0,17^{2,71}; ^г 0,20^{2,71};

^д 0,16^{2,71}; ^е 0,07^{2,71}; ^ж σ_p 0,83(А)⁸⁸; ^и 0,45(Ц)²¹; σ_p^- 0,65(А)⁸⁸; ^к σ_m 0,34, σ_p^- 0,41(ДА)¹²⁹.

мерно в два раза меньше, чем через две метиленовые группы. Это говорит о том, что индукционный эффект передается не только через σ -, но и π -связи. По-видимому, в этих непредельных системах I_{π} -эффект играет некоторую роль.

Константы σ_R групп $\text{CH}=\text{CH}_2$ и X также находятся в линейной зависимости: $\sigma_R(\text{транс-CH}-\text{CH}_2)=-0,03-0,96 \sigma_R(\text{X})$.

При сравнении коэффициентов у $\sigma_I(\text{X})$ и $\sigma_R(\text{X})$ видно, что эффект сопряжения значительно лучше передается через виниленовое звено, чем индукционный эффект.

В цис-изомере группы $\text{CH}=\text{CHCF}_3$ константы σ_I и σ_R имеют меньшие значения, чем в транс-изомере. По-видимому, это связано с тем, что в цис-изомере вследствие пространственных препятствий группа $\text{CH}=\text{CHCF}_3$ частично выводится из плоскости бензольного кольца.

Группа $\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{CF}_3$ по величинам σ_m - и σ_p -констант похожа на CF_3 -группу. Ацетиленильная группа более электроноакцепторная, чем винильная, и замена атома водорода в ней на группу CF_3 приводит к более электроноакцепторному заместителю $\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, чем группа $\text{CH}=\text{CHCF}_3$. Группа транс- $\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ имеет те же значения σ -констант, что и группа $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$. Таким образом, замена атомов водорода в заместителе $\text{CH}=\text{CHCF}_3$ атомами фтора равнозначна превращению двойной связи в тройную. Заместители $\text{CF}=\text{CFCF}_3$ и $\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ по величинам σ -констант очень близки к группе CF_3 .

Групповые моменты заместителей увеличиваются в ряду $\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{CF}_3$. Они соответственно равны 2,79; 3,06; 3,38 и $4,93 D$ ^{130, 131}. Эти значения, из-за увеличения длины диполя, превышают групповые моменты CF_3 и SO_2CF_3 (2,51¹³², 4,32 D ¹⁰⁴). Дипольные моменты взаимодействия с аминогруппой в пара-положении для заместителей $\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}=\text{CFCF}_3$ и $\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{CF}_3$ равны 0,85; 0,94 и $2,71 D$ и также превышают $\mu_{\text{вз}}$ заместителей без виниловых групп (для CF_3 и SO_2CF_3 $\mu_{\text{вз}}$ 0, 49 и $1,46 D$)^{130, 131}.

Несмотря на то, что рассмотренные фторсодержащие непредельные группировки по значениям σ_m - и σ_p -констант являются электроноакцепторными группами, в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре они оказывают орто-, пара-ориентирующе влияние¹³³ подобно другим заместителям типа $\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$, где $\text{X}=\text{NO}_2$, COOH , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Так, при нитровании соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ образуются смеси нитроизомеров следующего состава¹³³:

R	ортого	мета	пара
$\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$	46,5	3,5	50,0
$\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$	26,5	7,5	66,0
$\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2\text{CF}_3$	27,0	15,0	58,0

При нитровании β -трифторметилсульфонилстирола образуется значительное количество мета-изомера. Это объясняется тем, что группа SO_2CF_3 , имеющая наибольшую величину константы σ_p , стягивает электроны из орто- и пара-положений бензольного кольца и противодействует образованию энергетически выгодного орто- или пара-хиноидного переходного комплекса.

Пентафторфенильная группировка, которую мы также рассмотрим в данном разделе, должна проявлять сильные электроноакцепторные свойства. Действительно пентафторфенол и пентафторбензойная кислота обладают значительно более кислыми свойствами (pK_a 5,5 и 3,4)¹²⁹, чем фенол и бензойная кислота (pK_a 9,98 и 4,2)³⁷.

Однако оказалось, что найденный по методу ЯМР ^{19}F электроноакцепторный индукционный эффект группы C_6F_5 невелик, а эффект сопряжения близок к нулю¹²⁹. Это объясняется тем, что в соединениях *m*- и *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$, которые использовались для определения σ -констант, пентафторфенильное ядро выведено из плоскости на значительный угол. Группа C_6Cl_5 по электронной природе очень близка к C_6F_5 .

IX. ЗАМЕСТИТЕЛИ, В КОТОРЫХ АТОМЫ ФТОРА СВЯЗАНЫ С ГЕТЕРОАТОМАМИ (EF_n)

Величины σ -констант заместителей типа EF_n приведены в табл. 10 в порядке возрастания номера группы элемента.

Все группировки типа EF_n являются сильными электроноакцепторными заместителями как по индукционному эффекту, так и по эффекту сопряжения. Индукционный эффект группы EF_n с максимальным числом атомов фтора по мере роста атомного номера увеличивается.

Группа BF_2 , несмотря на то, что атом бора менее электроотрицательный, чем атом углерода, под влиянием атомов фтора проявляет электроноакцепторный индукционный эффект². Большое значение σ_p -константы этого заместителя объясняется наличием вакантной *p*-орбитали у атома бора, на которую смещаются π -электроны ароматического кольца.

В ряду заместителей элементов IV группы CF_3 , SiF_3 , GeF_3 σ_1 -константы постепенно увеличиваются¹³⁵. У первых двух они очень близки, а при

переходе к GeF_3 величина σ_1 -константы резко возрастает. По-видимому, это связано с ростом полярности связи $\text{Ge}—\text{F}$ и увеличением вклада ионных структур типа $\text{Ar}^+\text{GeF}_2\text{F}^-$. Подтверждением большей величины отрицательных зарядов на атомах фтора в группах SiF_3 и GeF_3 , чем в группе CF_3 , является то, что сигналы в спектрах ЯМР ^{19}F для первых двух групп расположены в более сильном поле относительно бензотрифторида 135 .

ТАБЛИЦА 10

 σ -Константы заместителей $\mathcal{E}\text{F}_n$ (по данным ЯМР ^{19}F)

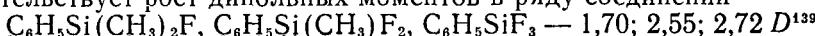
Заместитель	σ_m	σ_p	σ_I	σ_R
Группа III BF_2^{2}	0,32	0,48	0,16	0,32
Группа IV $\text{CF}_3^{47, 48}$	0,44	0,49	0,39	0,40
$\text{CCl}_3^{47, 48}$	0,30	0,31	0,29	0,02
$\text{CBr}_3^{47, 48}$	0,26	0,27	0,25	0,02
SiH_3^a	0,05	0,10	0,01	0,09
$\text{SiF}_3^{135, 2}$	0,54	0,66	0,42	0,24
SiCl_3^{135}	0,48	0,56	0,39	0,17
SiBr_3^{135}	0,48	0,57	0,39	0,18
GeF_3^{135}	0,85	0,97	0,74	0,23
GeCl_3^{135}	0,71	0,79	0,63	0,16
GeBr_3^{135}	0,66	0,73	0,59	0,14
Группа V $\text{PF}_2^{71, 85}$	0,48	0,59	0,38	0,21
$\text{PCl}_2^{71, 85}$	0,53	0,61	0,45	0,16
$\text{PF}_4^{71, 85}$	0,63	0,80	0,45	0,35
Группа VI $\text{SF}_3^{2, 71}$	0,70	0,80	0,60	0,20
$\text{SF}_5^{2, 136, 6}$	0,59	0,62	0,55	0,07
Группа VII IF_2^{137}	0,85	0,83	0,86	-0,03
ICl_2^{137}	1,10	1,11	1,08	0,03
IF_4^{137}	1,07	1,15	1,00	0,15
$\text{I}(\text{OCOCOCH}_3)_2^{137}$	0,85	0,88	0,82	0,06
$\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2^{137}$	1,28	1,34	1,22	0,12

Другие данные: ^a Рассчитаны по δF^{134} ; ^b σ_m 0,61 (Б); 0,63 (А), 0,61 (Ф); σ_p 0,68 (Б); 0,86 (А); 0,70 (Ф); σ_I 0,55 (Б); 0,56 (А), 0,53 (Ф); σ_R 0,11 (Б); 0,27 (А); 0,12 (Ф)^{2, 136}.

σ -Константы заместителей элементов IV группы, связанных с атомами хлора и брома, также увеличиваются при переходе от углерода к кремнию и германию, но имеют меньшие значения σ_1 -констант, чем у их фторных аналогов. Это объясняется тем, что связи $\mathcal{E}—\text{F}$ наиболее полярны ¹³⁵.

Величины σ_R для SiHal_3 , GeHal_3 групп значительно превышают значения σ_R для групп CHal_3 . Это увеличение эффекта сопряжения можно объяснить участием d -орбиталей кремния и германия в $(d—p)\pi$ -сопряжении. Наиболее сильно оно проявляется в арилтрифторсиланах и германах, где оттягивание электронов атомами фтора способствует росту $(d—p)\pi$ -сопряжения.

Дипольный момент фенилтрифторсилана ($2,77D^{138}$) больше, чем у фенилтрихлорсилана ($2,41D^{138}$) и бензотрифторида ($2,51D^{132}$), что согласуется с большей электроноакцепторностью группы SiF_3 . Об этом же свидетельствует рост дипольных моментов в ряду соединений



Группа $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в реакциях электрофильного замещения, например, хлорирования в присутствии FeCl_3 , является преимущественно ортопара-ориентантом, активирующим бензольное ядро. При постепенном замещении метильных групп в заместителе $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ атомами фтора увеличивается содержание в продуктах реакции мета-изомера и у группы SiF_3 оно достигает уже 72%, а реакционная способность по сравнению с группой $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ уменьшается в 1000 раз^{140, 141}.

Группа PF_2 является несколько более слабым электроноакцепторным заместителем, чем $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ ⁸⁵. Причина этого заключается в наличии у группы PF_2 противоположного по направлению взаимодействия p -электронов атомов фтора с d -орбиталями фосфора. У заместителя PCl_2 ($p-d$) π -взаимодействие атомов хлора и фосфора проявляется слабее, поэтому электроноакцепторный индукционный эффект группы PCl_2 несколько больший, чем у заместителя PF_2 .

Увеличение числа атомов фтора у фосфора приводит к росту констант σ_I и σ_R . Группа PF_4 является одним из наиболее сильных электроноакцепторных фосфорсодержащих заместителей. Большие электроноакцепторные эффекты сопряжения группы PF_2 и PF_4 объясняются взаимодействием π -электронов ароматического кольца с вакантными d -орбиталями фосфора, которые под влиянием атомов фтора становятся компактными и довольно эффективно перекрываются с p -орбиталями атомов углерода бензольного ядра⁸⁵.

Аналогичные явления наблюдаются в заместителях SF_3 и SF_5 . Однако эффект сопряжения группы SF_5 оказался меньшим, чем у SF_3 , несмотря на увеличение числа атомов фтора. У атома серы группы SF_5 две d -орбитали участвуют в образовании σ -связей, а оставшиеся три вакантные d -орбитали, более высокие по энергии, в значительной степени насыщаются электронами пяти атомов фтора, и, по-видимому, менее эффективно взаимодействуют с π -электронами бензольного кольца. У заместителей SF_3 и PF_4 только одна d -орбиталь участвует в образовании σ -связей, оставшиеся вакантные четыре d -орбитали достаточно эффективно взаимодействуют как с атомами фтора, так и с π -электронами ароматического кольца¹⁰⁷.

Из всех изученных заместителей типа EF_n только группа SF_5 является весьма устойчивой к гидролизу. При нитровании фенилсерапентафторида образуется 80% мета-нитроизомера. Групповой момент SF_5 , $3,44D$, а $\mu_{\text{вз}}$ с аминогруппой в пара-положении $0,6D$ ¹³⁶.

Как видно из табл. 10, группировки с трех- или пятивалентным иодом взаимодействуют с ароматическим ядром в основном по индукционному механизму. Очень высокие значения констант σ_I обусловлены, по-видимому, высокой полярностью связей атома иода с атомами галогенов или ацилоксигруппами. Наибольшие величины σ_I -констант имеют группы ICl_2 и $\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$, у которых вес структур I^+Cl^- и $\text{I}^+(\text{OCOCF}_3)^-$ должен быть максимальным.

Накопление атомов фтора у иода приводит к некоторому увеличению индукционного эффекта и значительному росту эффекта сопряжения. Вероятно, у заместителей с пентаковалентным атомом иода участие вакантных d -орбиталей в сопряжении с π -электронами бензольного кольца более эффективно, чем у групп IF_2 и ICl_2 ¹³⁷.

X. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ С АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время изучены только фторсодержащие заместители с атомом ртути (табл. 11)¹⁴².

Электронная природа ртутьсодержащих заместителей в основном оп-

ТАБЛИЦА 11

 σ -Константы заместителей с атомом ртути (по данным ЯМР ^{19}F)

Заместитель	σ_I			σ_R		
	CHCl_3	ДХЭ	ТГФ	CHCl_3	ДХЭ	ТГФ
HgF^{142}		0,34	0,18		-0,01	-0,01
HgCl^{143}	0,31		0,17	0,04		0,01
HgCF_3^{142}	0,27	0,16	0,06	0,05	0,03	0,01
HgCN^{143}	0,23		0,07	0,11		0,02
HgSCF_3	0,37	0,32	0,18	0,05	0,04	0,02
HgOCOCH_3^{143}	0,38		0,16	0,02		0,00
HgOCOCF_3^{142}	0,48	0,37	0,22	0,04	0,03	0,00

ределяется их индукционным эффектом. Константы σ_I этих заместителей очень сильно зависят от природы растворителя. Чем меньше полярность растворителя, тем больше величина σ_I -константы. Увеличение σ_I -констант при переходе от дихлорэтана (ДХЭ) к CHCl_3 объясняется, по-видимому, склонностью CHCl_3 образовывать водородные связи с электроноакцепторными группами, связанными с атомом ртути ¹⁴³. Последние имеют вакантные $3p$ -орбитали, поэтому такие растворители, как тетрагидрофуран (ТГФ), могут координироваться с атомами ртути, что приводит к резкому уменьшению констант σ_I . По той же причине σ_R -константы, обусловленные взаимодействием $3p$ -орбиталей ртути с π -электроноакцепторными заместителями (CN , CF_3 , SCF_3) способствует перекрыванию $3p$ -орбиталей ртути с $2p$ -электронами атома углерода бензольного кольца — ($3p$ — $2p$) π взаимодействию и проявлению электроноакцепторного эффекта сопряжения. В заместителе HgF p -электроны атома фтора смещаются на $3p$ -орбитали атома ртути и, по-видимому, дальше на бензольное кольцо, что приводит к слабому электронодонорному эффекту сопряжения этого заместителя.

XI. ИНДУКЦИОННЫЕ КОНСТАНТЫ σ^* ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для характеристики индукционного влияния заместителей пользуются константами σ^* Тафта ⁹, полученными в основном по константам диссоциации кислот алифатического ряда с помощью уравнения

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho^* \sigma^*$$

Превосходные корреляционные зависимости между pK_a кислот $\text{R}-\text{COOH}$ и $\sigma^*(R)$ достигаются при использовании двух уравнений ¹⁴⁴ — для насыщенных кислот (I) и ненасыщенных кислот с атомом углерода, связанным с группой COOH , в sp^2 гибридизации (II).

$$pK_a = -1,700 \sigma^*(R) + 4,644 \text{ (I); } pK_a = -1,795 \sigma^*(R) + 5,275 \text{ (II)}$$

Аналогичное уравнение (III) найдено и для алифатических спиртов типа RCH_2OH ¹⁴⁴:

$$pK_a = -1,316 \sigma^*(R) + 15,74 \text{ (III)}$$

В случае спиртов строения $R'R''R'''COH$, а также гидроксиламинов $R'R''R'''CNHOH$ и оксимов $R'R''C=NOH$ наблюдается аддитивность влияния заместителей^{145, 146}. Однако при постепенном замещении атомов водорода в метильной группе уксусной кислоты на атомы фтора, хлора или группы CF_3 аддитивность не наблюдается, а проявляется «эффект насыщения»^{10, 51}.

Константы σ^* могут быть также вычислены по уравнениям (IV) и (V)¹⁰: $\sigma^* = 6,23 \sigma_I$ (IV) и $\sigma^* (R) = 2,8 \sigma^* (CH_2R)$ (V).

ТАБЛИЦА 12

Индукционные константы σ^* фторсодержащих заместителей

Заместитель	σ^*	Заместитель	σ^*
CH ₃	0 ^a	OCF ₃	3,42 ^Г
F	3,10 ^{10, 28}	SCF ₃	2,74 ^{Г, д}
CH ₂ F	1,10 ^{9, а}	SOCF ₃	4,17 ^{Г, д}
CHF ₂	2,05 ^{9, б}	SO ₂ CF ₃	4,55 ^{Г, д}
CF ₃	2,60 ^{10, 28, в}	NO ₂	3,90 ¹⁰
CH ₂ CF ₃	0,92 ⁹	CH=CH ₂	0,57 ^{144, е}
CH ₂ CH ₂ CF ₃	0,32 ⁹	CF=CH ₂	1,53 ^ж
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	0,12 ⁹	CH=CF ₂	1,17 ^ж
CH(CF ₃) ₂	1,34 ⁵¹	CF=CF ₂	1,94 ^{ж, и}
C(CF ₃) ₃	1,48 ⁵¹	CCl=CCl ₂	2,26 ^ж
CH ₂ SCF ₃	0,99 ¹⁰⁸	CH=CHCF ₃	1,07 ^ж
CH ₂ SOCF ₃	1,50 ¹⁰⁸	CH=CHCCl ₃	1,19 ¹⁴⁸
CH ₂ SO ₂ CF ₃	1,64 ¹⁰⁸	C ₆ H ₅	0,60 ⁹
COCF ₃	3,70 ¹⁴⁵	C ₆ F ₅	1,10 ¹⁴⁷
N(CF ₃) ₂	3,05 ^Г		

^a 1,17¹⁴⁴; ^б 2,00¹⁴⁴; ^в 2,61¹⁴⁷; ^Г вычислено по уравнению (IV); ^д по уравнению (V) для групп SCF₃, SOCF₃, SO₂CF₃ найдено 2,77, 4,20 и 4,50; ^е 0,56¹⁴⁷, 0,65¹⁴⁴; ^ж вычислено по pK_a ненасыщенных кислот⁵⁷ с помощью уравнения (II); ^и 1,73¹⁴⁹.

В табл. 12 приведены значения констант σ^* фторсодержащих заместителей, найденные указанными способами. Для сравнения даны величины σ^* некоторых групп, не содержащих фтора.

* * *

Полученные данные о величинах σ -констант позволили вывести корреляционные уравнения, с помощью которых можно оценить электронную природу новых заместителей, σ -константы которых еще не известны. Например, по величинам σ -констант заместителей типа XCH_3 можно определить σ -константы фторсодержащих заместителей типа XCF_3 и $XCHF_2$ ^{10, 53, 54, 89}.

$$\sigma_I(XCF_3) = \sigma_I(XCH_3) + \begin{cases} 0,20 & (n = 2) \\ 0,10 & (n = 3) \\ 0,06 & (n = 4) \end{cases}$$

$$\sigma_c(XCF_3) = \begin{cases} 0,88 \sigma_R(XCH_3) + 0,19 & (n = 2) \\ 1,05 \sigma_R(XCH_3) + 0,08 & (n = 3) \end{cases}$$

$$\sigma_R(XCHF_2) = 0,71 \sigma_I(XCH_3) + 0,28$$

где X — различные элементы или группы атомов, n — число связей между бензольным кольцом и группой CF_3 или CH_3 .

В настоящее время исследована электронная природа фторсодержащих заместителей, в состав которых входят только 12 элементов периодической системы. Несмотря на это найден ряд полезных для химиков закономерностей, которые уже используются и несомненно найдут еще более широкое применение в различных областях органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы синтеза фторорганических соединений, Химия, М., 1973.
2. У. Шеллард, К. Шарпс. Органическая химия фтора, «Мир», М., 1972.
3. Л. Гамметт. Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972.
4. Н. Н. Jaffe, Chem. Rev., **53**, 191 (1953).
5. R. W. Taft, I. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2436 (1958).
6. R. W. Taft, I. C. Lewis, Там же, **81**, 5343 (1959).
7. R. W. Taft, I. C. Lewis, Tetrahedron, **5**, 210 (1959).
8. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2729, 3120 (1952); **75**, 4231 (1953).
9. Р. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, глава XIII.
10. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского университета, 1966.
11. R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, J. Am. Chem. Soc., **85**, 709, 3146 (1963).
12. D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
13. А. Врусон, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4859 (1960).
14. W. A. Sheppard, Там же, **87**, 2410 (1965).
15. A. I. Biggs, R. A. Robinson, J. Chem. Soc., **1961**, 388.
16. M. J. S. Dewar, P. J. Grisdale, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3539 (1962).
17. M. J. S. Dewar, P. J. Grisdale, Там же, **84**, 3548 (1962).
18. C. G. Swain, E. C. Lupton, Там же, **90**, 4328 (1968).
19. Л. М. Ягупольский, Л. З. Гандельман, ЖХХ, **35**, 1252 (1965); **37**, 2101 (1967).
20. Э. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Л. М. Ягупольский, Е. С. Козлова, Д. Я. Народицкая, И. И. Левков, ЖХХ, **38**, 2025 (1968).
21. Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Д. Я. Народицкая, Е. С. Козлова, Реакц. способн. орг. соед., **6**, 317 (1969).
22. R. T. C. Brownlee, R. E. J. Hutchinson, A. R. Katritzky, T. T. Tidwell, R. D. Topsom, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1757 (1968).
23. A. R. Katritzky, R. D. Topsom, Angew. Chem., **82**, 106 (1970).
24. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», Л., 1968.
25. Ю. И. Наумов, В. И. Минкин, ЖФХ, **40**, 2560 (1966).
26. L. M. Stock, H. C. Brown, Advances of Physical Organic Chemistry, Vol. 1, Academic Press, L. N. Y., 1963.
27. С. М. Шейн, Л. А. Козорез, Реакц. способн. орг. соед., **3**, 45 (1966).
28. В. А. Пальм, Усп. хим., **30**, 1069 (1961).
29. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
30. C. Laurence, B. Wojtkowiak, Ann. Chim., **5**, 163 (1970).
31. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
32. O. Paleta, Chem. listy, **64**, 31, 366 (1970).
33. D. J. G. Ives, J. H. Руог, J. Chem. Soc., **1955**, 2104.
34. J. A. Pople, M. Gordon, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4253 (1967).
35. R. W. Taft, J. Phys. Chem., **64**, 1805 (1960).
36. H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4979 (1958).
37. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», М.—Л., 1964.
38. P. B. de la Mare, J. H. Ridd, Aromatic substitution, Butterworths, L., 1959.
39. W. J. Неге, L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., **94**, 1496 (1972).
40. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, Высшая школа, М., 1971.
41. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнуянц, Усп. хим., **35**, 979 (1966).
42. B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, I. L. Knuyanets, Fluorine Chem. Rev., **3**, 45 (1969).

43. Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунианц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **15**, 5 (1970).
44. Л. М. Ягупольский, А. Я. Ильченко, М. М. Кульчицкий, ДАН СССР, **209**, 138 (1973).
45. J. D. Roberts, R. L. Webb, E. A. McElhill, J. Am. Chem. Soc., **72**, 408 (1950).
46. P. R. Wells, S. Ehrenson, R. W. Taft, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 6, Interscience, N. Y., L., 1968, 147.
47. Г. П. Сырова, Ю. Н. Шейнкер, В. Ф. Быстров, Н. В. Кондратенко, Л. М. Ягупольский, Реакц. способн. орг. соед., **6**, 380 (1969).
48. Н. В. Кондратенко, Г. И. Матюшечева, Л. М. Ягупольский, ЖОРХ, **6**, 1424 (1970).
49. W. A. Sheppard, *Tetrahedron*, **27**, 945 (1971).
50. E. T. McVee, I. Serfaty, T. Hodgins, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5711 (1971).
51. Л. М. Ягупольский, Н. В. Кондратенко, Н. И. Делягина, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунианц, ЖОРХ, **9**, 649 (1973).
52. Л. М. Ягупольский, Л. Н. Ягупольская, ДАН СССР, **134**, 1381 (1960).
53. В. Ф. Быстров, Л. М. Ягупольский, А. У. Степанянц, Ю. А. Фиалков, ДАН, **153**, 1321 (1963).
54. Л. М. Ягупольский, В. Ф. Быстров, А. У. Степанянц, Ю. А. Фиалков, ЖОХ, **34**, 3682 (1964).
55. R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6537 (1968).
56. R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, Там же, **92**, 7007 (1970).
57. A. L. Неппе, C. J. Fox, Там же, **76**, 479 (1954).
58. F. Swarts, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., **6**, 389 (1920); C., **1921**, I, 32.
59. R. O. C. Norman, G. K. Radda, J. Chem. Soc., **1961**, 3610.
60. М. Дьюар, Сверхсопряжение, «Мир», М., 1965, стр. 179.
61. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, З. М. Каневская, А. С. Гольберкова, ТЭХ, **2**, 264 (1966).
62. R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2346 (1947).
63. Д. Н. Козачук, Ю. А. Сергучев, Ю. А. Фиалков, Л. М. Ягупольский, ЖОРХ, **9**, 1918 (1973).
64. Л. М. Ягупольский, С. М. Шейн, М. И. Красносельская, С. Н. Соловьевенков, ЖОХ, **35**, 1261 (1965).
65. С. М. Шейн, Л. М. Ягупольский, М. И. Красносельская, Л. Ф. Черватюк, ЖПХ, **39**, 1673 (1966).
66. S. Andreades, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2003 (1964).
67. A. Streitwieser, D. Holtz, Там же, **89**, 692 (1967).
68. D. Holtz, Chem. Rev., **71**, 189 (1971).
69. J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer, J. Chem. Phys., **6**, 506, 513 (1938).
70. W. Adcock, M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., **89**, 379 (1967).
71. W. A. Sheppard, Trans. N. Y. Acad. Sci., Ser. II, **29**, 700 (1967).
72. M. J. S. Dewar, A. P. Marchand, Там же, **88**, 354 (1966).
73. F. W. Baker, R. C. Parish, L. M. Stock, Там же, **89**, 5677 (1967).
74. J. H. Smith, F. M. Mengel, J. Org. Chem., **34**, 77 (1969).
75. M. Charlton, J. Org. Chem., **29**, 1222 (1964).
76. C. K. Ingold, E. H. Ingold, **1928**, 2249.
77. C. K. Ingold, F. R. Shaw, Там же, **1949**, 575.
78. E. E. Smissman, J. P. Li, Z. H. Israili, J. Org. Chem., **33**, 4231 (1968).
79. F. S. Fawcett, W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4341 (1965).
80. М. И. Дронкина, Г. П. Сырова, Л. З. Гандельсман, Ю. Н. Шейнкер, Л. М. Ягупольский, ЖОРХ, **8**, 9 (1972).
81. О. Ехлег, J. Lakomý, Coll. Czech. Chem. Commun., **35**, 1371 (1970).
82. Л. М. Ягупольский, М. И. Дронкина, ЖОХ, **36**, 1343 (1966).
83. Л. З. Гандельсман, М. И. Дронкина, В. П. Назаретян, Л. М. Ягупольский, ЖОРХ, **8**, 1659 (1972).
84. R. Shriner, M. Goebel, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2470 (1932).
85. J. W. Rakshys, R. W. Taft, W. A. Sheppard, Там же, **90**, 5236 (1968).
86. R. Pollet, R. Van Poucke, A. De Cat, Bull. soc. chim. Belg., **75**, 40 (1966).
87. I. W. Serfaty, T. Hodgins, E. T. McVee, J. Org. Chem., **37**, 2651 (1972).
88. Е. В. Титов, Н. Г. Корженевская, Л. М. Капкан, Л. Н. Седова, Л. З. Гандельсман, Ю. А. Фиалков, Л. М. Ягупольский, ЖОРХ, **7**, 2552 (1971).
89. Г. П. Сырова, Л. Н. Седова, Л. З. Гандельсман, Л. А. Алексеева, Л. М. Ягупольский, ЖОРХ, **6**, 2286 (1970).
90. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1314 (1963).
91. R. Van Poucke, R. Pollet, A. De Cat, Bull. soc. chim. Belg., **75**, 573 (1966).
92. W. A. Sheppard, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **94**, 1921 (1972).
93. Л. М. Ягупольский, В. П. Назаретян, ЖОРХ, **7**, 996 (1971).
94. Л. М. Ягупольский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **15**, 64 (1970).

95. J. R. Case, R. Price, N. H. Ray, H. L. Roberts, J. Wright, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2107.
96. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, *ЖОХ*, 31, 628 (1961).
97. Л. М. Ягупольский, *ДАН*, 105, 100 (1955).
98. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, *ЖОХ*, 27, 518 (1957).
99. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, *ЖОХ*, 31, 915 (1961).
100. W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, 29, 1 (1964).
101. Л. М. Ягупольский, Л. Н. Седова, Л. А. Алексеева, *ЖОХ*, 39, 206 (1969).
102. R. H. Griffiths, W. A. Walkley, H. B. Watson, *J. Chem. Soc.*, 1934, 631.
103. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, В. В. Претдо, Л. М. Ягупольский, Л. З. Гандельсман, Л. Н. Седова, *ТЭХ*, 6, 834 (1970).
104. А. Е. Луцкий, Л. М. Ягупольский, Е. М. Обухова, *ЖОХ*, 34, 2641 (1964).
105. Л. Н. Седова, Л. З. Гандельсман, Л. А. Алексеева, Л. М. Ягупольский, *ЖОХ*, 39, 2057 (1969).
106. O. Exhle, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 31, 84 (1966).
107. W. A. Sheppard, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1919 (1972).
108. В. В. Орда, Л. М. Ягупольский, В. Ф. Быстров, А. У. Степанянц, *ЖОХ*, 35, 1628 (1965).
109. В. Г. Волошук, Л. М. Ягупольский, Г. П. Сырова, В. Ф. Быстров, *ЖОХ*, 37, 118 (1967).
110. Л. М. Ягупольский, В. Г. Волошук, *Укр. хим. ж.*, 36, 66 (1970).
111. Л. М. Ягупольский, Г. П. Сырова, В. Г. Волошук, В. Ф. Быстров, *ЖОХ*, 38, 2591 (1968).
112. Л. М. Ягупольский, М. С. Маренец, *ЖОХ*, 26, 102 (1956).
113. Л. М. Ягупольский, В. Ф. Быстров, Э. З. Утянская, *ДАН*, 135, 377 (1960).
114. Л. М. Ягупольский, М. С. Маренец, Н. В. Кондратенко, *ЖОХ*, 35, 377 (1965).
115. Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская, В. П. Назаретян, Л. М. Ягупольский, *ЖОрХ*, 4, 1511 (1968).
116. Л. М. Ягупольский, Докт. дисс., Ин-т орг. химии АН УССР, Киев, 1965.
117. В. Н. Бойко, Л. М. Ягупольский, *ЖОрХ*, 7, 777 (1970).
118. С. М. Шейн, В. Н. Бойко, К. В. Соловова, *ЖОХ*, 38, 496 (1968).
119. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, М. И. Колесник, А. Я. Пуховецкий, Л. М. Ягупольский, В. А. Коринько, *ТЭХ*, 9, 126 (1973).
120. Л. М. Ягупольский, В. А. Коринько, *Укр. хим. ж.*, 38, 1034 (1972).
121. Г. П. Сырова, В. Ф. Быстров, В. В. Орда, Л. М. Ягупольский, *ЖОХ*, 39, 1395 (1969).
122. Е. А. Поленов, Б. И. Шапиро, Л. М. Ягупольский, *ЖСХ*, 12, 163 (1971).
123. D. R. Eaton, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1310 (1963).
124. В. Ф. Кулик, Ю. П. Егоров, М. С. Маренец, Л. М. Ягупольский, *Ж. структ. химии*, 4, 541 (1963).
125. В. Ф. Кулик, Ю. П. Егоров, В. В. Орда, Л. М. Ягупольский, *Ж. прикл. спектр.*, 3, 267 (1965).
126. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Л. М. Ягупольский, В. Г. Волошук, *ЖСХ*, 10, 349 (1969).
127. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, В. А. Гранжан, С. А. Волченок, З. М. Каневская, Л. М. Ягупольский, В. Г. Волошук, *ТЭХ*, 5, 614 (1969).
128. Л. М. Ягупольский, Ю. А. Фиалков, *ЖОХ*, 31, 3591 (1961).
129. W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5419 (1970).
130. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Л. М. Ягупольский, Ю. А. Фиалков, А. Г. Пантелеимонов, *ЖФХ*, 42, 1871 (1968).
131. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, С. А. Волченок, Л. М. Ягупольский, Ю. А. Фиалков, *ТЭХ*, 3, 160 (1967).
132. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, З. М. Каневская, А. С. Гольберкова, *ТЭХ*, 2, 264 (1966).
133. Л. М. Ягупольский, Ю. А. Фиалков, А. Г. Пантелеимонов, *ЖОХ*, 36, 2127 (1966).
134. J. Lipowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1582 (1972).
135. Н. В. Кондратенко, Г. П. Сырова, В. И. Попов, Ю. Н. Шейнкер, Л. М. Ягупольский, *ЖОХ*, 41, 2056 (1971).
136. W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3072 (1962).
137. В. В. Лялин, Г. П. Сырова, В. В. Орда, Л. А. Алексеева, Л. М. Ягупольский, *ЖОрХ*, 6, 1420 (1970).
138. С. Сиггап, R. M. Witucki, P. A. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4471 (1950).

139. V. Vaisarová, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., **34**, 2142 (1969).
140. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1960**, 244.
141. B. Lepeská, V. Bažant, U. Chvalovský, J. Organometal. Chem., **23**, 41 (1970).
142. Л. М. Ягупольский, В. И. Попов, Н. В. Кондратенко, Е. А. Кополова в ЖОрХ, **10**, 277 (1974).
143. D. N. Kravtsov, B. A. Kvasov, L. S. Golovchenko, E. I. Fedin, J. Organometal. Chem., **36**, 227 (1972).
144. S. Takahashi, L. A. Cohen, H. K. Miller, E. G. Peake, J. Org. Chem., **36**, 1205 (1971).
145. И. Л. Кунянц, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 923.
146. B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, I. L. Книпуйантс, Tetrahedron, **21**, 2991 (1965).
147. G. B. Barlin, D. D. Perrin, Quart. Rev., **20**, 75 (1966).
148. J. Hine, W. C. Bailey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2075 (1959).
149. I. S. Chang, J. T. Price, A. J. Tomlinson, C. J. Willis, Canad. J. Chem., **50**, 512 (1972).

Институт органической
химии АН УССР, Киев
