

УДК 547.311.2

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
У КРАТНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
НА СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Л. А. Яновская, Г. В. Крышталь

Рассмотрен и обобщен материал по влиянию полярных заместителей у кратных связей на физико-химические свойства непредельных молекул, прежде всего в свете количественной оценки передачи влияния через кратные связи.

Библиография — 202 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.	1646
II. Общие положения	1647
III. Общая характеристика влияния полярных заместителей на свойства непредельных соединений	1649
IV. Закономерности и механизм передачи влияния полярных заместителей через кратные связи	1665

I. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии полярных заместителей у кратных углерод-углеродных связей на свойства линейных непредельных соединений является частью общей проблемы взаимного влияния атомов и атомных групп в органической молекуле и представляет значительный теоретический и практический интерес в связи с большим значением непредельных соединений в природе и технике. За последние годы интерес к изучению закономерностей и механизма влияния заместителей у кратных связей заметно возрос в связи с тем, что принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ) был распространен на непредельные соединения, и таким образом была создана основа количественной оценки влияния заместителей путем использования корреляционных уравнений типа уравнения Гамметта¹⁻³. В настоящее время уже накоплен достаточно большой материал по влиянию полярных заместителей у кратных связей на свойства непредельных молекул, проведена во многих случаях количественная оценка этого влияния и выявлены некоторые закономерности передачи влияния через кратные связи. Известные успехи достигнуты также на путях выяснения природы и механизма передачи влияния заместителей через кратные углерод-углеродные связи. И хотя отдельные аспекты проблемы затронуты в нескольких обзорах⁴⁻⁸, весь материал в целом не обобщен.

В данной работе сделана попытка обобщить полученные за последние 10—15 лет сведения по влиянию полярных заместителей в соединениях типа $X(CH=CH)_nY$ и $X(C\equiv C)_nY$, прежде всего в свете количественной оценки передачи влияния через кратные связи.

II. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Уравнение типа Гамметта, которое в настоящее время широко используется для оценки влияния полярных заместителей в различных классах органических соединений, в общей форме имеет вид

$$Q = \rho \sigma, \quad (1)$$

где Q — коррелируемое свойство молекулы; ρ — реакционная константа — мера чувствительности свойства Q к полярному эффекту заместителя; σ — константа заместителя — мера полярного эффекта заместителя относительно атома водорода.

Применимость уравнения (1) к непредельным соединениям была показана Джраффом⁸ еще в 1953 г. и убедительно продемонстрирована Чартоном⁹ на примере непредельных алифатических соединений в 1958 г.

Количественная оценка влияния полярных заместителей на свойства непредельных соединений, подчиняющихся уравнению Гамметта, может быть проведена двояко: 1) Сопоставлением величин констант ρ , полученных при корреляционном анализе одинаковых свойств Q , определенных в идентичных условиях с использованием одного и того же метода, для аналогичных серий насыщенных, этиленовых или ацетиленовых соединений. Это позволяет определить относительную эффективность передачи полярного влияния через *цикло*- и *транс*-винильные группы или этинильные звенья в сравнении с соответствующими насыщенными мостиками. 2) Вычислением так называемого трансмиссионного фактора¹⁻³. Этот фактор позволяет оценить степень ослабления влияния заместителя на свойства молекулы при введении кратной связи между заместителем и остальной частью молекулы.

В первоначальной своей форме трансмиссионный фактор представляет собой отношение реакционных констант ρ — изучаемой серии $X-M-Y$ (X — варьируемый заместитель, Y — неизменяемая часть молекулы, M — мостик, т. е. $-(CH=CH)_n-$ или $-(C\equiv C)_n-$) и ρ_0 — эталонной (стандартной, установочной) серии $X-Y$:

$$\pi' = \rho / \rho_0. \quad (2)$$

Таким образом, π' показывает, насколько ослабевает влияние заместителя при введении кратной связи между X и остальной частью молекулы Y , т. е. является мерой проводимости электронных эффектов мостиком M . Для обозначения трансмиссионного фактора в литературе встречаются помимо π' также буквы Z и τ .

Для количественной оценки влияния заместителей используется также трансмиссионный фактор, обозначаемый γ , который определяется соотношением^{1, 7}:

$$\gamma_M = \rho_M / \rho_{-C_6H_4-}, \quad (3)$$

где ρ_M — реакционная константа серии $X-M-Y$, а $\rho_{-C_6H_4-}$ — реакционная константа серии $n-C_6H_4Y$.

В этом случае оценка ослабления влияния заместителя проводится относительно *n*-фениленовой группы, электронная проводимость которой принята за единицу. Таким образом, γ — мера проводимости электронных эффектов мостиком M относительно *n*-фениленовой системы. Из уравнений (2) и (3) следует, что

$$\gamma_{-C_6H_4M-} = \pi'_M.$$

Средняя точность величин трансмиссионных факторов составляет $\pm 15\%$ (пределы точности от 1,6 до 33%)^{1, 10}.

Количественная оценка влияния полярных заместителей с помощью трансмиссионных факторов является достаточно общей и строгой. Однако этот путь связан с рядом затруднений, обусловленных прежде всего трудностью подбора подходящей эталонной серии. Для получения корректных результатов необходимо соблюдение следующих условий: 1) Эталонная и сравниваемая серии должны различаться по строению только наличием мостика в сравниваемой серии. 2) Все члены избранных серий должны обладать одинаковой или достаточно близкой конформацией. 3) Сравниваемые свойства должны иметь одинаковую природу. Например, при корреляционном анализе кинетических данных механизм реакции эталонной и сравниваемой серий должен быть одинаковым, или при корреляционном анализе данных УФ-спектров анализируемые максимумы должны отвечать одинаковым электронным переходам и т. п. 4) Коррелируемые свойства Q должны определяться одинаковыми методами в строго идентичных условиях. Эти правила должны соблюдаться также и в тех случаях, когда из-за отсутствия эталонной серии оценка полярного влияния заместителей проводится сравнением величин ρ аналогичных насыщенных и ненасыщенных серий.

Следует отметить, что нередки случаи, когда величины трансмиссионных факторов определяются соотношением ρ исследуемой серии с величинами ρ_0 неправильно подобранных эталонных серий. Например, в работе¹¹ при определении π' на одну двойную связь (π_{1F}) в качестве эталонной серии для исследованного ряда халконов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$ были выбраны ацетофеноны $\text{XC}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ вместо нужных бензофенонов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$. В¹² величина π_{1F} была найдена из отношения ρ халков $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ (исследуемая серия) и халков $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ (эталонная серия) вместо серии $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$.

Чтобы составить заключение о природе и механизме передачи влияния заместителей через кратные связи, необходимо уметь разделять при корреляционном анализе σ - и π -эффекты. Как известно, общий полярный эффект (P) заместителя при кратной связи является суммой σ - и π -эффектов:

$$P = I_\sigma + I_\pi + F + M + C,$$

где I_σ (σ — индуктивный эффект), I_π (π — индуктивный эффект) и F (эффект поля) относятся к σ -эффектам, а M (мезомерный эффект) и C (эффект прямого полярного сопряжения) — к π -эффектам.

К сожалению, задача полного разделения σ - и π -эффектов полностью не решена^{1-3, 7, 13-16}. Однако подход к этой проблеме существует и позволяет до известной степени судить о преимущественном вкладе σ - или π -эффектов в общий электронный эффект заместителя, а следовательно, и о природе и механизме влияния заместителей.

Такой подход заключается в использовании двухпараметрового уравнения Гамметта в форме, предложенной Тафтом и Льюисом¹⁷⁻¹⁹:

$$Q = \alpha\sigma_I + \beta\sigma_R; \quad (4)$$

где α и β — реакционные константы, отражающие чувствительность свойства Q к индуктивному и мезомерному эффектам соответственно. Несколько иной смысл имеет двухпараметровое уравнение, предложенное Свэном и Лаптоном²⁰, которые в согласии с Дьюаром и Грилдэйлом²¹ считают, что среди σ -эффектов главную роль играет эффект

поля F :

$$Q = fF + rR, \quad (5)$$

где F — константа эффекта поля заместителя, R — резонансная (мезомерная) константа заместителя; f и r — коэффициенты регрессии для F и R соответственно.

Доля резонансного влияния заместителя на коррелируемое свойство Q выражается при использовании уравнения (4) в форме

$$P_R = \frac{\beta \cdot 100}{\alpha + \beta}, \quad (6)$$

а при использовании уравнения (5) — в форме

$$R = \frac{r \cdot 100}{f + r}. \quad (7)$$

P_R и R в уравнениях (6) и (7) представляют собой долю (в %) резонансного (мезомерного) вклада в общий полярный эффект P заместителя X . Основное различие между уравнениями (4) и (5) заключается в используемом наборе констант.

Приблизительная оценка резонансного влияния заместителей может быть получена при корреляционном анализе с обычным однопараметровым уравнением (1) при варьировании констант заместителей до достижения наилучшей корреляции. Значения P_R составляют для $\sigma_I = 0$, $\sigma_M = 25$, $\sigma_{n^0} = 40$, $\sigma_n = 50$, $\sigma_{n^+} = 62$, $\sigma_{n^-} = 60$, $\sigma_R = 100\%$.

Число работ по корреляционному анализу свойств серий типа $X(CH=CH)_nY$ и $X(C\equiv C)_nY$ в настоящее время достаточно велико. Для некоторых типов непредельных соединений корреляционный анализ был успешно использован в применении к колебательным спектрам^{7, 10, 11, 22-48}, протонному магнитному резонансу^{7, 12, 49-56}, резонансу на ядрах ^{13}C ⁵⁶ и ^{19}F ^{57, 58}, дипольным моментам^{7, 27, 44, 45, 59-62}, ультрафиолетовым спектрам^{7, 44, 45, 60, 63}, масс-спектрам^{7, 64-66}, основности и кислотности^{7, 8, 11, 37, 67-86}, полярографическому восстановлению^{7, 44, 45, 87-94}, кинетике реакций^{7, 44, 67, 95-115} и, наконец, электронным плотностям на кислородном атоме (q_0) некоторых карбонильных соединений^{89, 116}.

III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА НПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Колебательные спектры. Положение характеристических полос поглощения в ИК-спектрах неизменного заместителя Y в соединениях типа $X(CH=CH)_nY$ и $X(C\equiv C)_nY$ зависит прежде всего от силовой константы связи $C-Y$, которая определяется распределением электронов вокруг связи. Считается, что ИК-спектры очень чувствительны к структурным изменениям в молекуле, поэтому этот метод широко используется для изучения взаимного влияния заместителей. Особенно широко в ряду непредельных соединений были изучены карбонильные соединения, поскольку валентные колебания карбонильной группы мало чувствительны к массе заместителей, присоединенных к углеродному атому карбонильной группировки.

Среди карбонильных соединений наиболее изучены кетоны. Так, исследованы ИК-спектры серий $XC_6H_4(CH=CH)_nCOCH_3$ ^{38, 41, 117, 118}, $XC_6H_4(CH=CH)_nCOC_4H_9-n$ ³⁰, $XC_6H_4(CH=CH)_nCOC_4H_9$ -трет⁴² и особенно подробно — серия халконов и их винилогов $XC_6H_4(CH=CH)_n$.

$\cdot \text{COC}_6\text{H}_4\text{X}'$ ^{10, 11, 27, 29, 33, 37, 40, 45, 60, 119, 120}, а также многочисленных гетероаналогов халконов: 1-(фурил-2')-3-фенилпропенонов^{29, 121}, 1-(тиенил-2')-3-фенилпропенонов^{24, 29}, 1-(пиррол-2')-3-фенилпропенонов²⁸, 1-(селениенил-2')-3-фенилпропенонов³⁴, 1-(хинолинил-2')-3-фенилпропенонов¹²², 1-(тиенил-2')-3-[α (или β)-нафтил]пропенонов¹²³, 1-(α (или β)-нафтил)-3-(тиенил-2')пропенонов¹²³ и др., а также ферроценовых аналогов халконов^{32, 33}. Кроме того, имеются данные по ИК-спектрам одной серии дикетонов — 2-арилидениндандионов-1,3³⁶ и единственной серии ацетиленовых кетонов типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{X}$ ⁴⁶.

ТАБЛИЦА 1

Типичные примеры влияния заместителей на ν_{CO} некоторых серий непредельных соединений (ν_{CO} , cm^{-1})

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
№	Серия	n	H	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	NO_2	Cl	OCH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	Примечание	Ссылка на литературу
1	$\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$	0	—	1745	1712				1675	CHCl_3	43, 44
		1	1730*	1690	1702				1615		
		2	—	1680	1689				1584		
		3	—	1678	1682				1640		
		4	—	—	1681				1681		
2	$\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}^{**}$	0	1702	—		1712	1687	1668	CHCl_3	43, 44	
		1	1677	—		1685	1675	1655			
		2	1675	—		1680	1675	—			
		3	1675	—	—	—	—	—			
3	$\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COCH}_3$	0	1691	—		1700	1683		CCl_4	41, 47, 118	
		1	1697	—		1702	1693		<i>S</i> - <i>цик</i>		
		1	1674	—		1681	1670		<i>S</i> - <i>транс</i>		
4	$\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COC}_6\text{H}_5$	0	1666	—		—	—	—	CCl_4	33, 130	
		0	1660	—		—	1656	1654	CHCl_3	40, 45	
		1	1672	—		—	—	—	CCl_4 , <i>S</i> - <i>цик</i>	33, 130	
		1	1653	—		—	—	—	<i>S</i> - <i>транс</i>		
		1	1665	—		1670	1666	1660	CHCl_3 , <i>S</i> - <i>цик</i>	40, 45	
		2	1660	—		1662	1659	1657			
		3	1654	—		1660	1658	1656			
5	$\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CO}_2\text{H}$	0	1741			1724			1751	CCl_4	52
		1	1733			1724			1740		
6	$\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5^{***}$	1	1730*	1724		1735			1685	CHCl_3	22
		2	—	1718		1727			1680		
		3	—	1714		1721			1710		
		4	—	1715		1717			1712		
7	$\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0	1723			1731	1717		CCl_4	35, 124	
		1	1716			1722	1714				
8	$\text{XC}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{COC}_6\text{H}_5$	0	1666			1650	1658		CCl_4	46, 130	
		1	1649			1654	1651	1645			

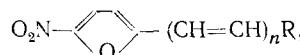
* CCl_4^{124} .

** В работе¹²⁵ для $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ приведены следующие значения $\nu_{\text{CO}}(\text{CCl}_4)$ (в скобках даны значения n): 1710 (0), 1689 (1), 1688 (2), 1685 (3), 1684 (4), 1683 (5); $\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 1704 (0), 1679 (1), 1677 (2), 1675 (3), 1674 (4), 1673 (5, 6).

*** В работе²² для $\text{X}=\text{COOC}_6\text{H}_5$ приведены следующие значения $\nu_{\text{CO}}(\text{CCl}_4)$ (в скобках даны значения n): 1730 (1), 1721 (2), 1715 (3), 1714 (4), 1713 (5, 6).

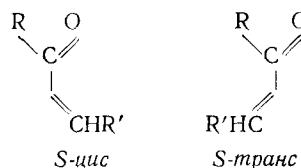
Влияние заместителей на полосу поглощения карбонильной группы (ν_{CO}) в альдегидах исследовано значительно меньше, хотя представлены чисто алифатические альдегиды типа $\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ ^{43, 44, 124} и жирно-ароматические альдегиды ряда $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ ^{25, 26, 42-44, 123, 125}. Имеется также несколько работ по влиянию заместителей на ν_{CO} в кислотах и сложных эфирах алифатического ряда $\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOR}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) и жирноароматических типа $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOR}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$)^{9, 22, 28, 35, 126}. Очень мало изучено влияние заместителей на другие группы. Здесь работы ограничены лишь рядами $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CN}$, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ и $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ ^{31, 39, 127, 128} и единственной работой, где изучено влияние заместителей на симметричные и асимметричные колебания нитрогруппы в серии ω -замещенных α -(5-нитрофурил-2)полиенов¹²⁹.

В табл. 1 дана подборка типичных примеров влияния заместителей на ν_{CO} для некоторых серий, перечисленных выше. Как следует из табл. 1, введение электроноакцепторных заместителей повышает значения ν_{CO} по сравнению с незамещенными соединениями, причем $\Delta\nu_{\text{CO}} = \nu_{\text{CO}}^{\text{X}} - \nu_{\text{CO}}^{\text{H}}$ уменьшается при увеличении числа двойных связей, и для соединения с тремя-четырьмя двойными связями $\Delta\nu_{\text{CO}}$ практически не превышает ошибки измерения $\pm 1-2 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 1, серии 1, 4, 6). Введение электронодонорных заместителей, напротив, уменьшает значения ν_{CO} , причем наблюдается также тенденция к уменьшению $\Delta\nu_{\text{CO}}$ вплоть до нуля (табл. 1, серии 1, 4, 6). Аналогичные результаты получены для нитрилов^{31, 39, 127, 128}. Для серии α -(5-нитрофурил-2)полиенов (серия 1) частота симметричных колебаний нитрогруппы мало чувствительна к природе заместителей, и удлинение цепи не сказывается на величине $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{сим}}$.



где $\text{R}=\text{CHO}, \text{COCH}_3, \text{COOH}, \text{COOR}', \text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2\text{CH}=\text{NNHCOCH}_2\text{CN}$ и др. Величина же $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{сим}}$, аналогично ν_{CO} и ν_{CN} , заметно увеличивается при замене протона на электроноакцепторные группы. Удлинение цепи в этом случае приводит также к уменьшению $\Delta\nu_{\text{NO}_2}^{\text{сим}}$ вплоть до нуля.

Интересные особенности наблюдаются в сериях, содержащих переменный заместитель X в бензольном кольце. Прежде всего, влияние природы X на ν_{CO} выражено здесь меньше, чем в алифатических сериях (см., например, серии 1 и 2, табл. 1), что объясняется заметным ослаблением влияния X при передаче через бензольное кольцо. Кроме того, отмечается сильное влияние конформации соединения на величину ν_{CO} , в частности, ν_{CO} *цис*-конформеров всегда меньше, чем ν_{CO} *транс*-конформеров (серии 3 и 4, табл. 1). Наиболее интересно то, что в сериях 3 и 4 при переходе от членов ряда с $n=0$ к членам ряда с $n=1$ в случае *цис*-конформеров наблюдается не понижение ν_{CO} , как можно было бы ожидать при увеличении цепи сопряжения, а заметное повышение, иногда достигающее 10 см^{-1} . Повышение жесткости связи $\text{C}=\text{O}$ при относительном сближении с двойной связью в *S-цис*-конформерах можно, вероятно, объяснить сильным взаимодействием этих связей^{131, 132}:



По-видимому, эта особенность может быть использована как дополнительный критерий для отнесения α, β -карбонильного соединения к *S-цикло*- или *S-транс*-форме, помимо обычных критериев (отношения интенсивностей валентных колебаний связей CO и C=C; разницы в величинах валентных колебаний связей C=O, C=C¹³³). Т. е. если при введении двойной связи между карбонильной группой и остальной частью молекулы наблюдается повышение ν_{CO} , то полученный изомер относится к *S-цикло*-ряду, если же ν_{CO} снижается, то изомер относится к *S-транс*-ряду.

Накопление двойных связей во всех случаях, кроме аминопроизводных (см. серии 1 и 8), приводит к уменьшению ν_{CO} . Для аминопроизводных сначала наблюдается уменьшение ν_{CO} , а затем возрастание. Разница в частотах между смежными членами серии убывает и стремится к нулю.

В применении к частотам функциональных групп или заместителей уравнение (1) приобретает форму

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \rho\sigma, \quad (1a)$$

или

$$\nu = \rho\sigma + \nu_0, \quad (1b)$$

где $\Delta\nu$ — разность в частотах между замещенными и незамещенными членами серии.

Был осуществлен также корреляционный анализ данных по интенсивности (A) колебательных полос, которая является функцией изменения дипольных моментов и длин колеблющихся связей. Вопрос о форме корреляции A остается неопределенным. Использовалось уравнение (1) в формах:

$$\lg(A/A_0) = \rho\sigma; \quad (1c)$$

$$\Delta A^{1/2} = \rho\sigma; \quad (1d)$$

$$\frac{A^2 - A_0^2}{A_0^2} = \rho\sigma. \quad (1e)$$

Отмечено, что применение уравнений (1c), (1d) или (1e) часто приводит к одинаковым результатам^{39, 127, 128}.

Наилучшие результаты при корреляционном анализе серий 1—8 (см. табл. 1) были получены при использовании констант σ^+ или σ_R^0 .

Недавно¹³⁴ для обработки данных по ν_{CO} карбонильных соединений ароматического и жирноароматического рядов было предложено новое корреляционное уравнение:

$$\nu_{\text{CO}} = 1583 + 38,2 [X(R') + X(R'')] \text{ (см}^{-1}), \quad (8)$$

где $X(R')$ и $X(R'')$ — константы, зависящие от природы R' и R'' в карбонильных соединениях $R'COR''$. Новые константы $X(R)$ и константы заместителей по Гамметту — Тафту связаны отношениями:

$$\delta' = 0,482 \sigma^*; \quad \delta' = X(R) - X(\text{CH}_3) \text{ и } \delta = \beta\sigma/10,$$

где $\delta = X(R) - X(\text{C}_6\text{H}_5)$, а β зависит от типа замещения в ароматическом кольце (пара- или мета-) и природы заместителя (электронодонорный или электроноакцепторный). Немного позже^{10, 135} уравнение (8) было распространено на ненасыщенные жирноароматические соединения типа $\text{RCOCR}'=\text{CR}''\text{R}'''$, причем константы $X(R)$ были заменены новыми кон-

стантами $X^+(R)$, рассчитанными на основе электрофильных констант σ^+ , при использовании которых коэффициент корреляции заметно выше, чем в случае использования σ -констант Гамметта. Новые константы $X^+(R)$ эмпирически связаны с σ^+ -константами уравнением

$$X^+(R) = 0,238 \sigma^+ + 1,077, \quad (9)$$

а при наличии в фенильном кольце более одного заместителя:

$$X^+(R) = 0,238 \sum_{n=1}^n \sigma_i^+ + 0,007n + 1,070.$$

По уравнению (9) были вычислены значения $X^+(R)$ для многих веществ и показана их применимость для 287 соединений типа $R'CH=CHCOR''$ с мета- и паразаместителями в бензольном кольце.

Следует отметить, что как уравнения в форме (1a) или (1b), так и уравнение (8) с константами $X^+(R)$ оказались неприменимыми к членам серии 4, где $n=2$ или 3 (см. табл. 1). Это отличает серию 4 от серий 1, 2 и 6, которые подчиняются уравнению Гамметта и в случае членов с $n=2-4$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР). Анализ спектров КР серии полиеновых сложных эфиров $C_2H_5O_2C(CH=CH)_nCO_2C_2H_5$ ($n=1-8$) показал, что частоты колебаний этих соединений мало изменяются по мере удлинения цепи¹³⁶. Как следует из данных табл. 2, по мере удли-

ТАБЛИЦА 2

Основные частоты (см^{-1}) в спектрах КР серии $C_2H_5O_2C(CH=CH)_nCO_2C_2H_5$
(растворитель — ацетон, возбуждающий свет — синяя линия ртути, $\nu=22\,938 \text{ см}^{-1}$)

n	ω_1	ω_2	ω_3	n	ω_1	ω_2
1	1210	1664	1733	5	—	1570
2	1135	1644	1726	6	1142	1562
3	1139	1621	1721	7	1140	1550
4	1139	1596	1717	8	1137	1540

нения цепи добавление каждого нового звена все меньше сказывается на частотах, т. е. взаимное влияние атомных групп ослабляется.

Спектры ЯМР. Химические сдвиги характеризуют электронную плотность, в том числе и π -электронную плотность, поэтому ЯМР-спектроскопия также нашла применение для изучения влияния заместителей у кратной связи в непредельных соединениях. Влияние заместителей на химические сдвиги олефиновых протонов было изучено в сериях *транс*- $CH_3CH=CHX$ и *транс*- $C_6H_5CH=CHX$ ⁴⁹⁻⁵¹, метиловых эфиров *транс*- α и β -замещенных коричных кислот^{50, 51}, *транс*- β -замещенных метилвинилкетонов и хлорангидридов акриловых кислот⁵¹, *цис*- и *транс*-коричных кислот⁵¹⁻⁵³, халколов^{12, 54}, замещенных стиролов $XC_6H_4CH=CH_2$ ⁵⁵ и 1-арилпропинов⁵⁶. В табл. 3 приведены типичные примеры влияния заместителей на химические сдвиги атомов водорода в β -положении к заместителю. Как видно из табл. 3, электроноакцепторные заместители сдвигают в сторону сильных полей сигнал протона в β -положении к заместителю, электронодонорные заместители оказывают противоположное действие.

Помимо ПМР-спектроскопии, для изучения влияния заместителей в непредельных соединениях была привлечена спектроскопия ЯМР на ядрах ^{13}C ⁵⁶. В табл. 4 приведены химические сдвиги ^{13}C в β -положении к

ТАБЛИЦА 3

Типичные примеры влияния заместителей на химические сдвиги δ
 м. д. атомов H в избранных сериях непредельных соединений
(растворитель — CCl_4 , внутренний эталон — тетраметилсилан, ТМС)



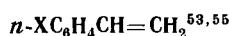
CH_3 4,96	H 5,33	C_6H_5 5,71	Cl 5,52	Br 5,88	COOCH_3 6,22	COCH_3 6,09	CN 5,91
-----------------------	-----------	--------------------------------	------------	------------	--------------------------	-------------------------	------------



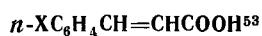
H 6,67	Cl 6,54	NO_2 7,92	CH_3 6,24	CHO 7,43	COOH 7,72	COOCH_3 7,57	CN 7,32	C_6H_5 6,99
-----------	------------	-----------------------	-----------------------	-------------	--------------	--------------------------	------------	--------------------------------



CH_3 5,76	H 5,99	C_6H_5 6,31	Cl 6,16	Br 6,48	COOCH_3 6,74	COCH_3 6,57	COCl 6,96
-----------------------	-----------	--------------------------------	------------	------------	--------------------------	-------------------------	--------------



цик- транс-	OCH ₃ 5,07	CH ₃ 5,14	H 5,23	Cl 5,28	NO ₂ 5,51
	5,61	5,70	5,75	5,81	6,05



цик- транс-	OCH ₃ 5,82	CH ₃ 5,92	H 6,00	Cl 6,03	NO ₂ 6,31
	6,35	6,47	6,54	6,56	6,74

* Приведены химические сдвиги подчеркнутых атомов водорода в β -положении к заместителю.

ТАБЛИЦА 4

Химические сдвиги ^{13}C β -углеродных атомов непредельной группы
(δ м. д., эталон — ТМС, без растворителя)⁵⁶

Серия	X						
	$n\text{-CH}_3\text{O}$	$n\text{-CH}_3$	H	$m\text{-CH}_3\text{O}$	$n\text{-Cl}$	$m\text{-Cl}$	
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$	цик-125,2	125,9	126,9	—	127,8	—	
	транс-123,6	124,6	125,7	126,1	127,1	88,2	
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	84,7	85,6	86,4	—	87,7		

ТАБЛИЦА 5

Химические сдвиги ^{19}F в $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{F-}n$
(δ м. д., относительно 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-октафторбутана,
растворитель — бензол)

X	$n\text{-OCH}_3$	H	$m\text{-Cl}$	$n\text{-Cl}$	$m\text{-CF}_3$	$m\text{-NO}_2$	$n\text{-NO}_2$
δ	1,38	0,71	-0,02	-0,17	-0,36	-0,76	-1,35

арильной группе, включающей заместитель, для серий 1-арилпропенов-1 и 1-арилпропинов-1. Введение электронодонорного заместителя сдвигает сигнал ^{13}C к сильным полям, а электроноакцепторных — к слабым.

Наконец, имеются работы^{57, 58}, где изучено влияние заместителей на химические сдвиги ядер ^{19}F в $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{F-}n$ (табл. 5). В этом случае заместители оказывают заметное влияние на положение сигнала ^{19}F , причем влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на положение сигнала противоположно.

Хорошая корреляция наблюдается при использовании уравнения (1) в форме

$$\Delta\delta = \delta - \delta_0 = \rho\sigma,$$

где $\Delta\delta$ — разница в химических сдвигах H , ^{13}C или ^{19}F между замещенными и незамещенными членами серии.

Дипольные моменты. Дипольный момент является непосредственной характеристикой электронного строения молекулы. Изменение структуры или введение заместителя сопряжено с перераспределением электронной плотности и изменением величины дипольного момента.

В случае непредельных соединений относительный вклад эффектов сопряжения выражается с помощью мезомерного момента (μ_m), определяемого как разность значений дипольных моментов соответствующих насыщенных и ненасыщенных соединений¹³⁷. С удлинением сопряженной системы значение μ_m возрастает^{138, 139} для всех заместителей, кроме галогенов, для которых мезомерный эффект мал¹⁴⁰.

Наличие на концах сопряженной системы разнотипных заместителей (электронодонорного и электроноакцепторного) вызывает смещение электронов от донорной группы к акцепторной, что приводит к появлению дополнительного дипольного момента. Векторную разность между экспериментальной и рассчитанной величинами дипольных моментов называют моментом взаимодействия ($\mu_{\text{вз}}$)¹⁴¹.

Показано на сериях замещенных бензола $\text{X}\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ и стирола $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHY}$, что величины $\mu_{\text{вз}}$ выше у этиленовых соединений, если X и Y имеют различную электронную природу, и ниже, если X и Y являются оба сильными акцепторами электронов^{142, 143}. Та же закономерность наблюдается и в ряду линейных полиеновых альдегидов^{62, 144}. Введение кратной связи между заместителями в дизамещенных соединениях, вероятно, способствует взаимному увеличению сопряжения в случае электронодонорного и электроноакцепторного заместителей и ослабляет сопряжение в случае двух электроноакцепторных заместителей за счет конкурентного взаимодействия функциональных групп с π -электронной системой кратных связей. Отмеченные выше особенности влияния заместителей на дипольные моменты непредельных соединений иллюстрируются примерами, данными в табл. 6. Следует отметить, что

ТАБЛИЦА 6

Дипольные моменты некоторых дизамещенных соединений типа $\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ (μ , D ; растворитель — бензол)⁶²

n	1		2		3		4	
	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{вз}}$	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{вз}}$	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{вз}}$	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{вз}}$
X								
CH_3	3,49	1,00	3,98	1,49	4,47	1,98	4,95	2,46
COOC_2H_5	3,15	1,85	3,19	1,77	3,40	1,98	3,55	1,78
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	6,24	2,95	7,62	4,33	8,24	4,95	8,50	5,21

для всех алифатических полиенов отмечаются высокие моменты взаимодействия ($\mu_{\text{вз}}$), причем они возрастают при удлинении цепи в системе акцептор — донор, мало изменяются в системе акцептор — акцептор и регулярно возрастают в системе метил — акцептор.

Совсем иное наблюдается в системах типа $\text{X}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COC}_6\text{H}_5$ (см. табл. 7). В этом случае значения дипольных моментов соединений с $n=1$ —3 очень близки к таковым для замещенного бензофенона, и значения $\mu_{\text{вз}}$ очень малы, за исключением аминопроизводных. Отмеченные особенности халконов и их винилогов свидетельствуют о слабом взаимо-

ТАБЛИЦА 7

Дипольные моменты некоторых членов серии
 $trans-cis-p\text{-}XC_6H_4(CH=CH)_nCOC_6H_5^{45, 61, 145}$

n	0		1		2		3	
	X	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{вз}}$	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{вз}}$	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{вз}}$
H	2,99	3,07	0,11	3,05	0,09	3,39	0,43	
NO_2	4,23	4,16	-0,02	4,49	0,01	4,30	0,42	
OCH_3	-	3,60	0,28	3,62	0,30	3,61	0,29	
Cl	2,95	2,56	-0,33	2,58	-0,31	2,59	-0,30	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	-	5,22	2,66	5,44	1,88	-	-	

действии между карбонильной группой и π -электронной системой группы $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-n$ (кроме аминопроизводных). Это можно объяснить как сильным ослаблением влияния группы X за счет фенильного кольца, так и неплоским строением таких соединений. Как показали данные рентгеноструктурного анализа и релевеского рассеяния для бензофенонов¹⁴⁶ и рентгеноструктурного анализа халконов и их винилогов^{147, 148}, поворот циклов в бензофеноне составляет $30-31^\circ$, в *n*-бромхалконе $36-37^\circ$, в винилоге с $n=2$ 51° и в винилоге с $n=3$ 3° . Кроме того, между плоскостью кольца *n*- BrC_6H_4 и плоскостью двойной связи в *n*-бромхалконе угол составляет 27° , в винилоге с $n=2$ 16° и в винилоге с $n=3$ 18° . Таким образом, соединения непланарны, следовательно, передача влияния по мезомерному механизму должна быть ослаблена, т. е. и $\mu_{\text{вз}}$ должны быть невелики, что и наблюдается на опыте. Большие значения $\mu_{\text{вз}}$ для аминопроизводных можно отнести за счет прямого полярного сопряжения между амино- и карбонильной группами, что предполагает значительно меньшее (вследствие повышения порядка связи $=\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$) отклонение от плоской конформации аминопроизводных по сравнению с другими замещенными.

Впервые применимость уравнения Гамметта в форме (1) для корреляции дипольных моментов неароматических ненасыщенных систем была показана Чартоном⁵⁹. Оптимальная корреляция достигается с константами σ_{R}^+ для электронодонорных и константами σ_{R}^- для электроноакцепторных заместителей. Помимо уравнения (1) в форме

$$\Delta\mu = \rho\sigma,$$

используется уравнение (1e) (где учитывается расстояние d^X и d^H между центром заместителя Y и переменного заместителя X(H) на концах ненасыщенной цепи), которое было предложено Экснером¹⁴⁹ на основании анализа многочисленных данных по дипольным моментам ароматических соединений:

$$\frac{\mu^X - \mu^H}{d^X - d^H} = \rho\sigma. \quad (1e)$$

Ультрафиолетовые спектры. Особенности электронного строения линейных сопряженных молекул наиболее четко проявляются в УФ-спектрах поглощения. Установлено, что введение каждой новой двойной связи вызывает сдвиг полос поглощения в сериях дизамещенных неразветвленных полиенов¹⁵⁰⁻¹⁶⁵ в сторону видимой части спектра, и величина этого сдвига уменьшается с возрастанием числа двойных связей. Зависимость длины волны основного максимума поглощения от числа двойных связей в молекуле довольно хорошо выражается полуэмпирическим уравнен-

ТАБЛИЦА 8

Основные максимумы поглощения некоторых линейных полиенов (λ , нм)
а) $X(CH=CH)_nY$

X	Y	Растворитель	n				
			1	2	3	4	5
H	H	Гексан	—	—	274,5 ¹⁵⁶	310 ¹⁵⁶	341 ¹⁵⁶
CH ₃	CH ₃	»	—	227 ¹⁶⁷	267,5 ¹⁵⁶	304 ¹⁵⁶	334 ¹⁵⁶
CH ₃	COOC ₂ H ₅	Спирт	206 ¹⁶⁰	258 ¹⁶⁰	301 ¹⁶⁰	334 ¹⁶⁰	365 ¹⁶⁰
NO ₂	COOC ₂ H ₅	»	222 ¹⁶⁰	281 ¹⁶⁰	327 ¹⁶⁰	363 ¹⁶⁰	—
(CH ₃) ₂ N	COOC ₂ H ₅	Хлороформ	283 ¹⁸²	345 ¹⁸²	400 ¹⁸²	430 ¹⁸²	—
COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	Спирт	210 ¹⁶⁰	264 ¹⁶⁰	303 ¹⁶⁰	335 ¹⁶⁰	365 ¹⁶⁰

б) $XC_6H_4(CH=CH)_nCOC_6H_5$ (в толуоле)⁴⁵

n	X					
	H	CH ₃ O	(CH ₃) ₂ N	Cl	Br	NO ₂
1	311	342	407	317	319	318
2	345	369	435	347	347	358
3	370	400	—	370	372	383

в) $XC_6H_4(CH=CH)_nCHO$ (в спирте)⁴⁴

n	X					
	H	CH ₃ O	(CH ₃) ₂ N	Cl	Br	NO ₂
0	247	277	339	258	264	263
1	288	323	389	299	302	303
2	330	353	—	329	333	333
3	361	382	—	—	—	—

нием, предложенным Кальвиным¹⁶⁶:

$$\lambda_{\text{макс}}^2 = kn.$$

Примеры см. в 125, 154, 157—159, 167—169.

Для линейных дизамещенных полиенов были отмечены также следующие особенности. Замена метильной группы в диметилполиенах на электроноакцепторной или электронодонорной заместитель вызывает батохромный сдвиг основного максимума поглощения, увеличивающийся в ряду заместителей: $C_2H_5O < COOC_2H_5 < CHO \leqslant COCH_3 < NO_2$. Замена метильной группы в метилполиеналях $CH_3(CH=CH)_nCHO$ или сложных эфирах полиеновых кислот $CH_3(CH=CH)_nCOOC_2H_5$ на электроноакцепторный заместитель вызывает небольшие батохромные или гипсохромные сдвиги. Замена метила на электронодонорную группу приводит к существенным батохромным сдвигам (см. табл. 8, а). Аналогичная картина наблюдается и в ряду $XC_6H_4(CH=CH)_nCHO$ или $XC_6H_4 \cdot (CH=CH)_nCOOC_2H_5$ ⁶³ (см. табл. 8, б).

Подобное исследование УФ-спектров халконов и их винилогов^{40, 45, 170—173}, а также гетероаналогов халконов и их винилогов^{174—181} показало, что удлинение сопряженной цепи также приводит к батохромному смещению основного максимума поглощения, причем этот сдвиг выражен особенно ярко при одновременном введении электронодонорной и электроноакцепторной групп в противоположные концы молекул. Замещение в параположении циннамоильной части молекулы независимо от приро-

ды заместителей приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения, величина которого возрастает в ряду $\text{H} < \text{Cl} = \text{Br} < \text{NO}_2 < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (см. табл. 8).

Корреляция данных УФ-спектров приводит к хорошим результатам при использовании σ^+ -констант в уравнении (1) в форме

$$\frac{1}{\lambda_{\text{H}}} - \frac{1}{\lambda_X} = \rho\sigma.$$

Масс-спектрометрия. Возможность корреляции ионизационных потенциалов с σ -константами Гамметта при использовании двухпараметрового уравнения (4) для замещенных этиленов и непредельных карбонильных соединений была обнаружена Чартоном^{7, 64}. Корреляция же между относительной интенсивностью пика общего иона и σ -константами Гамметта по простому уравнению (1) в форме

$$\lg Z/Z_0 = \rho\sigma,$$

где Z и Z_0 — соответственно относительные интенсивности пиков общего осколочного иона в замещенных и незамещенном соединении, была установлена Мак-Лафферти и Берси¹⁸³ на примере бензофенонов (общий ион — бензоильная группа) и позже распространена на халконы и их винилоги^{45, 65, 66}. Превосходная корреляция была получена с использованием σ -констант Гамметта для всей серии $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ (где $n=1-3$).

Масс-спектрометрический метод имеет ряд преимуществ в сравнении с методами, основанными на результатах измерений в растворах, когда количественный учет взаимодействий между растворителем и растворенным веществом (сольватационного и стерического) чрезвычайно затруднителен, что искажает полученные результаты. Фрагментация в масс-спектрометре проходит в газовой фазе при давлениях, гарантирующих отсутствие столкновений молекул друг с другом. Таким образом, использование масс-спектрометрического метода дает возможность определять точные количественные характеристики эффективности передачи электронных влияний различными мостиковыми системами.

Основность и кислотность. Влияние заместителей на основность и кислотность непредельных соединений изучено довольно подробно. Особенно систематическому изучению подверглись халконы и их аналоги. Исследование сравнительной основности халконов путем измерения сдвига частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенолов ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) в CCl_4 в присутствии халконов за счет образования межмолекулярной водородной связи^{11, 79} показало, что введение электронодонорных заместителей (CH_3 , CH_3O , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$) повышает основность халконов (увеличение $\Delta\nu_{\text{OH}}$), в то время как введение электроноакцепторных заместителей снижает основность халконов (уменьшение $\Delta\nu_{\text{OH}}$). Были определены также константы ассоциации (K_{acc}) фенола с халконами по изменению интенсивности полосы валентных колебаний OH -группы фенола в присутствии халконов⁸². В результате было установлено, что K_{acc} повышается с введением электронодонорных заместителей и снижается в присутствии электроноакцепторных заместителей в халконах.

Аналогичную отмеченной выше зависимость $\Delta\nu_{\text{OH}}$ от природы заместителей наблюдали также при изучении водородной связи между 2,3,4,6-тетрахлорфенолом и халконами⁸³ и между трифторуксусной кислотой и халконами⁸⁴. В последнем случае $\Delta\nu_{\text{OH}}$ особенно чувствителен к электронным эффектам заместителей. Влияние природы заместителя на основность (по значению $\Delta\nu_{\text{OH}}$ или величинам K_{acc} с фенолами) было

изучено также для фурановых, тиофеновых, селенофеновых^{79, 82-84, 184, 185} и пиррольных^{79, 184, 185} аналогов халконов. Для всех соединений обнаружены те же закономерности, что и для халконов.

Была определена основность и некоторых других серий, в частности амино-^{76, 77} и окси-⁷⁸ транс-стильбенов и толанов. В табл. 9 приведены

ТАБЛИЦА 9

Значения pK_{BH^+} некоторых аминостильбенов и толанов и pK_a некоторых оксистильбенов и толанов

Серия	X			Ссылка на литературу
	H	H ₂ N	NO ₂	
<i>n</i> -XC ₆ H ₄ CH=CHC ₆ H ₄ NH ₂ - <i>n</i> (транс-)	3,78	3,95	3,43	76
<i>n</i> -XC ₆ H ₄ C≡CC ₆ H ₄ NH ₂ - <i>n</i>	3,04	3,48	2,74	77
<i>n</i> -XC ₆ H ₄ CH=CHC ₆ H ₄ OH- <i>n</i> (транс-)	10,73	10,84	10,13	78
<i>n</i> -XC ₆ H ₄ C≡CC ₆ H ₄ OH- <i>n</i>	10,31	10,37*	9,97	78

* X=OCH₃.

значения основности (в 50%-ном спирте) для некоторых соединений. Как видно из приведенных данных, и для этой группы соединений наблюдается хотя и небольшое, но четко выраженное влияние заместителей на основность. В случае электронодонорных заместителей имеет место повышение pK_{BH^+} или pK_a , а в случае электроноакцепторных — понижение. Эффект заместителей выражен сильнее в серии стильтенов.

ТАБЛИЦА 10

Значения pK_a некоторых непредельных кислот

Серия	Растворитель	X					Ссылка на литературу
		H	CH ₃	COC ₆ H ₅	<i>n</i> -OCH ₃	<i>n</i> -O ₂ N	
XCH=CHCOOH, цик- транс- XC ₆ H ₄ C≡CCOOH	80%-ный CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	6,50	7,07	5,33	—	—	87
	» 50%-ный спирт	— 3,40	6,77 —	5,78 —	— 3,63	— 2,87	87 70

Ряд работ посвящен влиянию заместителей на кислотность непредельных карбоновых кислот типа XCH=CHCOOH, RCX=CHCOOH или XC≡CCOOH^{7, 8, 68-75, 80, 81, 85-87}. Сводка типичных примеров дана в табл. 10. Введение электронодоноров в β -положение ненасыщенной кислоты снижает кислотность, а электроноакцепторов — повышает.

Большинство изученных серий дают хорошую корреляцию с σ - и σ^+ -константами по уравнению (1) в форме

$$\lg K/K_0 = \rho \sigma.$$

Полярографическое восстановление. Полярографическое восстановление является удобным методом изучения реакционной способности непредельных соединений, содержащих полярографически активные группы. Изучено электровосстановление линейных полиеналей типа X(CH=CH)_nCHO (n=1-5) и *n*-XC₆H₄(CH=CH)_nCHO (n=0-3)^{7, 14, 93, 125, 186} и непредельных кетонов типа C₆H₅CO(CH=CH)_nC₆H₄X (n=0-3)^{45, 87, 88, 90, 91, 94}. Как для альдегидов, так и для кетонов отмечено, что накопление двойных связей облегчает восстановление, причем с

ТАБЛИЦА 11

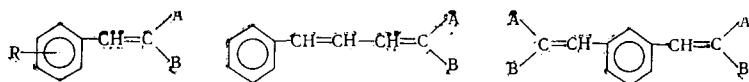
Влияние заместителей на потенциалы полуволн в избранных сериях карбонильных соединений (*мв*, относительно насыщенного каломельного электрода)

Серия	<i>n</i>	CH ₃	(CH ₃) ₂ N	CN	Ссылка на литературу
X (CH=CH) _n CHO	1	1060	*	482	44, 93, 186
	2	771	1013	518	
	3	598	791	401	
	4	472	646	220	
<i>n</i> -XC ₆ H ₄ (CH=CH) _n CHO		H	CH ₃ O	Cl	44, 93
	0	1007	1068	948	
	1	725	744	628	
<i>n</i> -XC ₆ H ₄ (CH=CH) _n COCH ₃	1	507	544	468	45, 94
	2	557	584	513	
	3	446	452	428	
		354	390	376	

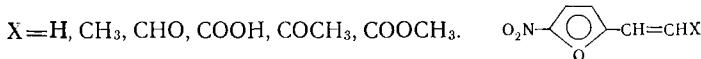
* Не восстанавливается.

удлинением цепи инкремент на одну двойную связь уменьшается. При прочих равных условиях электроноакцепторные заместители облегчают восстановление, а электродонорные — затрудняют. С накоплением двойных связей происходит нивелирование влияния заместителей (см. табл. 11).

Такие же закономерности наблюдаются для гетероатомных систем¹⁸⁷ типа:



Помимо исследования карбонильных соединений, полярографический метод был использован для изучения проводимости полярного эффекта через фурановый цикл и другие мостики, в том числе винильную группу, в серии α -нитрофурил- α' -винильных производных^{88, 92}:



В отношении интерпретации зависимости потенциалов полуволн от строения органических соединений в настоящее время нет единого мнения¹⁸⁸⁻¹⁹¹. Лагутская и Дадали¹⁹⁰ считают, что влияние электронной структуры заместителя и его положения в молекуле по-разному отражается на электронной плотности в реакционном центре и энергетических уровнях. Они полагают, что изменение свободной энергии в стадии, определяющей потенциал полярографического процесса, зависит в первую очередь от величины электронного сродства молекулы, и влияние заместителей на потенциал полуволн следует рассматривать с точки зрения изменения энергии низшей незанятой орбитали молекулы. Таким образом, корреляция потенциалов полуволн с константами Гамметта возможна только при наличии прямо пропорциональной зависимости между изменением электронной плотности в реакционном центре и положениями энергетических уровней, а это имеет место лишь для ограниченного круга заместителей. Действительно, корреляция между потенциалами полуволн и σ -константами наблюдается только в узких однотипных сериях^{44, 45}.

ТАБЛИЦА 12

Скорости некоторых реакций по функциональной группе (R) в системах X (CH=CH)_nR и X (C≡C)_nR¹

Реакция	Характеристика скорости	X				Ссылка на литературу
1. $\text{XCH}=\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\text{35}^\circ]{\text{H}^+} \text{XCH}=\text{CHCOOCH}_3$ <i>транс-изомеры</i>	$k \cdot 10^2, \text{ сек}^{-1}$	H 2,00 —	OCH_3 4,70 —	CH_3 3,87 9,07	Cl 3,40 5,13	O_2N 2,62 —
2. $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$ <i>(транс-изомеры)</i>	$\lg k (298^\circ \text{ K})$	H —2,33 —2,44 —2,60 —2,60	OCH_3 —3,02 —2,64 —2,61 —2,60	Cl —0,65 —1,27 —1,83 —	O_2N —1,88 —1,94 —2,23 —2,43	44
3. $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCOOH} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2 \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCOOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$k \cdot 10^2, \text{ л/моль \cdot сек}$	H 0,53	$n\text{-OCH}_3$ 0,56	$n\text{-NO}_2$ 0,25	67	
4. $\text{XC}\equiv\text{CCOOOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{XC}\equiv\text{CCOOH}$	$k, \text{ л/моль \cdot сек}$	H 4,68	H 0,0779	CH_3 0,568	COOC_2H_5 69,0	193
5. $\text{XCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{XCH}=\text{CHCOOH}$ <i>транс-изомеры</i>	$k, \text{ л/моль \cdot сек}$	H 0,0779	H 0,043	CH_3 0,043	COOC_2H_5 4,47	193
6. $\text{XC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{NH}_3, \text{D}]{\text{KNH}_2} \text{XC}\equiv\text{CD}$	$k_{\text{отн}}$	H 1	OCH_3 0,5	10 000	CF_3 99	
7. $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{20}^\circ]{\text{H}^+, 7,6} \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}(\text{=NOH})\text{CH}_3$	$k, \text{ миН}^{-1}$	H 0,5	$n\text{-OCH}_3$ 0,45	$n\text{-NO}_2$ 2,6	111	
8. $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH} (30^\circ)]{\text{HClO}_4} \text{XC}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ <i>n=2</i> <i>n=3</i>	$k \cdot 10^3, \text{ миН}^{-1}$	H 140 34,7	$n\text{-OCH}_3$ 255 148	$n\text{-NO}_2$ 20,7 6,15	107	
9. $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \xrightarrow[30^\circ]{\text{KOH}(\text{CH}_3\text{OH})} \text{XC}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ <i>n=2</i> <i>n=3</i>	$k_{\text{отн}}$	H 1	$n\text{-OCH}_3$ 0,55 0,59	$n\text{-NO}_2$ 5,54 3,33	198	

ТАБ

Скорости присоединения по кратным связям (влияние заместителей, некоторые примеры)

Реакция	Реагент (условия реакции)	Характери- стика скоро- сти	X			Ссылка на лите- ратуру
			H	<i>n</i> -CH ₃ O	<i>n</i> -NO ₂	
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOCH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}-\text{COCH}_3$ $\text{транс-}\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	NH_2OH (90%-ный метанол; pH 7,6; 17,5°)	k , мин^{-1}	3,60	2,55	5,40	111
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{транс-}\begin{array}{c} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	CCl_2 ($\text{Cl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, CH_3ONa , O^- , пе- тролейный эфир)	$k_{\text{отн.}}$	1	2,08	0,47	115
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$ N NH	CH_2N_2 (эфир)	k , $\text{л/моль}\cdot\text{сек}$	0,099	0,078	3,225	114

Для корреляции используются уравнение (1) в форме

$$\Delta E_{1/2} = \rho \sigma, \quad (19c)$$

или двухпараметровое уравнение Юкава — Цуно:

$$\Delta E_{1/s} = \rho (\sigma + r \Delta \sigma_R^+). \quad (9)$$

В частности, уравнение (1ж) оказалось применимым к халконам при использовании констант σ^0 и к альдегидам серии $R(CH=CH)_nCHO$ с константами σ_R^0 . Уравнение (9) дало удовлетворительные результаты для серии $C_6H_5CO(CH=CH)_nC_6H_4X$ ($n=1-3$).

Кинетика реакций. Изучение влияния заместителей на реакционную способность непредельных соединений представляет особый интерес. Для этого можно исследовать влияние заместителей на скорость реакций какой-либо функциональной группы в сериях $X(CH=CH)_nY$, где Y —функциональная группа, или скорость присоединения какого-либо аддента по двойной связи в системе $X(CH=CH)_nY$, где $Y=H$ или неизменный заместитель.

Наиболее широко была изучена кинетика этерификации непредельных кислот^{67, 95, 104, 108} и гидролиза сложных эфиров^{44, 112, 192, 193}, а также дейтерообмен в монозамещенных ацетиленах^{99, 100, 103, 194} и в метильной группе бензилиденацетонов¹⁹⁵. Имеются также данные по кинетике оксимирирования бензилиденацетонов¹¹¹, ацетилирования аминостильбенов⁹⁹, аминоалканов¹¹⁰, образования комплексов монозамещенных ацетиленов с диэтилацетамидом¹⁰⁸, а также кислотного и щелочного расщепления систем $XC_6H_4(C\equiv C)_nMR_3$ ($M=Si, Ge$)^{98, 97, 107, 197-198}. Значительно меньше изучено влияние заместителей на присоединение к кратным связям. Здесь можно отметить работы по присоединению дихлоркарбена к соединениям типа $XC_6H_4(CH=CH)_nH$ ($n=1, 2$)^{113, 115}, по присоединению HX в водном диоксане к $XC_6H_4C\equiv CCOOH$ ¹⁰⁶ и диазометана к $n-XC_6H_4C\equiv CH$ ¹¹⁴.

В табл. 12 приведены типичные примеры кинетических данных для некоторых реакций непредельных соединений по функциональным группам, а в табл. 13—по двойным или тройным связям. В зависимости от характера реакции введение донорных заместителей либо снижает скорость реакции (табл. 12, примеры 2, 4, 6, 7, 9), либо повышает ее (табл. 12, примеры 1, 3, 8) относительно незамещенного соединения. В противоположном направлении действуют электроноакцепторные заместители (табл. 12, повышение скорости—примеры 2, 4—7, 9; снижение—примеры 1, 3, 8). Как видно из данных табл. 13, электрофильные реакции замедляются электроноакцепторными заместителями, а нуклеофильные—электронодонорными.

Корреляционный анализ кинетических данных осуществляется с использованием уравнения (1) в форме

$$\lg K/K_0 = \rho\sigma.$$

IV. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ЧЕРЕЗ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

Количественная характеристика передачи влияния заместителей через кратные связи основана на корреляционном анализе (см. раздел II) и на нахождении трансмиссионных факторов. Следует отметить, что в то время как имеется большое число работ по корреляционному анализу, значения трансмиссионных факторов определены в значительно меньшем числе случаев, что объясняется главным образом трудностями с подбором подходящих эталонных серий. В табл. 14 приведены значения трансмиссионных факторов на одну ($\pi'_1 F$), две ($\pi'_2 F$), три ($\pi'_3 F$) и четыре ($\pi'_4 F$) двойных связи и на одну ($\pi'_1 F$), две ($\pi'_2 F$) и три ($\pi'_3 F$) тройных связи.

Хотя общее число изученных серий еще не слишком велико (21 серия) и некоторые типы соединений вовсе не представлены или изучены недостаточно, все же анализ данных табл. 14 позволяет судить о некоторых особенностях передачи влияния через кратные связи. Прежде всего значительный интервал изменения значений $\pi'_1 F$ (от 0,42 (серия 9) до 0,87 (серия 1)), по-видимому, свидетельствует о том, что величина π' в системах $X(CH=CH)_n Y$ зависит не только от природы мостика^{1, 199}, но и от природы неизменяемой части молекулы Y . Так, значения $\pi'_1 F$ найденные по данным корреляционного анализа ν_{CO} или ν_{CN} , составляют 0,74 (серия 2); 0,62 (серия 6, *S*-*цик* в CCl_4); 0,82 (серия 6, *S*-*транс* в CCl_4); 0,64 (серия 10); 0,61 (серия 17). Поэтому вряд ли целесообразно объединять в одну серию разнотипные соединения, как это было сделано в серии 21, куда вошли все карбонильные соединения, независимо от их природы (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их сложные эфиры, амиды).

Очень четко прослеживается зависимость величин $\pi'_1 F$ от природы коррелируемого свойства. Так, для кетонов $X_2C_6H_4(CH=CH)_n COCH_3$ величина $\pi'_1 F$ по данным корреляционного анализа ν_{CO} составляет 0,47 (*S*-*цик*-конформеры) или 0,54 (*S*-*транс*-конформеры), а по данным корреляции потенциала полуволн — 0,76. Разница в значениях $\pi'_1 F$ определяется, видимо, разной чувствительностью свойств к влиянию заместителей.

Выше уже отмечалась зависимость величин $\pi'_1 F$ от конформации молекул (см., например, серии 4, 6 и 22 в табл. 14): *S*-*транс*-конформеры

ТАБЛИЦА 14

Значения трансмиссионных факторов

Серия	Свойство	σ	π'	Примечания	Ссылка на литературу
1. $X(CH=CH)_nCHO$ <i>транс-</i>	μ	σ_R^+ или σ_R^0	0,87 (1F) 0,68 (2F) 0,56 (3F) 0,43 (4F)		44
»	$\lambda_{\text{макс}}$	σ_R^+	0,85 (1F) 0,75 (2F) 0,62 (3F)		44
»	q_0	σ_R^0	0,47 (1F) 0,22 (2F) 0,10 (3F)		44
2. $XC_6H_4(CH=CH)_nCHO$ <i>транс-</i>	ν_{CO}	σ^+	0,74 (1F) 0,58 (1F) 0,69 (1F)	в CCl_4 в $CHCl_3$ ассоциация фенола с CO	25, 26 44 199
»	$\lambda_{\text{макс}}$	σ_R^+	0,79 (1F) 0,63 (2F)		44
»	$E_{1/2}$	σ_R^0	0,86 (1F) 0,63 (2F) 0,70 (1F)	50%-ный ДМФА, рН 2 абс. ДМФА, R_4NI	44 199
3. $X'(CH=CH)_nCHO$ $X' = X, XC_6H_4$, <i>транс-</i>	ν_{CO}	σ_R^0	0,67 (1F) 0,49 (2F) 0,29 (3F) 0,13 (4F)	$CHCl_3, CCl_4$	44
4. $XC_6H_4(CH=CH)_nCOCH_3$ <i>транс-</i>	ν_{CO}	σ^+	0,47 (1F) 0,54 (1F)	$CCl_4, S\text{-цис}$ $S\text{-транс}$	41
»	$\Delta\nu_{OH...OCR_2}$	σ	0,76 (1F)		199
»	$E_{1/2}$	σ	0,76 (1F)		199
5. $XC_6H_4(CH=CH)_nCOC_4H_9$ - <i>трем</i> <i>транс-</i>	$\Delta\nu_{OH...OCR}$	σ	0,75 (1F)		199
»	$E_{1/2}$	σ	0,73 (1F)		199
6. $XC_6H_4(CH=CH)_nCOC_6H_5$	ν_{CO}	σ^+	0,62 (1F) 0,82 (1F) 0,79 (1F) 0,82 (1F)	$CCl_4, S\text{-цис}$ $S\text{-транс}$ $CHCl_3, S\text{-цис}$ $S\text{-транс}$	11 45
»	$\nu_{OH...OCR_2}$	σ^+	0,70 (1F)		199
»	$\nu_{OH...OCR_2}$	σ	0,8 (1F)		78
»	K_{acc}	σ	0,7 (1F)		81
»	μ	σ^+	0,82 (1F)		45
»	$E_{1/2}$	σ^+	0,71 (1F)		199
»	$\lambda_{\text{макс}}$	σ^+	0,72 (1F) 0,55 (2F)		45
»	Z/Z_0	σ	0,72 (1F) 0,25 (2F) 0,11 (3F)		45

ТАБЛИЦА 14 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

Серия	Свойство	σ	π'	Примечания	Ссылка на литературу
7.		ν_{CO}	σ^+ 0,72 (1F) 0,76 (1F)	сим. асим.	36 »
8. $XC_6H_4(C\equiv C)_nCOC_6H_5$	ν_{CO}	σ^+	0,58 (1F)		41
9. $XC_6H_4(CH=CH)_nCOOH$ <i>транс-</i>	pK_a	σ	0,47 (1F)		8
»	k	σ	0,44 (1F)	этерификация	71
10. $X(CH=CH)_nCOOC_2H_5$ <i>транс-</i>	ν_{CO}	σ^+ 0,64 (1F) 0,42 (2F) 0,25 (3F)			22 » »
11. $XC_6H_4(CH=CH)_nCOOC_2H_5$ <i>транс-</i> <i>цис-</i>	k	σ^+ 0,52 (1F) 0,33 (2F) 0,13 (3F) 0,43 (1F) 0,50 (1F) 0,54 (1F)	щелочной гидролиз, 66%-ный диоксан то же, 50%-ный спирт » то же, 88%-ный спирт		44 » » 71 » 200
	$E_{1/2}$	σ 0,50 (1F) 0,60 (1F)	ДМФА, R_4NI вода, pH 12		92 »
13. $XC_6H_4C\equiv CCOOH$	pK_a	σ 0,35 (1F) 0,33 (1F)	85%-ный спирт 50%-ный спирт		200 71
»	k	σ 0,33 (1F)	этерификация, $(C_6H_5)_2CN_2$		72
14. $XC_6H_4C\equiv CCOOC_2H_5$	k	σ 0,42 (1F)	щелочной гидролиз, 50—88%-ный спирт		67, 200
15. $Ar(C\equiv C)_nHg$	k	σ 0,35 (1F)	HCl в диоксане, демеркурирование		201
16. $XC_6H_4(C\equiv C)_nGe(Ce_2H_5)_3^*$	k	σ		HClO ₄ , дегермилирование	107
$n = 0$			1		
$n = 1$			0,66		
$n = 2$			1,30		
$n = 3$			0,18		
17. $XC_6H_4(CH=CH)_nCN$	ν_{CN}	σ^+ 0,61 (1F) 0,58 (1F)		CCl_4 $CHCl_3$	31, 39, 127
18. $Ar(CH=CH)_nH$	k	σ^+ 0,68 (1F)	присоединение: CCl_2		113
19. $XC_6H_4(CH=CH)_nCH=NC_6H_4Y$	pK_a	σ^+ 0,76 (1F) 0,72 (1F)	$Y=H$ $Y=n-OCH_3$		202
20. $Ar(CH=CH)_nAr'NH_2$	k	σ 0,63 (1F) 0,67 (1F)	ацилирование		98
21. $R_1(CH=CH)_nCOR_2^{**}$ <i>S-цис</i>			0,766± 0,012 (1F)		10
<i>S-транс</i>			0,855± 0,024 (1F)		

* Приведены значения $\rho_{отн.}$

** Серия 21 включает коричные альдегиды, халконы, стиролкетоны, коричные кислоты, их эфиры, диметиламиды и т. п.

заметно чувствительнее к влиянию заместителей. Это относится, по-видимому, также к геометрическим изомерам: *транс*-двойная связь лучше передает влияние заместителя, чем *цикло*- (серия 11).

В некоторых случаях на величину π'_{1F} влияет растворитель, в котором определялось коррелируемое свойство (см. разницу в найденных по данным корреляционного анализа значениях v_{CO} , определенных в CCl_4 и $CHCl_3$, серии 2 и 6, или в значениях π'_{1F} , найденных по данным корреляционного анализа потенциалов полуволны, определенных в воде или диметилформамиде, серия 12). Это связано, возможно, с различной сольватацией мостика или реакционного центра или со специфическим взаимодействием вещества с растворителем.

Значения π'_{1F} , π'_{2F} , π'_{3F} , π'_{4F} полученные при корреляционном анализе одних и тех же параметров (v_{CO} , μ , λ_{max} , $E_{1/2}$ и k) серий полиенов 1, 2, 3, 10 и 11, связаны между собой соотношением ⁴⁴:

$$\pi'_{1F} : \pi'_{2F} : \pi'_{3F} : \pi'_{4F} = \pi'_{1F} : (\pi'_{1F})^2 : (\pi'_{1F})^3 : (\pi'_{1F})^4. \quad (10)$$

Таким образом, влияние заместителей убывает в геометрической прогрессии с возрастанием числа двойных связей.

Этот вывод вполне согласуется с данными Баудена ⁷¹, который, ссылаясь, что π' является степенной функцией типа

$$\pi' = \varepsilon^n, \quad (11)$$

где ε — трансмиссионный фактор атомной группировки, входящей в состав мостика, а n — число таких атомных группировок, на основании анализа 17 реакционных серий вычислил ε для атома углерода в состоянии sp^3 ($0,48 \pm 0,04$); sp^2 ($0,67 \pm 0,02$) и sp ($0,57 \pm 0,01$) и нашел, что π'_{1F} для группы $—CH=CH—$ равно ε^2 ($C_{sp^2} = 0,45$). Если соблюдается (11), очевидно, что $\pi'_{2F} = (\pi'_{1F})^2$, $\pi'_{3F} = (\pi'_{1F})^3$ и $\pi'_{4F} = (\pi'_{1F})^4$, т. е. получается зависимость (10), найденная при корреляционном анализе экспериментально определенных свойств полиенов. Наличие закономерности (10) указывает на равноточность двойных связей в отношении передачи влияния заместителей в этих полиенах.

Интересно, что значения ρ_{opt} (см. табл. 14, серия 16) ¹⁰⁷ находятся в следующем соотношении:

$$(0,66) : (0,30) : (0,18) = (0,66) : (0,66)^3 : (0,66)^4.$$

Однако соотношение (10) не выполняется для серии 6 (см. табл. 14, данные по корреляции Z/Z_0), что, вероятно, объясняется различными отклонениями от копланарности членов этой серии ^{45, 147, 148}.

Следует отметить также, что в то время как π -электронные плотности q_0 на атоме карбонильного кислорода серии альдегидов 1 коррелируются с константами σ_R^0 и значения π'_{1F} , π'_{2F} , π'_{3F} , найденные из этих данных, подчиняются соотношению (10), π -электронные плотности на атоме кислорода кетогруппы в халконах и их винилогах (серия 6) практически не зависят от природы заместителя X ⁴⁵.

Сравнение π'_{1F} и π'_{2F} , определенных для близких серий (табл. 14, серии 6 и 8, 9 и 13, 11 и 14), при корреляционном анализе одинаковых свойств свидетельствует о том, что эффективность передачи через двойную связь несколько выше, чем через тройную.

Используя соотношение (10) при известном значении π'_{1F} для данной серии, можно заранее рассчитать свойства соединений с двумя — пятью и даже шестью двойными связями. В табл. 15 приведены примеры таких расчетов ⁴⁴. Как видно, между расчетом и экспериментом имеется хорошее соответствие.

ТАБЛИЦА 15

Рассчитанные и экспериментальные значения $\nu_{\text{макс}} \cdot 10^3$ (см⁻¹) и $E_{1/2}$, в, для некоторых серий полиенов $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$

Свойство	<i>n</i>						
	0	1	2	3	4	5	6
$\nu_{\text{макс}}$ (эксп.)	40,7	34,5	30,9	28,0	25,6	24,6	23,0
$\nu_{\text{макс}}$ (расчет)	—	34,6	30,5	25,2	23,4	21,6	20,9
$E_{1/2}$ (эксп.)	1,36	1,09	0,89	0,77	0,70	0,60	
$E_{1/2}$ (расчет)	—	1,15	0,98	0,83	0,69	0,59	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$							
$\nu_{\text{макс}}$ (эксп.)	—	35,4	27,7	23,7	21,8	20,4	19,2
$\nu_{\text{макс}}$ (расчет)	—	—	30,3	25,4	21,6	18,6	15,8
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$							
$\nu_{\text{макс}}$ (эксп.)	—	31,1	28,4	26,2	24,9	23,6	22,7
$\nu_{\text{макс}}$ (расчет)	—	—	26,3	24,0	22,2	21,0	20,0

ТАБЛИЦА 16

Механизм передачи влияния через кратные связи (величины P_R , % для некоторых серий)?

Серия	Свойство	P_R , %	Примечания
1. $\text{XCH}=\text{CH}_2$	μ	42	
	I	66—69	
	ν	78	частота в ПМР-спектре
	δ	53	
	k	37	присоединение Cl_2 в CH_3COOH
	»	21	присоединение Br_2 в CH_3COOH
2. $\text{XCH}=\text{CHBr}$	μ	42	
	δ	64	
3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHX}$		44	
4. $\text{XCH}=\text{CHCOOH}$ <i>транс</i> -	pK_a	48	в воде
	»	56	в 80%-ном метилцеллосольве
	»	75	в 50%-ном спирте
	k	42—50	этерификация $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$ в спирте
	»	51	то же в <i>трем</i> -бутаноле или этилацетате
5. $\text{XCH}=\text{CHCOOH}$ <i>цис</i> -	pK_a	39	в воде
	»	71	в 50%-ном спирте
	k	55	этерификация $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$ в этилацетате
6. $\text{CH}_3\text{C}(\text{X})=\text{CHCOOH}$ <i>цис</i> - <i>транс</i> -	pK_a	55	в воде
	»	45	»
7. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{X})=\text{CHCOOH}$ <i>цис</i> - <i>транс</i> -	pK_a	49	50%-ный спирт
	»	59	То же
8. $\text{XCH}=\text{CHCOOCH}_3$	δ	50	присоединение к 9,10-диметилантрацену в диоксане
	k	95	
9. $\text{XCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	k	63	щелочной гидролиз в воде
	»	52	то же в 70%-ном диоксане

Что касается механизма передачи влияния, то из анализа данных табл. 14 видно, что наилучшая корреляция достигается в большинстве случаев при использовании констант σ^+ , σ_R^+ и σ_R^0 , т. е. наибольшее значение при передаче влияния через кратные связи имеет мезомерный механизм. Подробный анализ двухпараметровых уравнений для алифатических соединений с одной двойной связью дан Чартоном⁷. В табл. 16 приведены данные по вкладам мезомерного эффекта (P_R) в общий электронный эффект заместителя для ряда типичных серий. Как видно из этих данных, в большинстве случаев этот вклад значителен. Обращает внимание то, что на величину P_R может оказывать влияние растворитель, в котором проводятся определения коррелируемых свойств (табл. 16, серии 4, 5, 11).

Двухпараметровое уравнение (4) и близкое к нему двухпараметровое уравнение, включающее перекрестный член

$$Q = Q_0 + \alpha\sigma_I + \beta\sigma_R^+ + \gamma\sigma_I\sigma_R^+, \quad (12)$$

были использованы для оценки вкладов индуктивного и мезомерного эффектов для серий 1, 3 и 6 (см. табл. 14)^{44, 45}. Оказалось, что в случае серии 1 полиеналей $X(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ наибольший вклад вносит индуктивный эффект ($n=1$, $\rho_I \gg \rho_R^+$), однако для остальных рядов ($n=2-4$) наибольшее значение, как и следовало ожидать, приобретает мезомерный эффект вследствие быстрого затухания индуктивного влияния. Аналогичные данные были получены также для серии 3. Необходимо отметить, что во всех примерах при использовании уравнения (12) были получены очень большие величины перекрестных членов; это указывает на то, что изменения в передаче индуктивных и мезомерных эффектов, по-видимому, не так независимы, как это часто считается^{20, 21}.

Приложение двухпараметрового уравнения (12) к серии халконов и их винилогов (табл. 14, серия 6) показало, что в рядах с $n=1-3$ пре-валирующее влияние оказывает индуктивный эффект ($\rho_I > \rho_R^+$); это согласуется с тем, что данные соединения не являются плоскими.

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
- В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
- P. R. Wells, Linear Free Energy Relationship, Acad. Press, London, 1968.
- Л. А. Яновская, Успехи химии, 36, 965 (1967).
- Е. М. Попов, Г. А. Коган, Там же, 37, 256 (1968).
- П. П. Шорыгин, Там же, 40, 694 (1971).
- M. Charton, Progress in Physical Organic Chemistry, v. 10, Intersci., N. Y., 1973, p. 81.
- H. H. Jaffe, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
- M. Charton, H. Meisslich, J. Am. Chem. Soc., 80, 5940 (1958).
- A. Perjessy, Tetrahedron, 29, 3207 (1973).
- L. Silver, D. W. Boykin, J. Org. Chem., 35, 759 (1970).
- Н. С. Пивненко, Л. М. Грин, Р. И. Погонко, В. Ф. Лаврушин, Теор. эксп. химия, 8, 78 (1972).
- A. R. Katritzky, R. D. Topsom, J. Chem. Educ., 48, 427 (1971).
- L. M. Stock, J. Chem. Educ., 49, 400 (1972).
- Дж. Шортер. Успехи химии, 40, 2081 (1971).
- S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, Progress in Physical Organic Chemistry, v. 10, Intersci., N. Y., 1973, p. 1.
- R. W. Taft, I. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 80, 2436 (1958).
- R. W. Taft, I. C. Lewis, Tetrahedron, 8, 1689 (1959).
- R. W. Taft, J. Phys. Chem., 64, 1805 (1960).
- C. G. Swain, E. C. Lupton, J. Am. Chem. Soc., 90, 4328 (1968).

21. *M. J. C. Dewar, P. J. Grisdale*, Там же, 84, 3548 (1962).
22. *Г. А. Коган, Л. Я. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров*, Теор. эксп. химия, 1965, 411.
23. *И. Н. Юхновски*, ДАН СССР, 168, 1117 (1966).
24. *С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин*, Химия гетероциклическ. соед., 1967, 452.
25. *I. Yuchnovski*, Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 20, 33 (1967).
26. *I. Yuchnovski*, Там же, 20, 97 (1967).
27. *С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин*, Ж. общ. химии, 38, 524 (1968).
28. *С. В. Цукерман, В. П. Иззеков, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин*, Химия гетероциклическ. соед., 1968, 1011.
29. *С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин*, Ж. общ. химии, 38, 2411 (1968).
30. *J. R. Dimmock, P. L. Carter, P. D. Ralph*, J. Chem. Soc., 1968B, 698.
31. *I. Yuchnovski, N. Christov*, Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 22, 1401 (1969).
32. *A. Perjessy*, Chem. Zvesti, 23, 441 (1969).
33. *A. Perjessy*, Там же, 23, 905 (1969).
34. *С. В. Цукерман, В. Д. Орлов, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин*, Химия гетероциклическ. соед., 1969, 623.
35. *И. Н. Юхновски*, ДАН СССР, 186, 878 (1969).
36. *J. Kaneti, I. Yuchnovski*, Tetrahedron, 26, 4397 (1970).
37. *С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суров, Н. С. Пивненко, В. Ф. Лаврушин*, Ж. общ. химии, 40, 1337 (1970).
38. *R. W. Woodward, D. W. Boykin*, Chem. Commun., 1970, 628.
39. *И. Юхновски, Д. Думанов, Л. Минчева*, Изв. Българ. АН, Отдел. хим. наук, 4, 39 (1971).
40. *Л. А. Яновская, Б. Умирзаков, И. П. Яковлев, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2447.
41. *W. F. Weincoff, D. W. Boykin*, J. Org. Chem., 37, 672 (1972).
42. *В. И. Савин, Ю. П. Китаев*, Ж. орган. химии, 9, 1101 (1973).
43. *Г. В. Крышталь, Л. А. Яновская, И. П. Яковлев, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 172.
44. *L. A. Yanovskaya, G. V. Kryshtal, I. P. Yakovlev, V. F. Kucherov, B. Ya. Simkin, V. A. Bren, V. I. Minkin, O. A. Osipov, I. A. Tokmakova*, Tetrahedron, 29, 2053 (1973).
45. *L. A. Yanovskaya, B. Umirzakov, V. F. Kucherov, I. P. Yakovlev, B. M. Zolotarev, O. S. Chizhov, L. G. Vorontsova, I. N. Fundyler, M. G. Grunfest, Yu. V. Kolodyazhny, O. A. Osipov*, 29, 4321 (1973).
46. *W. F. Weincoff, D. W. Boykin*, J. Org. Chem., 38, 2544 (1973).
47. *A. Perjessy, D. W. Boykin, L. Fisera, A. Krutostikova, J. Kovac*, Там же, 38, 1807 (1973).
48. *C. N. Banwell, N. Sheppard*, Mol. Phys., 3, 351 (1960).
49. *H. Kasiwagi, J. Niwa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 405 (1963).
50. *H. Kasiwagi, N. Nakagawa, J. Niwa*, Там же, 36, 410 (1963).
51. *J. Niwa, H. Kasiwagi*, Там же, 36, 1414 (1963).
52. *A. R. Katritzky, F. J. Swinbourne*, J. Chem. Soc., 1965, 6707.
53. *T. A. Wittstruck, E. Trachtenberg*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3803 (1967).
54. *Л. М. Грин, Н. С. Пивненко, Л. М. Куценко, В. Ф. Лаврушин*, Ж. орг. химии, 6, 1904 (1970).
55. *T. Fueno, O. Kajimoto, K. Igawa, M. Masaga*, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1418 (1973).
56. *K. Igawa, T. Okuyama, T. Fueno*, Там же, 46, 2881 (1973).
57. *N. D. Qjha*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5769 (1969).
58. *R. G. Pews*, Chem. Commun., 1971, 458.
59. *M. Charlton*, J. Org. Chem., 30, 552 (1965).
60. *В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко*, Ж. общ. химии, 40, 1343 (1970).
61. *И. Г. Грунфест, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Л. А. Яновская, Б. Умирзаков, В. Ф. Кучеров, Л. Г. Воронцова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2662.
62. *Г. В. Крышталь, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, В. А. Бренъ, В. И. Минкин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2362.
63. *Г. В. Крышталь, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров*, Там же, 1973, 441.
64. *M. M. Charlton*, Canad. J. Chem., 48, 1748 (1970).
65. *B. M. Zolotarev, L. A. Yanovskaya, B. Umirzakov, O. S. Chizhov, V. F. Kucherov*, Org. Mass Spectrometry, 5, 1043 (1971).
66. *B. M. Zolotarev, L. A. Yanovskaya, B. Umirzakov, O. S. Chizhov, V. F. Kucherov*, Adv. in Mass Spectrometry, 5, 670 (1971).
67. *M. S. Newman, S. H. Merrill*, J. Am. Chem. Soc., 77, 5552 (1955).
68. *J. D. Roberts, R. A. Carboni*, Там же, 77, 5554 (1955).
69. *I. Benghiat, E. I. Becker*, J. Org. Chem., 23, 885 (1958).
70. *H. van Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster*, Rec. trav. chim., 78, 815 (1959).

71. K. Bowden, Canad. J. Chem., 41, 2781 (1963).
72. H. Hogeveen, Rec. trav. chim., 83, 836 (1964).
73. K. Bowden, Canad. J. Chem., 43, 3354 (1965).
74. M. Charton, J. Org. Chem., 30, 974 (1965).
75. H. Veschambre, A. Kergomard, Bull. Soc. chim. France, 1966, 336.
76. H. Veschambre, G. Dauphin, A. Kergomard, Там же, 1967, 134.
77. H. Veschambre, G. Dauphin, A. Kergomard, Там же, 1967, 2846.
78. С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин, Ж. общ. химии, 37, 364 (1967).
79. C. Sandris, Tetrahedron, 24, 3523 (1968).
80. K. Bowden, D. C. Parkin, Chem. Comptitp, 1968, 75.
81. С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин, Ж. общ. химии, 40, 874 (1970).
82. С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суров, Н. С. Пивненко, В. Ф. Лаврушин, Там же, 40, 1337 (1970).
83. Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суров, Н. С. Пивненко, С. В. Цукерман, В. Ф. Лаврушин, Там же, 41, 895 (1971).
84. K. Bowden, M. P. Henry, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 201.
85. K. Bowden, M. P. Henry, Там же, 1972, 206.
86. K. Bowden, M. P. Henry, Там же, 1972, 209.
87. В. Ф. Лаврушин, В. Д. Безуглый, Г. Г. Белорус, Ж. общ. химии, 33, 1711 (1963).
88. J. Stradins, S. Hiller, Tetrahedron, 20, Supp. 1, 409 (1964).
89. I. Leska, Collect., 36, 44 (1971).
90. Л. А. Яновская, Б. Умирзаков, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 823.
91. M. L. Ash, F. L. O'Brien, D. N. Boykin, J. Org. Chem., 37, 106 (1972).
92. Я. П. Стадынь, И. Я. Кревис, Г. О. Рейхман, С. А. Гиллер, Химия гетероциклических соединений, 1972, 1309.
93. Г. В. Крышталь, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 109.
94. В. А. Домбровский, А. Х. Хусид, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Там же, 1973, 782.
95. J. Hine, W. C. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 81, 2075 (1959).
96. C. Eaborn, K. C. Pande, J. Chem. Soc., 1961, 297.
97. C. Eaborn, K. C. Pande, Там же, 1961, 5082.
98. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1737.
99. A. I. Shatenstein, Tetrahedron, 18, 95 (1962).
100. R. E. Dassy, Y. Okuzumi, A. Chen, J. Am. Chem. Soc., 84, 2899 (1962).
101. K. Bowden, Canad. J. Chem., 43, 3354 (1965).
102. K. Bowden, Там же, 44, 661 (1966).
103. C. Eaborn, G. A. Skinner, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., 1966B, 989.
104. D. Seyferth, J. V. Mui, R. Damrner, J. Am. Chem. Soc., 90, 6182 (1968).
105. I. H. Sadler, J. Chem. Soc., 1969B, 1024.
106. K. Bowden, M. J. Price, Там же, 1970B, 1466.
107. C. Eaborn, P. Eastmond, D. R. M. Walton, Там же, 1970B, 752.
108. R. Queignac, B. Wojtkowiak, Bull. Soc. chim. France, 1970, 860.
109. И. А. Дьяконов, Р. Р. Костиков, В. С. Аксенов, Реакц. способность органических соединений, 7, 557 (1970).
110. В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Л. М. Кузенко, Ж. орг. химии, 7, 1459 (1971).
111. J. Suwinski, C. Troszkiewicz, Roc. Chem., 46, 1077 (1972).
112. Г. В. Крышталь, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2364.
113. Р. Р. Костиков, А. П. Молчанов, К. А. Оглоблин, Ж. орг. химии, 9, 2451 (1973).
114. R. Stephan, L. Vo-Quanc, Y. Vo-Quanc, P. Cadot, Tetrahedron letters, 1973, 245.
115. Р. Р. Костиков, В. С. Аксенов, И. А. Дьяконов, Ж. орг. химии, 10, 2099 (1974).
116. Л. А. Яновская, Г. В. Крышталь, В. Ф. Кучеров, Б. Я. Симкин, В. И. Минкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 941.
117. R. N. Jones, W. F. Forbes, W. A. Mueller, Canad. J. Chem., 35, 504 (1957).
118. Р. Krueger, Там же, 51, 1363 (1973).
119. C. N. R. Rao, R. Venkataraghvan, Там же, 39, 1757 (1961).
120. Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин, Вестник Харьковского ун-та, № 46, сер. хим., вып. 1, 85 (1970).
121. С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, В. Ф. Лаврушин, Ю. С. Розум, Ж. общ. химии, 34, 2309 (1964).
122. С. В. Цукерман, Чан Куок Шон, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 489 (1966).
123. В. И. Савин, С. А. Флегонтов, Ю. П. Китаев, Химия гетероциклических соединений, 1970, 1188.
124. И. Н. Юхновски, Теор. эксп. химия, 3, 123 (1967).
125. W. Krauss, F. Sheidel, D. J. Wagner-Bartak, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71, 452 (1967).
126. K. Bowden, M. J. Price, G. R. Taylor, J. Chem. Soc., 1970B, 1022.
127. И. Юхновски, Ц. Попов, Изв. Българ. АН, отдел. хим. наук, 2, 733 (1969).

128. И. Юхновски, Ч. Велев, Там же, 4, 333 (1971).
129. Я. А. Эйдус, К. К. Вентер, И. В. Зуйка, Химия гетероциклическ., 1967, 402.
130. N. Fusion, M. L. Josien, E. M. Shelton, J. Am. Chem. Soc., 76, 2526 (1954).
131. K. Naack, R. N. Jones, Canad. J. Chem., 39, 2201 (1961).
132. E. B. Соболев, В. П. Александри, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1336.
133. В. И. Савин, Ю. Н. Китаев, И. И. Сайдашев, Там же, 1972, 851.
134. W. A. Seth-Paul, A. Van Duyse, Spectrochim. Acta, 28A, 211 (1972).
135. A. Perjessy, Tetrahedron, 29, 3189 (1973).
136. Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин, Оптика и спектроскоп., 18, 206 (1965).
137. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», М., 1968.
138. K. B. Everard, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1951, 2818.
139. A. J. Boulton, G. M. Glover, M. H. Hutchinson, A. R. Katritzky, D. I. Short, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1966B, 822.
140. Б. М. Михайлов, Успехи химии, 40, 2121 (1966).
141. K. B. Everard, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1951, 2821.
142. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, А. М. Ягупольский, Ю. А. Фиалков, А. Г. Пантелеимонов, Ж. физ. химии, 42, 1871 (1968).
143. А. Е. Луцкий, Л. Я. Мелекес, Е. М. Обухова, А. И. Тимченко, Там же, 37, 1076 (1963).
144. N. H. Hutchinson, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1958, 4382.
145. H. Januszewski, L. Stefaniak, T. Urbanski, M. Witiwski, Roc. chem., 44, 236 (1970).
146. M. Grimaud, M. Loudet, R. Royer, G. Pfister-Gullouzo, Bull. Soc. chim. France, 1974, 1161.
147. Л. Г. Воронцова, Г. С. Казарян, Ж. структур. химии, 14, 1089 (1973).
148. Л. Г. Воронцова, А. И. Исакова, Там же, 15, 99 (1974).
149. O. Exner, Collect., 25, 642 (1969).
150. W. Haussner, R. Kuhn, A. Smakula, M. Hoffer, Z. phys. Chem., 29B, 371 (1935).
151. K. W. Haussner, R. Kuhn, A. Smakula, A. Deutsch., Там же, 29B, 378 (1935).
152. K. W. Haussner, R. Kuhn, A. Smakula, Там же, 29B, 384 (1935).
153. K. W. Haussner, R. Kuhn, C. Seitz, Там же, 29B, 391 (1935).
154. E. R. Blout, M. Fields, J. Am. Chem. Soc., 70, 189 (1948).
155. C. D. Marshall, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1957, 537.
156. P. Nayler, M. C. Whiting, Там же, 1955, 3037.
157. F. Bohlmann, H. J. Manhardt, Ber., 89, 1307 (1956).
158. K. Schlogl, H. Egger, Liebigs Ann. Chem., 676, 88 (1964).
159. S. S. Malhotra, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 3812.
160. Г. А. Коган, Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров, Теор. эксп. химия, 1965, 414.
161. W. König, W. Schramek, G. Rösch, Ber., 61, 2074 (1928).
162. К. К. Вентер, С. А. Гиллер, В. Ф. Кучеров, В. В. Цируле, А. М. Карклиня, ДАН СССР, 140, 1073 (1961).
163. G. Adembri, P. Sarti-Fantoni, E. Belgodere, Tetrahedron, 22, 3149 (1966).
164. J. W. van Reijendam, G. I. Heeres, M. I. Janssen, Там же, 26, 1291 (1970).
165. G. Takeuchi, S. Akiyama, M. Nakagama, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3183 (1972).
166. G. N. Lewis, M. Calvin, Chem. Rev., 25, 273 (1939).
167. K. Hirayama, J. Am. Chem. Soc., 77, 373 (1955).
168. D. Marshall, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1956, 4082.
169. G. Adembri, P. Sarti-Fantoni, F. de Sio, P. F. Franchini, Tetrahedron, 23, 4697 (1967).
170. H. Szmant, J. Dasso, J. Am. Chem. Soc., 74, 4397 (1952).
171. В. П. Дзюба, В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачева, Ж. общ. химии, 36, 336 (1966).
172. Л. А. Синявская, В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачева, Там же, 35, 1929 (1965).
173. А. Н. Никитина, Г. М. Федюнина, Б. Умурзаков, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Оптика и спектроскоп., 34, 289 (1973).
174. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, Ж. общ. химии, 32, 2551 (1962).
175. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, Там же, 32, 2677 (1962).
176. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, Там же, 32, 3971 (1962).
177. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, Там же, 33, 878 (1963).
178. С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин, Там же, 33, 1255 (1963).
179. С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, В. Ф. Лаврушин, Там же, 33, 2563 (1963).
180. С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, В. Ф. Лаврушин, Там же, 33, 3528 (1964).
181. А. И. Артеменко, С. В. Цукерман, В. Ф. Лаврушин, Там же, 34, 487 (1964).
182. Ya. Simkin, V. I. Minkin, O. A. Osipov, I. A. Tumakova, L. A. Yanovskaya, G. V. Kryshat, V. F. Kucherov, J. Mol. Structure, 22, 193 (1974).
183. M. M. Bursey, F. M. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 89, 1 (1967).
184. С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. Ф. Лаврушин, Химия гетероциклическ., 1969, 989.
185. С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин, Ю. К. Юрьев, Там же, 1966, 868.

186. С. Г. Майрановский, Н. В. Кондратова, Г. В. Крышталь, Л. А. Яновская, Электрохимия, 4, 1127 (1968).
187. H. L. Holmes, D. J. Currie, Canad. J. Chem., 47, 4076 (1969).
188. З. Грабовский, Ж. физ. химии, 33, 728 (1959).
189. Л. И. Лагутская, В. А. Дадали, Реакционная способность органич. соединений, 5, 722 (1968).
190. Л. И. Лагутская, В. А. Дадали, Теор. эксп. химия, 8, 97 (1972).
191. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
192. K. Bowden, M. P. Henry, J. Chem. Soc., 1971B, 156.
193. E. A. Halonen, Acta Chem. Scand., 9, 1492 (1955).
194. W. Drenth, A. Loewenstein, Rec. trav. chim., 81, 635 (1962).
195. З. Н. Парнес, В. И. Зданович, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, 132, 1322 (1960).
196. R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Organometal. Chem., 1, 420 (1964).
197. R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, J. Chem. Soc., 1964, 4804.
198. C. Eaborn, A. Eastmond, D. R. M. Walton, Там же, 1971B, 127.
199. J. P. Seguin, D. Beaupere, P. Bauver, R. Uzan, Bull. Soc. chim. France, 1974, 167.
200. J. J. Bloomfield, R. Fuchs, J. Org. Chem., 26, 2991 (1961).
201. R. E. Dassy, Jin-Young Kim, J. Am. Chem. Soc., 83, 1167 (1961).
202. В. А. Бренъ, К. А. Цхададзе, Л. А. Яновская, В. И. Минкин, Реакционная способность органич. соединений, 8, 697 (1971).

Ин-т органической химии
АН СССР им. И. Д. Зелинского,
Москва