

УДК: 544.636:544.127:547.26'118

© 1991 г.

СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ: ПРОБЛЕМА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ И ПРОЯВЛЕНИЯ В РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Галкин В. И., Саяхов Р. Д., Черкасов Р. А.

Систематизированы литературные данные по методам количественной оценки стерического эффекта и его проявлениям в реакционной способности различных элементоорганических соединений. Рассмотрены также собственные результаты авторов по применению для этих целей модели фронтального стерического эффекта и расчетной шкалы стерических констант R_s , высокая эффективность которых продемонстрирована более чем на 100 реакционных сериях с участием органических и элементоорганических соединений.

Библиография — 202 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1617
II. Количественные методы оценки стерического эффекта	1618
III. Стерические эффекты в химии элементоорганических соединений	1627
IV. Модель фронтального стерического эффекта и ее применение в анализе реакционной способности органических и элементоорганических соединений	1634

I. ВВЕДЕНИЕ

Представления о влиянии пространственного строения молекул на их реакционную способность охватывают в настоящее время большой круг самых разнообразных по своей природе явлений. При этом суммарное взаимодействие заместителей с реакционным центром принято подразделять на индукционную, резонансную и стерическую составляющие.

При попытках количественной оценки стерической составляющей исследователи часто сталкиваются с проблемой выбора параметров, отражающих стерическое влияние заместителей. Наличие большого количества разнообразных стерических шкал осложняет такой выбор. Оценка же пространственных эффектов в химии элементоорганических соединений (ЭОС) до последнего времени оставалась проблематичной еще и вследствие неопределенностей общетеоретического характера: подвергался сомнению сам факт влияния стерического эффекта на реакционную способность ЭОС.

Данный обзор посвящен обсуждению работ, затрагивающих оба аспекта упомянутой проблемы. При этом наряду с анализом и сопоставлением существующих методов учета стерических эффектов будут отмечены попытки использования этих методов при анализе реакционной способ-

ности ЭОС. В тех случаях, когда материал данного обзора частично перекрывается с уже опубликованными работами обзорного характера, даются соответствующие ссылки.

II. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

1. Общие представления о стерическом эффекте

а) История развития

Считается (см. обзор [1] и литературу в нем), что впервые понятие стерического эффекта было введено в середине XIX в. Керманном, который объяснил химическую инертность замещенных хинонов стерическим эффектом орто-заместителей. До 30-х годов XX в. понятие стерического эффекта широко привлекалось для объяснения химических явлений Гофманом, Меншуткиным, Холлеманом, Конантом и другими авторами. Однако позднее развитие теории стерического эффекта пришло в упадок, что было вызвано преимущественным акцентированием внимания исследователей на индуктивном влиянии заместителей.

Последующее возрождение и расцвет теории стерического эффекта были связаны, в основном, с точными количественными исследованиями, проводимыми Ингольдом, Брауном и Тафтом (см. обзор [2] и литературу в нем).

Сейчас под стерическим эффектом понимается стерическое препятствие или содействие ходу реакции, оказываемое заместителем, в результате изменения валентных углов и координационного числа реакционного центра в ходе реакции или активации [3]. Широко используется понятие экранирования реакционного центра заместителем [4]. При этом возможность пространственного сближения молекул рассматривается как важнейший фактор, определяющий энергию активации [5, 6]. Для процессов, проходящих в растворах, по современным представлениям [7-9], стерический эффект во многих случаях сводится к препятствиям, которые создает заместитель для сольватации реакционных центров. Стерические эффекты заместителей, наконец, могут проявляться опосредованно, путем ингибирования процесса образования резонансных структур [4].

Для органических соединений эти факторы их строения и реакционной способности достаточно подробно рассмотрены в обзорной литературе [3, 10-13]. Для элементоорганических соединений обсуждаемые аспекты пока не нашли сколько-нибудь существенного обобщения, хотя имеются отдельные обзоры, касающиеся соединений фосфора, кремния и азота [9, 14-18], и целый ряд отдельных статей и циклов статей по химии других элементов, где так или иначе рассматриваются вопросы пространственного влияния заместителей. Следует отметить, что еще сравнительно недавно дискутировалась сама возможность проявления стерического эффекта в химии ЭОС [19], хотя имеются многочисленные исследования, в том числе и выполненные на количественном уровне [20, 24], свидетельствующие в пользу существования такого эффекта.

Весьма существенным фактором, сдерживающим до сих пор изучение стерического эффекта, является отсутствие, несмотря на большое количество экспериментальных данных, удовлетворительной физической модели стерических взаимодействий, хотя по замыслу последние связываются с пространственным строением молекул [3]. Тафт, например, считает, что чем объемистее (или разветвленное) взаимодействующие группы и чем ближе они расположены к реакционным центрам, тем сильнее эти взаимодействия, относительно которых принимается, что им соответствуют силы отталкивания [13, 22].

В настоящее время количественные методы учета стерического эффекта включают в себя квантовохимические, топологические, структурные и экспериментальные подходы.

2. Методы молекулярной механики и квантовой химии

При теоретическом подходе к изучению стерического эффекта наиболее важным считается [3] рассмотрение совокупности явлений, объединяемых термином «пространственные эффекты заместителей», как частного случая более общей проблемы, являющейся предметом конформационного анализа. Поэтому количественный расчетно-теоретический подход к изучению пространственных эффектов должен базироваться на достижениях теории конформационного анализа [4], т. е. на квантовохимических расчетах полной энергии молекулы, как функции углов вращения, что дает возможность установить наиболее устойчивую конформацию.

Принято считать (см. [2] и литературу в нем), что общая теория пространственных влияний была сформулирована в начале 1946 г. Хиллом, показавшим, что энергия любой молекулы (или активированного комплекса) может быть записана как сумма ван-дер-ваальсовой потенциальной энергии (для взаимодействий валентно несвязанных атомов) и энергии, необходимой для деформации длин связей и валентных углов молекулы, а именно

$$SE = E_r(r) + E_\theta(\theta) + E_\varphi(\varphi) + E_{nb}(d), \quad (1)$$

где SE — энергия системы, E_r — энергия деформации длин связей, E_θ — энергия деформации валентных углов, E_φ — торсионная энергия, E_{nb} — энергия невалентных взаимодействий.

Оптимальной конформации молекулы соответствует минимум энергии. Таким образом, математически задача сводится к варьированию структурных параметров с поиском минимума энергии.

Подходы разных авторов отличаются, как правило, игнорированием тех или иных составных частей в уравнении (1), либо включением дополнительных членов, а также видом потенциальной функции, силового поля, математическим и программным обеспечением.

Впервые данный метод [23], получивший название атом-атомных потенциальных функций, был применен для расчета пространственного влияния заместителей в реакциях замещения у насыщенного атома углерода [24]. Совпадение расчетных и экспериментальных данных было достаточно удовлетворительным, если учесть, что расчеты проводились вручную. После почти двадцатилетнего перерыва работы были продолжены с применением компьютеров (см. [2] и литературу в нем). В начале схемы расчетов были простейшие, пошаговые, затем они усовершенствовались за счет включения в рассмотрение анализа различий в энергии, связанных с изменением каждой координаты движения атома. Были разработаны также силовые поля 73 (Энглера) и 71 (Аллинджера).

Модифицированный таким образом подход, названный методом силового поля, или, что то же самое, методом молекулярной механики, выгодно отличается от ранних подходов, так как существенно улучшился набор используемых структурных параметров и величин деформации, облегчился выбор потенциальной функции, упростилась для пользователя процедура расчета.

Метод молекулярной механики был использован в различных областях органической химии. Были пересмотрены (см. [2] и литературу в нем) с использованием более точных моделей результаты ранних работ Ингольда по S_N2 -процессам. Метод оказался применимым для объясне-

ния процессов сольволиза карбокатионов и их перегруппировки, для конформационных расчетов молекул и некоторых реакций.

Де Тар [25] предложил оценивать стерический эффект по углеводородным эквивалентам. Данный метод позволил объяснить результаты некоторых реакций [26] и обосновать стерический смысл экспериментальных констант Тафта E_s [27].

В серии работ Камалова и Кузьмина [28–32] разработан и апробирован подход к оценке стерических факторов реакционной способности, основанный на учете энергии различных конформаций субстрата и интермедиата в рамках модели силового поля. По результатам варьирования торсионного угла и расстояния до реагента строились карты потенциальных поверхностей, которые позволили качественно проанализировать реакционную способность исследованных соединений и объяснить стереохимический результат реакций.

Для количественного описания стерических эффектов авторами [28–32] были введены индексы СИРС (стерический индекс реакционной способности), которые удовлетворительно коррелируют с E_s -константами алкильных групп, а также с константами скорости гидролиза различных сложных эфиров. Такой подход позволил также объяснить стереохимический результат восстановления α -замещенных β - и γ -кетозэфиров.

Другой подход [33] для количественной оценки стерических эффектов основан на анализе объемов перекрывания ван-дер-ваальсовых оболочек партнеров реакции; при этом достигается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Этот и аналогичные ему методы в основном применяются для корреляции биохимических данных и биологической активности (см. [2] и литературу в нем).

В последнее время для расчетов потенциальных барьеров внутреннего вращения и полной энергии молекулы как функции углов внутреннего вращения все большее развитие получают неэмпирические квантовые методы *ab initio*.

Наиболее фундаментальным среди этой группы методов считается подход, предложенный Беккером [34–36]. Предлагается стерическое влияние заместителей рассматривать как проявление определенных конформационных отношений (см. [34–36]). Однако в основе метода Беккера лежит сложный математический аппарат и трудно определяемые параметры, что затрудняет его практическое использование. Следует, правда, отметить работу Боле [37] по разработке оптимизационных программ на основе подхода Беккера, в которой при определенных допущениях было достигнуто удовлетворительное описание стерического эффекта алкильных заместителей. Однако и эта модификация вряд ли будет иметь в ближайшее время практический успех.

Эпизодически появляются работы, использующие в расчетах различные методы пренебрежения дифференциальным перекрыванием: CNDO, CNDO/2, MNDO, CS-INDO [38–42]. Однако результаты расчетов не всегда совпадают с экспериментальными данными.

С переменным успехом применяются и варианты метода МО для расчета барьеров вращения [43, 44] и исследования различных реакций [45, 46].

3. Топологические методы

Топологические индексы стали применяться в химии сравнительно недавно, но уже приобрели широкую известность (см. [2, 47] и литературу в них).

Развитие топологических подходов связано с применением теории графов. Обычно абстрактная математическая структура, так называемый

«молекулярный граф», характеризуется двумя матрицами: матрицей смежности A и матрицей расстояний D . Топологические индексы являются количественными характеристиками таких графов и представляют собой различные комбинации элементов обеих матриц, по смыслу отражающими тот или иной аспект структуры молекулы.

Впервые топологический индекс ввел Винер (см. [2] и литературу в нем). Им был введен индекс W , обозначающий число ребер, связывающих между собой все пары вершин, и показывающий степень разветвленности молекулы. Различным образом зависят от числа связывающих ребер и сходные с W индексы I , индекс Платта J , и производный от последнего индекс N_2 . Индекс Хосойи Z отражает расстояние между всеми несвязанными вершинами. Индексы Гутмана (M_1), Рандича (χ) и Кайера—Холла (h_x) являются показателями степени замещения у каждой вершины графа.

Новая группа информационных индексов I_{rc} и \bar{I}_{rc} была введена Бончевым. Эти индексы представляют собой комбинацию индексов W , Z и χ .

Группа центрических индексов Балабана отражает структуру деревоподобного графа и также связана с геометрическим строением молекулы.

Более подробно представленные выше и некоторые другие топологические индексы рассмотрены в обзоре [2] и в цитируемой там литературе.

Топологические индексы интуитивно связывают со структурными параметрами молекул [2], но количественных исследований их очень мало. Недавно Балабан [48] прокоррелировал 14 известных топологических индексов с молекулярной рефракцией и ван-дер-ваальсовым объемом. Наилучшие корреляции получились для индексов W , I , χ и информационных индексов I_D^W и I_D^E . Это позволило сделать вывод о сходстве этих индексов с экспериментальными E_s - и v_x -константами. Кроме того, оказалось, что все 14 исследованных индексов линейно связаны между собой, что затрудняет создание нового супериндекса линейной комбинацией нескольких известных индексов. Однако в ряде случаев оказалась успешной корреляция экспериментальных данных с индексами Рандича [49] и Кайера—Холла [50]. Отмечается также линейная связь индексов Рандича со стерическими константами [49].

Существенным недостатком использования перечисленных индексов является неучет конформации молекулы. Этот недостаток устраняется при использовании DARC-системы Дюбуа (см. [2] и литературу в нем). Однако данная система на порядок сложнее «неупорядоченных» топологических индексов.

Таким образом, топологические индексы могут быть использованы и уже используются для учета стерических эффектов, например, в программах компьютерного синтеза. Однако отсутствие ясного физического и геометрического смысла, а также неучет конформации молекул сдерживает их применение.

4. Структурные и геометрические шкалы

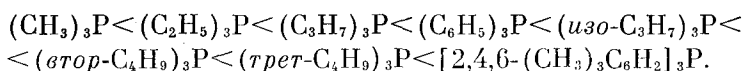
Подходы к моделированию стерического эффекта, использующие различные структурные, геометрические или физические параметры, отличаются от двух предыдущих существенным упрощением математического аппарата, большей наглядностью и ясным геометрическим смыслом. Как правило, в качестве исходных данных используются доступные параметры строения, например валентные углы, атомные, ковалентные, ван-дер-ваальсовые радиусы атомов, длины связей.

Попытки создания подобных доступных методов учета стерических эффектов предпринимались давно и в начале не достигали успеха. Некото-

рые авторы, например, сравнивали расстояние между химически несвязанными атомами в молекуле с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [51]. Такое сопоставление обычно малоинформативно, но иногда этот метод дает приемлемые результаты.

Внутримолекулярные ковалентные радиусы, предложенные Бартеллом [52] в качестве меры стерических эффектов, также не получили широкого применения.

Более популярным оказался метод конусных углов Толмена. В качестве меры стерического эффекта лигандов в комплексах переходных металлов предлагалось [14, 53] использовать плоский угол θ при вершине конуса, касающегося всех лигандов. Однако точность измерений, проводимых на масштабной модели, была невелика, и метод не позволил получить линейных зависимостей между устойчивостью комплексов и стерическим эффектом лигандов. Удалось лишь качественно объяснить характер влияния тех или иных лигандов и построить их в ряд по порядку увеличения стерического эффекта:



В появившейся недавно серии работ [54–59] модель конусных углов Толмена получила дальнейшее развитие. Для количественного описания стерических эффектов в координационной сфере атома металла в комплексах предложено использовать понятие «координационного места», задаваемого толменовскими коническими углами лиганда при фиксированном (ионном) радиусе металла и ван-дер-ваальсовых радиусах атомов в лиганде. Вводится также понятие функции заполнения, характеризующей плотность упаковки лигандов.

Данный подход позволил объяснить молекулярную структуру ряда комплексов. Были выведены правила насыщенности упаковки, рассчитаны геометрические параметры комплексов, совпадающие с данными рентгеноструктурного анализа. На основе анализа функции заполнения удалось объяснить протекание некоторых реакций, например реакции диспропорционирования и внедрения лиганда.

Толменовская концепция конических углов была распространена и на кластерные системы [60].

С применением несложного математического аппарата Имянитовым [61, 62] были пересчитаны конусные углы Толмена и получены новые значения. Определенные позднее величины степени экранирования центрального атома A_c , характеризующие часть сферы, занимаемую конусным углом, оказались применимы в координационной и органической химии и послужили основой для новой шкалы констант A_c [63]. Однако данная шкала не совсем хорошо коррелирует с экспериментальной E_s -шкалой, причем авторы ограничиваются лишь графической корреляцией.

Подход Толмена послужил основой для создания метода телесных углов. Вначале [64, 65] на полуколичественной основе оценивались стерические затруднения, создаваемые заместителем у атома углерода. В качестве меры затруднения использовались телесные углы, затеняемые атомами заместителя на сфере центрального атома. На количественном уровне метод был реализован позднее [66–69] с применением для расчетов ЭВМ. Была получена хорошая корреляция между стабильностью комплексов и суммой телесных углов лиганда. Метод оказался пригодным также для оценки экранирования отдельных атомных фрагментов (например, отдельной химической связи или отдельных атомов) остальной частью молекулы [66–69].

Концепция затенения заместителем реакционного центра используется во многих работах. При этом считается очевидным, что любой заме-

стителю экранирует реакционный центр, а степень экранирования определяется площадью отбрасываемой тени. Подходы же к оценке этой площади различны.

Так, было предложено [51, 70] оценивать площадь тени с помощью телесного угла, описывающего заместитель. Мерой стерического эффекта при этом служит сумма отношений $S_L/4\pi R^2$, где S_L — затеняемая площадь, R — расстояние от каждого атома до реакционного центра. Равенство этой суммы единице свидетельствует о достижении координационного насыщения.

Этот подход близок по сути к предложенной нами двумя годами раньше модели фронтального стерического эффекта [71], основанной на кинетической теории активных столкновений. В ней процедура подсчета площади тени более проста. Предложена шкала стерических постоянных R_s , линейно связанная с имеющимися экспериментальными шкалами. Более подробно данная модель и различные аспекты ее применения будут рассмотрены ниже.

Идеология, почти идентичная идеологии фронтального стерического эффекта, послужила основой для создания в 1989 г. шкалы Ω_s -констант [72]. Данная шкала отличается от шкалы R_s лишь использованием более сложных методов расчета, она также хорошо коррелирует с E_s -константами, но в отличие от шкалы R_s дает отдельные зависимости для первичных, вторичных и третичных алкилов. Коррелируют Ω_s и с некоторыми экспериментальными данными.

Другое направление оценки стерических эффектов близко по своей сути к использованию топологических индексов. Здесь для характеристики формы молекулы используются числа α -, β -, γ - и т. д. атомов углерода [73, 74]. Это менее удобно, так как требует для описания заместителя нескольких чисел [73] и не имеет того ясного геометрического и физического смысла, каким обладают шкалы, построенные на основе экранирования заместителем реакционного центра. По тем же причинам неудобно использование параметров, характеризующих геометрическую форму молекулы, таких как длина и ширина в различных направлениях, предложенных независимо Балабаном [75] и Верлопом (см. [2] и литературу в нем).

Число же атомов углерода в шестой позиции по отношению к реакционному центру в реакции присоединения к ненасыщенным системам, известное как «6-число» Ньюмена [76], используется достаточно широко (см. [2] и литературу в нем) и связано с E_s' -константами Дюбуа [77].

Для характеристики стерических эффектов использовались также параметры, отражающие размеры и форму молекулы, такие как молекулярный вес, ван-дер-ваальсов объем. Однако особого успеха эти методы не имели.

Структурные методы, как правило, достаточно точно описывают стерическое влияние заместителя. Их недостатком считают [32] учет только одной конформации, статичность, игнорирование влияния второго реагента. Но для обычных исследовательских целей это часто бывает не нужно. Специальные же задачи, связанные с динамикой изменения конформации, могут решаться иногда и в рамках этих методов, но требуют иных подходов. Ниже будет рассмотрено решение некоторых таких проблем с помощью модели фронтального стерического эффекта.

5. Экспериментальные методы

Широкое применение получили экспериментальные методы определения стерического эффекта, развивавшиеся совершенно иным, независимым путем. Эти методы, предложенные Ингольдом и Тафтом [3, 13, 78],

основаны на принципе линейности свободных энергий (ЛСЭ). Он выполняется для огромного числа химических процессов и среди них можно выбрать такие, в которых влияние одного из эффектов доминирует. Тафт [13, 22] высказал предположение, что в алифатических соединениях сильны стерические эффекты заместителей, которые надо отделить от электронных. Он предложил оценить стерические эффекты с помощью реакции гидролиза эфиров карбоновых кислот [79]. Одновременно были оценены индуктивные константы алифатических заместителей.

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} [\lg (k/k_0)_B - \lg (k/k_0)_A],$$

$$E_s = \lg (k/k_0)_A,$$

где σ^* — константы заместителя, зависящие исключительно от общего полярного влияния заместителей (соответствующая константа скорости k); k_0 — константа скорости для стандартного соединения с заместителем CH_3 ; E_s — константа заместителя, отражающая его стерическое влияние; индексы A и B относятся к идентичным во всех других отношениях реакциям щелочного и кислотного гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот. Фактор 2,48 является константой, введенной с целью поставить логарифмическую шкалу σ^* в рамки такой же шкалы, какая применяется Гамметом.

Константы E_s широко применялись и применяются в современной химии: в реакциях нуклеофильного замещения и отщепления при насыщенном атоме углерода (при этом возможно использование как в реакционных сериях, сходных со стандартной, так и в резко отличающихся сериях) и в ненасыщенных системах, в катализе и процессах полимеризации, в химии свободных радикалов, в процессах ассоциации в растворах и газовой фазе, в спектроскопии. Периодически появляются уточненные значения констант для некоторых заместителей, см., например, [80]. Получены и корреляции E_s со стерической энергией (ΔSE), рассчитанной методами молекулярной механики [27], что, по мнению авторов [27], доказывает чисто стерическую природу E_s -констант.

Шкала E_s -Тафта была модифицирована Хенкоком [81] с использованием вычисленной по методу МО величины $h=0,306$ для реакционной серии гидролиза сложных эфиров с целью учета вклада гиперконъюгации C—H-связей. Полученные таким образом исправленные значения стерических постоянных E_s^c связаны с величинами E_s -Тафта соотношением

$$E_s^c = E_s + 0,306(n-3),$$

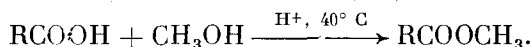
где n — число атомов водорода при первом атоме углерода рассматриваемого заместителя, а 3 — то же число для стандартного заместителя CH_3 .

Величины E_s^c приводят в ряде случаев к заметному улучшению корреляций [82—84] по сравнению с результатами, полученными при использовании постоянных E_s .

Пальм [85] предложил также учитывать и гиперконъюгацию C—C-связей.

$$E_s^c = E_s - 0,33(3 - n_H) + 0,13n_C.$$

Было введено также несколько шкал, подобных E_s . Одна из них (E_N) основана на принципе изостерности для заместителей у атома азота [86], вторая — на подходе Де Тара [87], третья — на константах $E_s(\text{Si})$ Картиджа [88]. Особо следует отметить шкалу E_s' (МакФи, Панайе и Дюбуа [89—91]), определенную из кислотной этерификации карбоновых кислот



Шкала E_s' сходна со шкалой E_s для всех заместителей, за исключением очень объемных.

Для реакций, переходное состояние которых аналогично таковому в реакции гидроборирования, была введена шкала E_s^* -констант, сходная со шкалой E_s' [92].

На несколько других принципах основана шкала ν_X -констант, предложенная Чартоном [93]. Шкалу Чартона можно назвать полуэмпирической, так как для одноатомных и высокосимметричных заместителей типа A_3B константы ν_X достаточно просто рассчитываются по уравнению

$$\nu_X = r_{v_X} - r_{v_H} = r_{v_X} - 1,20,$$

где r_{v_X} и r_{v_H} — ван-дер-ваальсовы радиусы групп X и атома H . Кроме того, в рамках стандартной реакционной серии гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот получено уравнение

$$\lg k_X = \varphi \nu_X + h,$$

позволяющее эмпирическим путем определить константы ν_X для сложных несимметричных заместителей. Чартоном были представлены значения 64 константы ν_X , а также проведен анализ корреляционных соотношений между экспериментальными данными и константами ν_X , E_s , E_s^c , E_s^0 на материале 22 реакций этерификации и кислотного гидролиза. Оказалось, что наилучшее качество корреляций наблюдается для ν_X -констант.

В дальнейшем при изучении щелочного гидролиза сложных эфиров была показана [94] незначимость электронных эффектов заместителей. Корреляция же с ν_X -константами дала отличные результаты.

В реакциях, протекающих по S_N2 -механизму [95], использование ν_X -констант приводит к не очень хорошим результатам, так как в этом случае меняется тип реакционного центра и, следовательно, структура активированного комплекса. Введение же шкалы ν' -констант заместителей у sp^2 -гибридизованного реакционного центра позволило успешно применить корреляционный анализ и в этих системах; при этом оказалось, что величины стерических эффектов в S_N2 -реакциях больше, чем в реакциях этерификации.

Впоследствии ν_X -константы были использованы при изучении кинетики $E1$ - и $E2$ -процессов, барьера внутреннего вращения, гидролиза амидов, рацемизации хиральных бифенилов (см. [73] и литературу в нем).

Была показана аддитивность ν_X -констант [96]. Кроме того, они оказались применимы к изучению реакций с заместителями, находящимися у атомов кислорода, азота, серы и фосфора (см. [97] и литературу в нем).

Логическим завершением серии работ о ν_X -константах явилось исследование влияния разветвленности заместителя на величину ν_X -констант [73]. Стерические параметры ν_X алкильных, алкоксильных, тиоалкильных и диалкиламиногрупп, а также величины ν' алкильных групп были описаны с помощью уравнения (2) с высоким качеством корреляции

$$\nu_X(\nu') = an_\alpha + bn_\beta + cn_\gamma + dn_\delta + i. \quad (2)$$

Здесь параметры n_α , n_β , n_γ , n_δ отражают число α -, β -, γ - и δ -атомов углерода. Корреляционное уравнение (2) позволяет оценить величины ν_X -констант для очень большого числа групп. В этом плане E_s^c -константы Хенкока и E_s^0 -константы Пальма являются более простыми стерическими параметрами, коррелирующими только с величиной n_α , коэффициенты a при которых отличаются от таковых для ν_X .

Несмотря на широкое и довольно успешное применение эмпирических шкал, они постоянно подвергаются критическому анализу и иногда даже опровергаются. Основное внимание критиков уделяется шкале E_s -констант Тафта и производным от нее шкалам.

Было, в частности, показано [98], что наблюдаемая константа скорости стандартной реакции гидролиза сложных эфиров является эффектив-

ной (а не элементарной) константой. Выделение константы скорости первой бимолекулярной стадии позволило определить на ее основе константы E_s^b , значения которых отличаются от значений E_s -констант Тафта. Была обнаружена также зависимость констант E_s от σ^+ -констант, распадающаяся на несколько прямых с одинаковыми наклонами для каждого конкретного числа α -атомов водорода [99]. Это натолкнуло исследователей на мысль о неэлектронной природе σ^+ -констант, хотя и отмечается, что в ряде случаев σ^+ -константы успешно работают [100]. При анализе экспериментальных данных по гидролизу амидов карбоновых кислот предположили [101], что σ^+ -константы Тафта для алкильных групп не отражают электронный эффект алкильных групп. Позднее Чартоном [102] было обнаружено, что константы Тафта хорошо коррелируют со степенью разветвленности алкильной группы в α - и β -положениях. Из этого был сделан вывод, что σ^+ -константы преимущественно отражают стерический эффект заместителей.

К аналогичному заключению пришли и другие авторы. Де Тар [103] при исследовании σ^+ , σ^- и E_s -констант сделал следующие примечательные выводы: σ^+ -константы алкильных групп — ошибочные величины, которые включают остаточный стерический эффект и ошибку эксперимента; использование каких-либо иных, нестерических величин для алкильных групп также является ошибочным; ссылки на нестерические эффекты алкильных групп основаны на некорректных данных; альтернативные шкалы, такие как E_s^c и ν_x , не имеют специальных достоинств и от них следует отказаться.

Одной из главных ошибок Тафта при определении шкалы E_s авторы [90] считают априорное допущение одинаковой чувствительности к стерическому эффекту в различных реакционных сериях (кислотный и щелочной гидролиз), использованных для расчета.

При этом существенным недостатком E_s -шкалы называют также неучет конформационного состояния заместителя [2], хотя многими авторами признается важность влияния конформации на стерический эффект заместителя [73, 104—106].

Большое внимание уделяется проблеме аддитивности E_s -констант. Самым Тафтом было отмечено [13], что E_s -константы неаддитивны, но обладают свойством телескопичности (характер изменения константы в зависимости от положения заместителя у реакционного центра). Однако некоторые авторы [107, 108] используют в корреляционном анализе ΣE_s .

Возможен и другой подход к рассмотрению аддитивности констант. В частности, предложено [107] уравнение

$$E_s(C_{XYZ}) = aE_s(X) + bE_s(Y) + cE_s(Z),$$

которое позволяет учитывать различные конформации заместителей и рассчитывать E_s -константы любых сложных групп.

Много работ посвящено изучению физического смысла E_s -шкалы. При этом предпринимались многочисленные попытки найти взаимосвязь E_s -констант с различными геометрическими и структурными параметрами молекулы. Была обнаружена, например, линейная связь E_s -констант со шкалой φ_R , [109], отражающей вклад пространственного напряжения, создаваемого α -, β - и γ -С—Н-связями. Попытка же связать величины E_s непосредственно с количеством α -, β - и γ -атомов углерода особого успеха не имела [73], так как была обнаружена корреляция только с числом α -атомов углерода. Собственные геометрические параметры заместителя, такие как его «длина» и «ширина» в двух ортогональных направлениях, оказались совершенно не связаны с E_s -шкалой [75].

Учитывая результаты всех этих исследований, а также результаты самых последних работ Крамера [110, 111] по изучению природы и аддитивности E_s -констант, можно считать установленным, что шкала E_s имеет

в целом стерическую природу, ее успешное использование в корреляциях в принципе обосновано, но она не имеет ясного физического и геометрического смысла. Непонятно, какие из аспектов проявления стерического эффекта она отражает, каково их соотношение. Некоторые конкретные величины E_s -констант нуждаются в уточнении, например E_s -константы для *трет*- BuMe_2C и *трет*- Bu (*трет*- BuCH_2) MeC -заместителей [90]. Последние достижения в теории сольватации позволяют считать существенным вклад сольватационных эффектов в величину E_s -констант. Таким образом, вполне обоснованным представляется вывод Мотока и Балабана [75] о необходимости создания новой шкалы пространственных констант с более ясным физическим, геометрическим или топологическим смыслом.

Шкалы E_s^c и E_s^o , являющиеся производными от шкалы E_s , восприняли все ее недостатки и достоинства. Кроме того, у них оказались и свои специфические погрешности. Выяснилось [90], что в обеих шкалах величина гиперконъюгационного коэффициента h существенно зависит от выбора реакционной серии и растворителя, что значительно снижает их универсальность. Этими же соображениями руководствовался Пальм [3] при обосновании необходимости коррекции констант E_s^c . Однако считают, что от указанных недостатков шкале E_s^o избавиться не удалось [90].

Уже в ранних работах Чартона высказывалось сомнение в целесообразности учета гиперконъюгационной составляющей в E_s^c и E_s^o -шкалах [112, 113]. Позднее эти сомнения окрепли [93], а затем переросли в уверенность [114]. Было показано, что все результаты, ранее объясняемые гиперконъюгацией, можно интерпретировать с привлечением только электронных, стерических и поляризационных эффектов и в использовании шкал E_s^c и E_s^o нет необходимости. Почти одновременно к аналогичному выводу пришли Истомин и Баранский [115].

Шкала v_x , будучи полуэмпирической, приобрела, тем не менее, недостатки экспериментальных шкал — зависимость от условий и точности эксперимента. В расчетной своей части она также не совсем надежна в случае больших и несимметричных заместителей [90]. Сам Чартон [112] признает, что величины v_x для таких групп могут иметь не одно, а по крайней мере два значения — минимальное и максимальное. Оказалось, что ни одно из них не коррелирует ни с экспериментально определенным значением $\lg k$, ни с экспериментальными v_x -константами.

Отметим в заключение, что, несмотря на предложения отказаться от использования экспериментальных шкал [116], они до сих пор остаются распространенным и полезным инструментом в корреляционном анализе и являются хорошим фундаментом для создания, апробирования и развития нового поколения стерических констант.

III. СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исторически первой областью приложения теории стерического эффекта была органическая химия. Стали уже хрестоматийными примеры, демонстрирующие влияние стерических эффектов на протекание реакций нуклеофильного замещения [117, 118]. Большинство имеющихся методов количественного учета стерического эффекта основывалось на материале органической химии. Литературные данные на эту тему содержатся в многочисленных обзорах [3, 10–12]. Часть этих работ упоминалась нами выше, поэтому рассматривать их подробнее мы не будем.

Иначе обстоит дело с учетом стерического эффекта в элементоорганической химии. Долгое время считалось [19, 119], что в химии фосфора и большинства других элементов стерические эффекты незначительны, ввиду большого размера атомов этих элементов: о стерических эффектах говорили неясно, бегло и лишь на качественном уровне [120, 121].

Однако накопившийся к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что роль стерического эффекта в реакционной способности ЭОС гораздо более существенна, чем это предполагалось ранее. Достаточно отметить установившееся в последнее время в литературе мнение [17, 94] о том, что алкильные заместители вообще не обладают никаким другим эффектом, кроме стерического.

Появилось множество работ (см., например, [15, 16, 53]), в которых имеется описание стерического эффекта на качественном уровне в химии бора, кремния, фосфора и других элементов.

При этом отмечают [4], что в химии ЭОС, по сравнению с химией углерода, стерические эффекты играют более разнообразную роль. Выделяют три области влияния пространственного эффекта: реакционная способность, комплексообразующая способность, сопряжение. Большинство имеющих стерических шкал заместителей применимо лишь в первой области. Поэтому, вероятно, литературные данные, касающиеся химии различных элементов, в большинстве своем описывают только влияние заместителей на кислотно-основные свойства ЭОС и их реакционную способность в различных типах реакций. При варьировании природы реакционного центра неизбежно встает вопрос о возможности применения углеродных шкал стерических постоянных. Мнения по этому поводу разделились. С одной стороны, считается [3], что углеродные экспериментальные шкалы типа E_s не применимы для описания стерических эффектов в химии ЭОС и требуется введение специальных шкал. С другой стороны, Чартон (см. [97] и литературу в нем), получив шкалы ν_X -констант для азота, кислорода, серы и фосфора, обнаружил их линейную связь и сделал вывод о нецелесообразности специальных расчетов и возможности применения для описания реакционной способности любых ЭОС углеродных стерических ν_X -констант заместителей (см. [73] и литературу в нем). Константы E_s оказались применимы в химии фосфора [20].

В работе [122] были рассчитаны стерические Δ_s -константы более чем для 20 атомов и обнаружена эмпирическая связь между полученными шкалами, характеризующаяся дискретными параметрами, не связанными, однако, с размерами или иными характеристиками реакционных центров.

В целом ситуация остается неясной, и для учета стерических эффектов в химии ЭОС применяются самые разнообразные шкалы стерических постоянных. Основной массив данных относится к описанию стерических эффектов в химии азота, серы, фосфора и мышьяка.

1. Стерические эффекты заместителей у атома азота

При изучении стерических эффектов в химии азота выделяются два доминирующих направления исследований: влияние на основность аминов и влияние на реакционную способность аминов, амидов и родственных им соединений в различных реакциях.

Изучение основности аминов было начато в 40-х годах с работ Брауна и сотр. Результаты этих работ были обобщены в обзоре [1], поэтому мы не будем анализировать этот материал, отметим лишь, что они сводились, в основном, к определению констант основности и обнаружению аномального порядка изменения основности метиламинов.



Отмечают (см. обзор [9] и литературу в нем), что изменение основности различных классов аминов во всех растворителях подчиняется одиноким закономерностям и связано со структурными изменениями и особенностями молекул. К таковым относят преимущественно электронные

эффекты заместителей и эффекты среды, стерические же эффекты привлекают только для разветвленных радикалов.

Однако есть и примеры успешных корреляций ρK_b с константами σ^* и E_s (см. [9] и литературу в нем); была даже разработана шкала стерических постоянных алкильных заместителей [123], отличная от шкалы Тафта.

По современным представлениям [124], механизм стерического воздействия на основность аминов заключается в стерических препятствиях сольватации. Однако для полного решения вопроса о стерическом влиянии (в том числе и аномального изменения основности) необходимо использовать представления об изменениях конфигурации атомных орбиталей азота и состояния ответственной за основность неподеленной электронной пары с изменением природы и количества алкильных групп, а также симметрии алкиламина [9].

Влияние структуры аминов на их реакционную способность было отмечено еще Меншуткиным [125], но попытки количественно оценить стерический эффект были предприняты относительно недавно. При этом использовались и углеродные шкалы, и вводились новые шкалы стерических констант.

Однако последние представляли собой, как правило, лишь модификацию или расширение уже известных шкал. Таковы, например, константы Чартона $\nu_x(NR^1R^2)$, хорошо коррелирующие с различными экспериментальными данными [126].

В работе [127] предлагается новая стандартная реакционная серия для определения стерического влияния в реакции под-лактонизации *R-N*-аллиламиноуксусных кислот, но новой шкалы на основе этой серии создано не было.

Наиболее известна шкала E_N -констант [86], полученных с использованием принципа изостерности и представляющих собой константы соответствующего углеродного аналога. Константы E_N широко применяются для описания разнообразных реакций аминов с галогеналкилами [128—132], например реакции Меншуткина [133, 134], а также реакций нуклеофильного присоединения [135—140] и при изучении каталитической активности [141].

В то же время, используемое обычно уравнение

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \Sigma \sigma^* + \delta \Sigma E_N,$$

не позволяет описывать реакционную способность всех аминов. Наблюдаемые отклонения принято [142] объяснять двумя причинами — несовершенством принципа изостерности и наличием специфических, нестерических взаимодействий некоторых заместителей с реакционным центром (например, образованием внутримолекулярной водородной связи).

Высказывалось предположение [142], что третий и самой существенной причиной может быть некорректный учет электронных эффектов. Принимая во внимание сложившееся мнение [87, 103] о равенстве индуктивных эффектов всех алкильных групп эффекту метильной группы, авторы [142] предложили учитывать только стерический эффект. В этом случае

$$\lg k = \lg k_0 + \delta E_s' + \rho_n^* n_H \sigma_H^*,$$

где n_H — число атомов водорода у атома азота; $\sigma_H^* = 0,49$ — индуктивная постоянная для атома H; ρ_n^* — коэффициент, показывающий чувствительность реакционного центра к замене водорода алкильной группой; E_s' — модифицированная шкала МакФи [90], отличающаяся от шкалы E_s большим охватом заместителей и самосогласованностью.

Классические E_s -константы для расчета стерического эффекта использовались в корреляциях в работах [143—146], а константы E_s^0 — в работе [147].

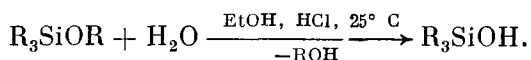
2. Стерические эффекты в химии органических соединений кремния

Влияние стерических эффектов заместителей на реакционную способность самых разнообразных кремнийорганических соединений на качественном уровне очень широко обсуждается в литературе. Одним из первых исследователей, кто предпринял попытку количественного описания стерического эффекта, был Соммер [148], отметивший совместное влияние стерических и электронных эффектов в соединениях, содержащих фрагменты R_3Si , в реакциях сольволиза и хлорирования. Для них на основании литературных и собственных кинетических данных были вычислены E_s -константы для алкильных заместителей у атома кремния. Принятые за E_s -константы величины отклонения от зависимости $\lg k - \sigma^*$ для различных реакций не совпадали между собой и особого практического значения не имели.

На основе обширного анализа литературных данных был сделан вывод (см. [149] и литературу в нем) о существенном проявлении стерического влияния заместителей во многих реакциях соединений типа R_3SiX и даже R_2SiX_2 (R — органический заместитель, X — функциональная группа). Во всех случаях для описания соединений с тремя алкильными заместителями у кремния привлекается стерический эффект; иногда такой подход применяется и для заместителей изостроения. Более того, в некоторых реакционных сериях удается интерпретировать кинетику реакций только с использованием стерических констант E_s^c и E_s^0 , например, в реакциях гидролиза R_3SiH , метанолиза силоксанов, озонолиза силанов, реакциях гидросилилирования гексина-1.

Подчеркивается [149], что отсутствие корреляции реакционной способности непосредственно со стерическими константами не означает незначительного вклада стерического эффекта, так как в этих случаях используются, как правило, заместители, слабо различающиеся по своим стерическим характеристикам.

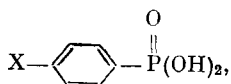
Отметим также использование шкал, основанных на степени разветвленности заместителя [150], и стерической шкалы $E_s(Si)$ Картиеджа [88]. В качестве модельной была использована серия кислотного гидролиза:



Полученные константы $E_s(Si)$ лучше всего коррелируют с ν_X -константами Чартона и обладают свойством аддитивности. Однако широкого распространения эта шкала не получила, и в ряде случаев (см., например, [151]) корреляции с E_s -константами значительно лучше, чем с $E_s(Si)$.

3. Стерические эффекты в химии органических соединений фосфора

Изучение количественной взаимосвязи между строением фосфорорганических соединений (ФОС) и их реакционной способностью началось приблизительно в 1953 г. Первые работы [152—154] показали, что уравнение Гаммета применимо к процессам ионизации ароматических фосфиновых кислот вида



где X — варьируемый заместитель. Для характеристики влияния заместителей X использовались σ -константы Гаммета и σ^* -константы Тафта. С целью создания шкалы подобных констант для радикалов, присоединенных к фосфору (σ^{Φ}), Кабачник [119] подверг количественной обработке литературные данные по pK_a кислот фосфора $RPO(OH)_2$, $R^1R^2P(S)OH$, $R^1R^2PO_2H$, для чего использовал уравнение Гаммета в виде

$$pK_a = pK_a' - \rho \Sigma \sigma^{\Phi}.$$

Следует заметить, что во всех случаях учитывались только электронные эффекты заместителей. Относительно же стерических эффектов предполагалось [19, 119], что ввиду большого размера атома фосфора (или другого элемента) такие эффекты незначительны.

Это мнение удерживалось достаточно долго [120, 121]. Однако в дальнейшем с накоплением новых экспериментальных данных шкала σ^{Φ} подверглась тщательному анализу и отношение к стерическим эффектам было пересмотрено.

Было показано [115], что σ^{Φ} -константы алкильных групп и электроотрицательных заместителей, не имеющих α, β -кратных связей или неподеленных электронных пар у α -атома, являются интегральными величинами и состоят из индуктивных и стерических вкладов. При этом индуктивные и стерические составляющие адекватно описываются принятыми в корреляционном анализе шкалами для соответствующих типов взаимодействий с использованием констант σ^* , E_s , т. е. атом фосфора не требует введения каких-либо специальных шкал.

Рассмотрение стандартной реакционной серии, положенной в основу σ^{Φ} -шкалы, также показало [156], что экспериментальные величины адекватно описываются единым корреляционным уравнением с использованием шкал σ^* и E_s . Отмечалось, что главная трудность при рассмотрении столь широких рядов данных, полученных разными авторами, заключается в отсутствии их самосогласованности [157].

В обзоре [20], сделанном по результатам работ в области корреляционного анализа органических производных пятивалентного четырехкоординированного фосфора, показано, что широко используемые в химии ФОС постоянные σ^{Φ} имеют сложную природу и включают вклады индуктивного, стерического и резонансного взаимодействия заместителей с реакционным центром. Таким образом, шкала σ^{Φ} применима в тех случаях, когда соотношение различных вкладов в общий эффект заместителя и строение реакционного центра в исследуемой серии соединений аналогичны или близки к заложенным в эти константы величинам в стандартной реакционной серии. В иных случаях следует искать другой подход.

Одним из таких подходов к оценке пространственных эффектов может служить $\nu_X(P)$ -шкала Чертонна, полученная для заместителей у атома фосфора [97]. Отмечается также возможность успешного использования в химии ФОС углеродной ν_X -шкалы. Есть данные и об успешном применении E_s -констант в корреляциях с величинами pK_b дифенилалкилфосфинов [158].

Опираясь на данные последних лет [101, 159] относительно электронейтральности алкильных групп, авторы [17, 21] предложили свой подход к разделению σ^{Φ} -констант на индуктивную (σ_i^{Φ}), резонансную (σ_r^{Φ}) и стерическую (σ_c^{Φ}) составляющие. Шкала σ_c^{Φ} была затем успешно использована для корреляции химической и биологической активности ФОС [160—164], и, видимо, данный подход надо признать вполне плодотворным.

В то же время, при разделении констант σ^{Φ} на элементарные составляющие авторы [17] использовали некоторые допущения, которые, с нашей точки зрения, не являются вполне аргументированными. Так, на-

пример, авторы оценивают E_s^0 -константы алкоксильных групп на основе принципа изостерности (из E_s^0 -констант изостерных алкилов), а затем включают эти величины в общую корреляцию с алкильными заместителями, фактически придавая изостерным константам смысл истинных констант. Кстати, это может быть одной из причин невысокого качества корреляции ($r=0,92$) в общей реакционной серии с включением алкильных и алкоксильных радикалов [17].

При описании влияния стерических эффектов на реакционную способность ФОС применяются различные подходы и сочетания шкал. Часто используются углеродные шкалы, что представляется вполне понятным из-за обнаруженной аналогии во влиянии заместителей на реакционную способность соединений фосфора и углерода [165], фосфора и кремния [166].

Прочность комплексов $(RO)_3P$ с R_FI , как оказалось [167], плохо коррелирует с величиной σ^+ , особенно для разветвленных заместителей, причиной чему, по мнению авторов [167], является неучет стерических эффектов. Удовлетворительной корреляции удалось достичь при совместном использовании констант E_s и $\Sigma(\sigma_I^+ + \sigma_R^+)$. В то же время, кислотно-основные свойства R_3PO с алкильными и алкоксильными заместителями коррелируют с σ^+ -константами вполне успешно [168]. Таким образом, шкала σ^+ , хорошо работающая в одних случаях [169, 170], должна заменяться иными шкалами в других случаях [171].

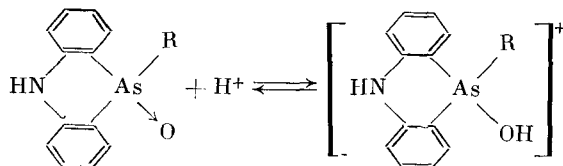
Иногда, в порядке дискуссии, предлагается вообще отбросить аппарат корреляционного анализа и заменить его методами линейной алгебры [172]. Однако вряд ли это предложение встретит широкий отклик.

Обобщая сказанное, следует отметить разнообразие применяемых в химии ФОС количественных подходов и непредсказуемость значимости того или иного параметра в различных корреляциях, что является крайне неудобным в практической работе. Необходим поиск универсальной шкалы, позволяющей описать, по возможности, все случаи стерических взаимодействий в химии ФОС.

Как будет показано ниже, использование расчетной шкалы R_s , предложенной на основе модели фронтального стерического эффекта [71], дает хорошие результаты при описании самых разнообразных реакционных серий с участием ФОС.

4. Стерические эффекты в химии органических соединений мышьяка

В немногочисленных работах по количественному изучению свойств (в основном, кислотно-основных) мышьякорганических соединений до недавнего времени стерические эффекты не учитывались. Имеющиеся данные по кислотности некоторых алкил-, арилфосфоновых кислот и арсиновых кислот в воде [173] и ДМФА [174] и данные по основности оксидов третичных арсинов [175] коррелировали либо с константами σ^* , либо с σ^+ . Причем корреляции с индуктивными константами Тафта (σ^*) имели более высокое качество. Анализ же основности 10-алкил-5,10-дигидрофенарсазинов показал очень своеобразную зависимость pK_B от констант σ^* [176].



В ряду $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , *изо*- C_3H_7 , *трет*- C_4H_9 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, Ph , $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}$, OH

величины ρK_B алкилсодержащих соединений ложились на отдельную прямую с положительным коэффициентом ρ , хотя в случае преобладающей роли индуктивного влияния значение ρ должно быть отрицательным. К тому же была обнаружена связь ρK_B с параметрами, характеризующими разветвленность заместителя. Авторами [176] был сделан вывод о влиянии иного эффекта, природу которого следует выяснить.

По нашему мнению, с учетом всего сказанного выше об электронном влиянии алкилов, можно заключить, что данный эффект имеет стерическую природу, хотя подтверждение этому должно быть получено, конечно, экспериментально. К сожалению, исследований такого рода пока очень мало.

Одна из работ японских ученых [158] посвящена изучению нуклеофильности широкого ряда дифенилалкилфосфинов и -арсинов (на примере реакции с иодистым метилом). Установлена линейная корреляция между нуклеофильностью фосфинов и арсинов, выражающаяся уравнением

$$\lg k_{As} = 0,49 \lg k_P - 3,14.$$

Таким образом, фосфины на три порядка более нуклеофильны по сравнению с арсинами. При этом нуклеофильность обоих видов соединений описывается двухпараметровым уравнением Тафта с использованием σ^+ и E_s -констант.

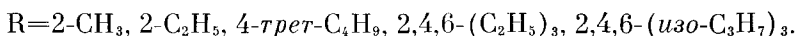
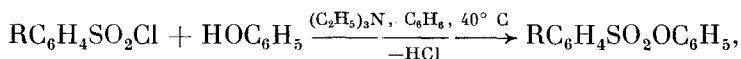
Аналогичные соединения мышьяка исследовались ранее и советскими авторами [177, 178]. При этом было показано, что нуклеофильность арсинов коррелирует с константами σ^+ , но не коррелирует с σ^F , что авторы связывают с возможностью проявления стерических эффектов.

5. Стерические эффекты в химии органических соединений серы

Влияние стерических эффектов на реакционную способность соединений серы обсуждалось Чартоном [97], показавшим, что группа $AlkS$ обладает постоянным электронным эффектом. На основе реакционной серии гидролиза алкилтиоацетатов в 40%-ном водном диоксиде серы определен параметр $\nu_X(SR)$ для SR -заместителей. Полученные ν_X -параметры были использованы при анализе 24 реакционных серий по кислотному и щелочному гидролизу алкилтиоацетатов; это позволило сделать вывод, что эффект алкильных групп, присоединенных к сере, достаточно велик и имеет преимущественно стерическую природу.

Полученные константы использовались и другими авторами, например, при исследовании каталитической активности тиолов [179].

Наряду с параметрами ν_X широко применяется и шкала E_s . С ее помощью были успешно описаны процессы окисления алкиларилсульфидов [180], электронодонорные свойства сульфидов [181], хемоселективность алкилсульфонатов [182], каталитическое сульфонилирование фенола пространственно затрудненным сульфохлоридом [183].

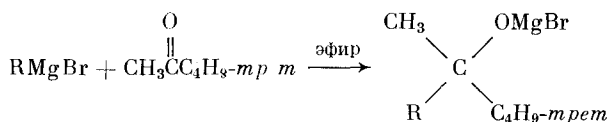


В последнем случае, правда, использовались константы E_s^0 .

К сожалению, ограниченное количество экспериментальных данных позволяет сделать вывод лишь о существенном влиянии стерического эффекта в химии органических соединений серы, но не дает возможности провести сравнительный анализ с соединениями других элементов.

6. Стерические эффекты в химии металлоорганических соединений

Стерическому эффекту в химии металлоорганических соединений посвящены буквально единичные работы (мы не рассматриваем здесь химию комплексных соединений). Так, Пальм [3] указывает на реакцию алкилмагниибромидов с пинаколином [184]



которая, по его мнению, могла бы быть использована для получения новой шкалы «чистых» стерических констант. Однако она не стала таковой [184, 185]. Из трех параллельных процессов — восстановления, присоединения и енолизации, имеющих место при взаимодействии пинаколина с RMgBr , лишь последние два связаны со стерическим эффектом, причем реакция присоединения связана преимущественно только со стерическим эффектом алкильных заместителей и коррелирует с E_s° -константами. С этими же константами линейно связаны скорость некатализируемой реакции $\text{R}_3\text{SnOCOC}_2\text{H}_5$ с фенилглицидиловым эфиром [186] и скорость электровосстановления *bis*-(циклопентадиенил)хлоридов титана и циркония [187].

IV. МОДЕЛЬ ФРОНТАЛЬНОГО СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Многообразие подходов к оценке стерического эффекта в описании реакционной способности органических и элементоорганических соединений указывает на необходимость поиска универсальной шкалы стерических постоянных, пригодных для использования в любой области органической и элементоорганической химии. Такая шкала, вероятно, должна базироваться на расчетных структурных методах, так как экспериментальные шкалы слишком привязаны к конкретным условиям и к точности эксперимента. Она должна также учитывать конформационное состояние заместителя. Необходимо иметь возможности при изменении конформации заместителя достаточно просто получать уточненные значения стерических констант. И, наконец, универсальность этой шкалы должна основываться на широкой экспериментальной проверке. Необходимо, чтобы такая шкала, по возможности, описывала максимальное количество экспериментальных данных, коррелирующих с другими шкалами, причем с сохранением высокого качества корреляций.

Мы предприняли попытку создания одной из таких шкал и апробировали ее на большом числе различных реакционных серий, в том числе и с участием элементоорганических соединений.

1. Модель фронтального стерического эффекта и шкала R_s

Модель фронтального стерического эффекта и ее математический аппарат достаточно подробно представлены в работах [74, 188], поэтому мы ограничимся лишь кратким их описанием. В основе модели лежит представление о фронтальном характере стерического эффекта, т. е. о простом механическом экранировании реакционного центра заместителем (рис. 1), причем эта модель позволяет описать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, исходя лишь из его строения и

конформации. В качестве исходных данных используются параметры, описывающие строение молекул, — длины связей и валентные углы.

В рамках кинетической теории активных столкновений с помощью несложной математической процедуры легко показать, что стерический эффект заместителя пропорционален той площади, которую он занимает на сфере, отделяющей его от реакционного центра. При этом конечное выражение для константы скорости реакции соединения с определенным заместителем имеет следующий вид:

$$k_R = \left(1 - \sum_{i=1}^n r_i^2 / 4R_i^2 \right) Z \exp(-E/RT),$$

где r_i — радиус каждого конкретного атома в многоатомном заместителе, R_i — расстояние от этого атома до реакционного центра, Z — частота двойных соударений, E — энергия активации.

Справедливость предложенной модели проверена нами [71] путем сопоставления теоретически рассчитанных на ее основе величин стерического эффекта заместителей (в первую очередь алкильных, а затем и других) с действующими стерическими шкалами E_s , E_s^0 и ν_x , за которыми стоят сотни реакционных серий со стерическим контролем. Во всех случаях были получены превосходные корреляционные зависимости ($r \approx 0,99$), охватывающие практически весь возможный диапазон изменения стерического эффекта (от +1,24 до -4,0 по шкале E_s), что свидетельствует о достаточно корректном описании стерического эффекта на основе предложенной модели. В этой связи для решения задач, неразрешимых или трудноразрешимых в рамках экспериментальных операционных шкал, была предложена чисто расчетная стерическая шкала R_s , которая по причинам, подробно описанным в [71], была введена как

$$R_s = 30 \lg \left(1 - \sum_{i=1}^n r_i^2 / 4R_i^2 \right).$$

Данная шкала хорошо коррелирует с эмпирическими шкалами, адекватно описывая стерический эффект самых разнообразных заместителей. Так, например, большинство галоген-, окси-, алкилтио- и алкоксизаместителей удовлетворительно описываются общей с алкильными заместителями зависимостью в координатах R_s — E_s [71]:

$$R_s = (-1,702 \pm 0,032) + (0,730 \pm 0,022) E_s, \quad (3)$$

$$n=35, \quad r=0,9854, \quad S_0=0,141.$$

В то же время необходимо подчеркнуть, что такой предельно упрощенной стерической модели не следует придавать строгого физического смысла [71, 188]. Несмотря на то, что хорошее качество корреляций типа (3) вроде бы оправдывает принятые допущения, стерический эффект заместителя, несомненно, нельзя сводить только к экранированию реакционного центра, полностью игнорируя энергетические вклады от других типов стерических взаимодействий. Эффект экранирования следует рассматривать лишь как один из компонентов стерического влияния, который в силу каких-то причин (возможно, просто формальных) линейно связан с суммарным эффектом.

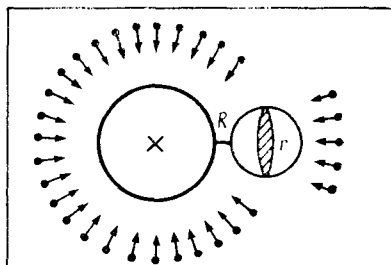


Рис. 1. Атака на замещенный реакционный центр

Таким образом, предложенная модель является скорее формальной, чем физической. Но в то же время, она представляет достаточно удачный способ корректного расчета стерического эффекта различных заместителей и может быть весьма полезной при решении самых разнообразных задач. Проиллюстрируем это ниже на некоторых примерах.

2. Принцип изостерности

Стандартные реакционные серии, лежащие в основе эмпирических шкал, накладывают ряд серьезных ограничений на возможность определения стерических констант заместителей. Так, в шкале E_s и производных от нее шкалах E_s^c и E_s^o стандартная реакционная серия — гидролиз сложных эфиров — не позволяет определять стерические константы гетероатомных заместителей типа OR, SR, NR₂ и т. д.

В этих случаях на практике используется принцип изостерности, состоящий в том, что стерический эффект какого-либо гетероатомного заместителя приравнивается эффекту соответствующего (изостерного) алкила [3].

Поскольку рассмотренная выше модель позволяет непосредственно рассчитать стерический эффект любого гетероатомного заместителя, имеется возможность проверить, насколько соблюдается в ее рамках указанный принцип и каковы границы его применимости. Это было сделано нами [71] на примере ряда алкоксильных и тиоалкильных заместителей путем сопоставления рассчитанных для них R_s -констант с таковыми для изостерных углеводородных аналогов.

Оказалось, что в каждом из рядов выполняются превосходные линейные соотношения:

$$R_s(\text{OR}) = (0,812 \pm 0,115) + (1,256 \pm 0,053) R_s(\text{CH}_2\text{R}),$$

$$n=8, \quad r=0,9954, \quad S_0=0,058;$$

$$R_s(\text{SR}) = (-0,459 \pm 0,039) + (0,976 \pm 0,018) R_s(\text{CH}_2\text{R}),$$

$$n=8, \quad r=0,9994, \quad S_0=0,019.$$

Как следует из полученных корреляционных уравнений, стерические константы заместителей OR и SR линейно связаны с константами CH₂R-групп, но не равны им. Отсюда очевидно, что принцип изостерности должен хорошо работать в рядах однотипных заместителей (например, только OR или только SR), но будет не эффективен в смешанных сериях.

Таким образом, в рамках настоящей модели применение принципа изостерности получает математическое обоснование, и, вместе с тем, отчетливо видны его ограничения. Однако поскольку возможен непосредственный расчет константы R_s для любого гетероатомного заместителя, принцип изостерности в этой шкале вообще утрачивает свое значение.

3. Стерический эффект заместителей у неуглеродных атомов

Как было показано выше, в последнее время в литературе появляется все больше данных, свидетельствующих о существенном вкладе стерического эффекта в реакционную способность многих элементоорганических соединений, причем в ряде работ предполагается наличие линейного соотношения между стерическим эффектом заместителей у того или иного гетероатома и углерода.

С целью выявления чувствительности различных атомов к стерическому эффекту, а также наличия или отсутствия линейных соотношений между стерическим эффектом заместителей у этих атомов и тех же замести-

телей у атома углерода мы сопоставили R_s -константы 25 заместителей у атомов фосфора, серы, мышьяка и сурьмы с константами этих же заместителей у атомов углерода [189]. Позднее этот ряд был расширен до 43 заместителей у 20 элементов (от водорода до свинца).

При этом установлено [189], что стерический эффект заместителя закономерно уменьшается с увеличением размера центрального атома. В то же время, между стерическим эффектом заместителей у каждого изученного гетероатома и стерическим эффектом заместителей у атома углерода имеется строгая линейная зависимость ($r \geq 0,99$);

$$R_s(\Theta) = A_0 + A_1 R_s(C),$$

где $R_s(\Theta)$ — стерические константы заместителей у атома того или иного элемента, а $R_s(C)$ — стерические константы этих же заместителей у атома углерода.

Полученные результаты полностью согласуются с изложенными выше литературными данными, согласно которым стерический эффект заместителей у различных гетероатомов (в частности, у атомов фосфора, серы, кислорода, азота и кремния) хорошо описывается корреляционными уравнениями с использованием углеродных констант.

Установленная линейная зависимость между стерическими эффектами заместителей у различных атомов и у атома углерода снимает проблему определения стерических констант заместителей для каждого отдельного элемента, поскольку при анализе реакционной способности элементорганических соединений можно с равным успехом использовать стерические константы заместителей у атома углерода.

4. Стерический эффект и конформация заместителя

Очевидно, что стерический эффект того или иного заместителя в рамках обсуждаемой модели непосредственно и весьма существенным образом связан с его конформацией. В частности, конформационно чувствитель-

ным является параметр R_i в выражении $\sum_{i=1}^n r_i^2 / 4 R_i^2$, отвечающий

расстоянию от каждого из составляющих заместитель атомов до реакционного центра. С одной стороны, это свидетельствует в пользу адекватности модели, поскольку зависимость стерического эффекта от конформации имеет место в действительности [2, 73, 104—106]. С другой стороны, такая конформационная чувствительность может показаться нежелательным фактором, ибо не для каждого заместителя точно известна его конформация. Однако в реальных сериях число таких заместителей невелико. Для большинства же заместителей проблема конформационной неопределенности либо вовсе отсутствует, либо реализация одной из нескольких возможных конформаций заведомо очевидна. Но в таком случае, опираясь на эти заместители, можно перейти и к обратной процедуре, т. е. определить, какая из конформаций реализуется у тех заместителей, у которых доля конформационной неопределенности велика. Для этого достаточно сопоставить теоретические величины R_s для каждой из возможных конформаций (как правило, их не больше двух) с экспериментальным параметром $\lg k$, и выбрать ту, которая наилучшим образом описывается в координатах $\lg k - R_s$ для общей серии (реакционная серия составлена из конформационно однозначных заместителей).

Конкретный пример такого своеобразного конформационного анализа представлен в работе [71] для заместителей CH_2OCH_3 и CH_2SCH_3 . Рассматривались два возможных типа ориентации этих заместителей относительно реакционного центра: трансoidная и конформация со свободным

вращением вокруг связи $\text{CH}_2-\text{Э}$. Сопоставление теоретически рассчитанных для каждой из ориентаций величин R_s с величинами, вычисленными по корреляционному уравнению (3) из экспериментальных значений E_s , показывает, что метилтиометильный заместитель имеет ярко выраженную трансoidную ориентацию, тогда как для метоксиметильного заместителя нельзя исключить свободное вращение, либо реализацию *гош*-формы.

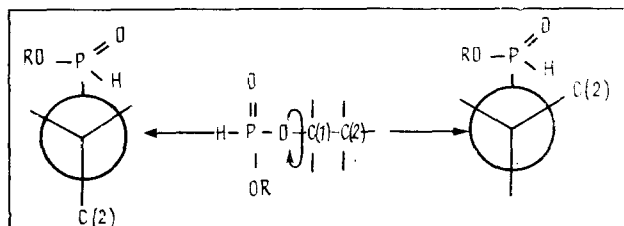


Рис. 2. Конформации алкокси-заместителей в реакциях Пудовика и Абрамова

В работах [190, 191] аналогичным образом исследована динамическая стереохимия диалкилфосфористых кислот и их анионов в реакциях Пудовика и Абрамова. Было показано, что реакционная способность и кислотные свойства свободных диалкилфосфитов хорошо описываются набором R_s -констант, отвечающим наименее стерически загруженной *транс*-ориентации связей $\text{P}-\text{O}$ и $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ в обеих алкоксильных группах у атома фосфора. В то же время, для диалкилфосфит-анионов наилучшее качество корреляций наблюдается в предположении *гош*-ориентации связей $\text{P}-\text{O}$ и $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ в одном из алкоксильных заместителей (рис. 2). Такую ориентацию заместителей можно объяснить электростатическим взаимодействием аниона и поляризованной им алкильной группы.

Таким образом, конформационная чувствительность предлагаемой модели не является ее недостатком, а, напротив, делает ее более гибкой и более полезной в практическом отношении.

5. Анализ реакционной способности органических и элементоорганических соединений

Поскольку предложенная модель позволяет достаточно просто рассчитать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, естественно, что наиболее широкой областью ее применения может стать анализ стерических взаимодействий в самых различных реакционных сериях, и прежде всего там, где стерический эффект заместителей не имеет адекватного выражения в действующих операционных шкалах. В первую очередь, это относится к элементоорганическим соединениям, хотя в последнее время появляется все больше данных о чисто органических реакционных сериях, содержащих сложные разветвления или гетероатомные заместители, стерический эффект которых не может быть описан в эмпирических шкалах. В этом случае теоретический расчет стерического эффекта остается единственной возможностью для эффективного анализа и прогнозирования реакционной способности.

Опыт применения предложенного подхода свидетельствует о его высокой эффективности при описании самых разнообразных реакционных серий как с чисто стерическим контролем, так и со смешанным влиянием электронных и стерических факторов в рамках многопараметрового регрессионного анализа.

**Некоторые типы реакционных серий, описываемые с использованием
стерических констант R_s**

Номер серии	Тип реакционной серии	Q	$N_{ср}$	$R_{ср}$	Ссылки
1	Действующие шкалы стерических постоянных E_s, E_s^0, ν_x	3	35	$>0,98$	[71]
2	Реакции органических соединений азота	19	6	$\sim 0,99$	[192]
3	Реакции органических соединений кислорода	8	5	$\sim 0,96$	[192]
4	Реакции кремнийорганических соединений	5	7	$\sim 0,98$	[192]
5	Реакции фосфорорганических соединений	22	5	$\sim 0,99$	[192]
6	Реакции органических соединений серы	4	5	$\sim 0,98$	[192]
7	Реакции органических соединений мышьяка	4	4	$\sim 0,98$	[192]
8	Реакции магнийорганических соединений	1	5	0,958	[192]
9	Диссоциация фосфорных, фосфоновых и фосфиновых кислот в водной и водно-спиртовых средах	9	9	$>0,99$	[193]
10	Диссоциация диалкилфосфористых кислот в абсолютном пропаноле	1	5	0,966	[190]
11	Присоединение диалкилфосфитов к непредельным соединениям (реакции Пудовика и Абрамова)	10	8	$>0,98$	[190, 191, 194, 195]
12	Комплексообразование ионов никеля и кобальта с циклическими и ациклическими дитиокислотами фосфора	8	7	$\sim 0,97$	[196]
13	Реакции циклических и ациклических изопианатофосфитов с дифенилкарбодиимидом	2	4	$>0,99$	[197, 198]
14	Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к фосфорилированным алленам и ацетиленам	2	6	$>0,98$	[199]
15	Реакция дитиокислот фосфора с гидроксидом кумола	4	66	$>0,97$	[200]
16	Реакция Вильямсона в ряду хлорметилфосфиноксидов	2	24	$\sim 0,99$	[201]
17	Реакция желатина с альдегидами	1	6	0,989	[202]
18	<i>цис-транс</i> -Изомеризация этиленов	2	6	$>0,97$	[188]

Примечание. Принятые обозначения: Q — количество реакционных серий, $N_{ср}$ — среднее количество точек в корреляции, $R_{ср}$ — средний коэффициент корреляции.

Некоторые типы органических и элементоорганических реакционных серий, которые успешно описываются с использованием R_s -констант, представлены в таблице.

Первые 8 типов реакционных серий в таблице — это литературные данные, которые уже обрабатывались ранее с применением других стерических шкал. Сравнительный анализ качества корреляций свидетельствует о том, что шкала R_s описывает данные реакционные серии, во всяком случае не хуже тех разнообразных шкал ($E_s, E_s^0, \nu_x, \nu_x(NR^1R^2), \nu_x(P), \nu_x(SR), E_s(Si)$ и др.), которые использовались в оригинальных корреляциях. Экспериментальное исследование остальных реакционных серий (серии 9—18) проводилось нами либо самостоятельно, либо в соавторстве, что отражено в соответствующих литературных ссылках. Как следует из таблицы, шкала R_s дает хорошие результаты при описании реакционной способности самых разнообразных ЭОС в различных типах реакций — от кислотно-основных свойств до процессов комплексообразования. При этом часто удается выявить закономерности, которые не могут быть обнаружены в рамках действующих экспериментальных шкал. Так, например, при повторном экспериментальном изучении процессов диссоциации различных типов кислот фосфора (фосфорных, фосфоновых и фосфиновых)

[193] удалось не только уточнить величины pK_a для некоторых кислот, но и обнаружить, что в координатах pK_a-R_s для этих типов кислот имеются раздельные зависимости, т. е. данная реакционная серия, которая в химии ФОС выбрана в качестве стандартной, не является единой реакционной серией. Этот вывод был подтвержден также изучением брэнстедовских зависимостей.

Таким образом, предложенный подход оказывается весьма эффективным при анализе самых разнообразных химических процессов, а также при решении теоретических вопросов, связанных с проблемой стерического эффекта. Являясь предельно упрощенным, он обеспечивает все же достаточно корректное описание стерических взаимодействий, проясняя до некоторой степени и их природу. Опираясь на простой и доступный математический аппарат, он позволяет рассчитать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, исходя из его строения и конформации и может быть полезным на пути понимания и прогнозирования взаимосвязи между строением и реакционной способностью органических и элементоорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown H. C. // J. Chem. Soc. 1956. P. 1248.
2. Gallo R. // Prog. Phys. Org. Chem. 1983. V. 14. P. 145.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
4. Егорочкин А. Н. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1335.
5. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
6. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978.
7. Кабачник М. И. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 1523.
8. Дюмаев К. М., Королев Б. А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2065.
9. Корженевская Н. Г. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. С. 1311.
10. Клайн В., Де ла Мар П. В. Д. Успехи стереохимии. М.: Госхимиздат, 1961. 744 с.
11. Потапов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1988. 464 с.
12. Пространственные эффекты в органической химии/Под ред. М. С. Ньюмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 719 с.
13. Тафт Р. У. // Пространственные эффекты в органической химии/Под ред. М. С. Ньюмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 562.
14. Tolman C. A. // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 313.
15. Shaw B. L. // J. Organometal. Chem. 1980. V. 200. P. 307.
16. Eaborn C. // Ibid. 1982. V. 239. P. 93.
17. Касухин Л. Ф., Гололобов Ю. Г. // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1978. С. 477.
18. Hwu J. T., Wang N. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1599.
19. Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И. // Успехи химии. 1969. Т. 38. С. 1751.
20. Истомин Б. И., Баранский В. А. // Там же. 1982. Т. 51. С. 394.
21. Гололобов Ю. Г. // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Казань, 1985. С. 146.
22. Taft R. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3125.
23. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
24. Dostrowsky J., Hughes R., Ingold C. K. // J. Chem. Soc. 1946. P. 173.
25. De Tar D. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1254.
26. De Tar D. F. // Ibid. 1974. V. 96. P. 1255.
27. De Tar D. F., Tenpas C. I. // Ibid. 1976. V. 98. P. 7903.
28. Кузьмин В. Е., Позигун Д. В., Лозицкая Р. Н. и др. Моделирование пространственных факторов с помощью стерических индексов реакционной способности. Щелочной гидролиз сложных эфиров. Одесса, 1984. 13 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 12.10.84, № 6671-84Деп.
29. Камалов Г. Л., Кузьмин В. Е. // Тез. докл. 15 Укр. конф. по орг. химии. Ужгород, 1986. С. 32.
30. Кузьмин В. Е., Позигун Д. Е., Позигун В. В. и др. // Там же. С. 398.
31. Кузьмин В. Е., Камалов Г. Л., Лозицкая Р. Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. С. 610.
32. Кузьмин В. Е., Камалов Г. Л., Лозицкая Р. Н. и др. // Структура органических соединений и механизмы реакций. Киев: Наук. думка, 1986. С. 62.

33. Motoc I., Muowtariu I. // IUPAC. Macro. Florence. 1980. Intern. Symp. Macromol. 1980. V. 2. S. 99.
34. Becker F. Z. // Z. Naturforsch. A. 1959. B. 14. S. 547.
35. Becker F. Z. // Ibid. B. 1960. B. 15. S. 247.
36. Becker F. Z. // Ibid. B. 1961. B. 16. S. 236.
37. Bohle M., Martin D. // Z. Chem. 1977. B. 17. S. 229.
38. Percing P. G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. P. 268.
39. De Tar D. F., Binzet S., Darba P. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 2074.
40. Carrion F., Dewar M. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3531.
41. Nöwak W., Baraldi T. // J. Mol. Struct. Theor. Chem. 1989. V. 184. S. 231.
42. Kubora T., Ezumi K., Yamakawa N. et al. // Chem. and Pharm. Bull. 1982. V. 30. P. 398.
43. Jorgensen W. L., Allen L. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 567.
44. Rank A., Andor J. F., Frick W. G. et al. // Ibid. 1971. V. 93. P. 6507.
45. Grafland T., Nheuport W. E., Engbert J. B. F. N. // Ibid. 1981. V. 103. P. 4490.
46. Hiroshi F., Yoshita M., Jun E. et al. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 2568.
47. Станкевич М. И., Станкевич И. В., Зефирова Н. С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 337.
48. Balaban A. T. // Lect. Notes. Chem. 1980. V. 15. P. 22.
49. Lal R. S. // Curr. Sci. (India). 1982. V. 51. P. 775.
50. Schug J. C., Viers J. W., Seeman J. I. // J. Pharm. Sci. 1984. V. 73. P. 1472.
51. Лобковский Э. Б. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. С. 66.
52. Bartell L. S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 827.
53. Tolman C. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2956.
54. Xing-Fu L., Ying-Ting X., Xi-Zhang F. et al. // Inorg. chim. acta. 1986. V. 116. P. 75.
55. Xing-Fu L., Xi-Zhang F., Ying-Ting X. et al. // Ibid. 1986. V. 116. P. 85.
56. Xing-Fu L., Tiang-Gi S., Ao-Ling G. et al. // Ibid. 1987. V. 129. P. 227.
57. Xing-Fu L., Tiang-Gi S., Ao-Ling G. et al. // Ibid. 1987. V. 129. P. 235.
58. Xing-Fu L., Peng-Nim S., Ao-Ling G. et al. // Ibid. 1987. V. 129. P. 245.
59. Xing-Fu L., Ao-Ling G. // Ibid. 1987. V. 131. P. 129.
60. Mingos D. M. P. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 464.
61. Имянитов Н. С. // Координац. химия. 1985. Т. 11. С. 1041.
62. Имянитов Н. С. // Там же. 1985. Т. 11. С. 1171.
63. Имянитов Н. С. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. С. 916.
64. Wipke W. T., Gund P. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 299.
65. Wipke W. T., Gund P. // Ibid. 1976. V. 98. P. 8107.
66. Titova S. N., Bychkov V. T., Domrachev G. A. et al. // Inorg. Chem. Acta. 1981. V. 50. P. 71.
67. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. С. 75.
68. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 108.
69. Tumanov An. A., Zakharov L. N., Sennikov P. G. et al. // J. Organometal. Chem. 1984. V. 263. P. 213.
70. Lobkovsky E. B. // Ibid. 1984. V. 277. P. 53.
71. Галкин В. И., Черкасов Р. А. // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1981. Т. 18. С. 111.
72. Komatsuzaki T., Sakakibara V., Hirota M. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 39. P. 3309.
73. Charton M. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 3995.
74. Charton M. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt 2. 1983. P. 97.
75. Motoc I., Balaban A. T. // Rev. roum. chim. 1982. V. 27. P. 739.
76. Newman M. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4783.
77. Mac Phee J. A., Panaye A., Dubois J. E. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1164.
78. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977. 240 с.
79. Taft R. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 4538.
80. Mager H. // Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 509.
81. Hancock C. K., Meyers E. A., Yager B. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 4211.
82. Hancock C. K., Falls C. P. // Ibid. 1961. V. 83. P. 4214.
83. Hancock C. K., Yager B. J., Falls C. P. // Ibid. 1963. V. 85. P. 1297.
84. Roberts D. D. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 2714.
85. Палм В. А. // Корреляционные уравнения в органической химии. Т. 1. Тарту: Изд-во Тартусского гос. ун-та, 1962. С. 3.
86. Богатков С. В., Попова А. Ф., Литвиненко Л. М. // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1969. Т. 6. С. 1011.
87. De Tar D. F. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 5174.
88. Cartledge F. K. // Organometallics. 1983. V. 2. P. 425.
89. Mac Phee J. E., Panaye A., Dubois J. E. // Tetrahedron Lett. 1978. V. 35. P. 3293.
90. Mac Phee J. E., Panaye A., Dubois J. E. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 3553.
91. Panaye A., Mac Phee J. E., Dubois J. E. // Ibid. 1980. V. 36. P. 759.
92. Fellous P., Luft R. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5593.

93. *Charton M.* // *Ibid.* 1975. V. 97. P. 1552.
94. *Charton M.* // *Ibid.* 1975. V. 97. P. 3691.
95. *Charton M.* // *Ibid.* 1975. V. 97. P. 3694.
96. *Charton M.* // *J. Org. Chem.* 1976. V. 41. P. 2217.
97. *Charton M., Charton B. I.* // *Ibid.* 1978. V. 43. P. 2383.
98. *De Tar D. F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 7205.
99. *Конпель И. А.* // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1965. Т. 2. С. 26.
100. *Mac Phee J. A., Dubois J. E.* // *Tetrahedron Lett.* 1976. P. 2471.
101. *Charton M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 5687.
102. *Charton M.* // *J. Org. Chem.* 1979. V. 44. P. 903.
103. *De Tar D. F.* // *Ibid.* 1980. V. 45. P. 5166.
104. *Unger S. H., Hansch C.* // *Prog. Phys. Org. Chem.* 1976. V. 12. P. 91.
105. *Seeman J. I., Secor H. V., Hartung H. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 7741.
106. *Seeman J. I., Secor H. V., Chavdarian C. G. et al.* // *J. Org. Chem.* 1981. V. 41. P. 3040.
107. *Fujita T., Nishioka T.* // *Prog. Phys. Org. Chem.* 1976. V. 12. P. 49.
108. *Cervený L., Ruzické V.* // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1969. V. 34. P. 1570.
109. *Истомин Б. И., Пальм В. А.* // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1972. Т. 9. С. 433.
110. *Kramer C. R.* // *Z. Phys. Chem.* 1989. B. 270. S. 257.
111. *Kramer C. R.* // *Ibid.* 1989. B. 270. S. 515.
112. *Charton M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 615.
113. *Charton M.* // *Ibid.* 1969. V. 91. P. 619.
114. *Charton M., Charton B. I.* // *J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 8.
115. *Истомин Б. И., Баранский В. А.* // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1975. Т. 11. С. 963.
116. *Савельянов В. П.* // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 668.
117. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1971. 290 с.
118. *Керри Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. 519 с.
119. *Кабачник М. И.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. С. 393.
120. *Кодолов В. И., Спасский С. С.* // Успехи химии. 1964. Т. 33. С. 1501.
121. *Чернокальский Б. Д., Гаврилов В. И., Гельфонд А. С.* // Строение и реакционная способность органических соединений/Под ред. Б. А. Арбузова. М.: Наука, 1978. С. 187.
122. *Имянитов Н. С., Шмелев Г. Н.* // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2161.
123. *Chremos G. N., Zimmerman H. K.* // *Chimia.* 1964. V. 18. P. 263.
124. *Alder P. W.* // *Chem. Rew.* 1989. V. 89. P. 1215.
125. *Menshutkin A.* // *Ann. Chem.* 1879. B. 195. S. 334.
126. *Schmidt J., Mitzner R.* // *Wiss. Z. Päd. Hochschule. K. Liebknecht. Potsdam.* 1987. B. 31. S. 23.
127. *Дегурко Т. А., Геваза Н. И., Станинец В. И.* // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 649.
128. *Литвиненко Л. М., Попов А. Ф., Гельбина Ж. И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 343.
129. *Попов А. Ф., Кравченко В. В., Пискунова Ж. П. и др.* // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1979. Т. 16. С. 327.
130. *Попов А. Ф., Матвеев А. А., Пискунова Ж. П.* // Там же. 1986. Т. 23. С. 300.
131. *Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Митченко Е. С.* // Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. С. 1970.
132. *Олейник Н. М., Литвиненко Л. М., Садовский Ю. С. и др.* // Там же. 1980. Т. 16. С. 1469.
133. *Попов А. Ф., Матвеев А. А., Пискунова Ж. П.* // Тез. докл. 15 Укр. респ. конф. по орг. химии. Ужгород, 1986. С. 218.
134. *Попов А. Ф., Матвеев А. А., Пискунова Ж. П.* // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1986. Т. 23. С. 302.
135. *Костенков Л. И., Перепичка И. Ф., Попов А. Ф.* // Тез. докл. 15 Укр. респ. конф. по орг. химии. Ужгород, 1986. С. 217.
136. *Попов А. Ф., Костенков Л. И., Перепичка И. Ф.* // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1986. Т. 23. С. 383.
137. *Гавенас Г. А., Денис Г. И., Адомене О. К.* // Там же. 1984. Т. 21. С. 304.
138. *Коршунов С. Н., Слюсарева О. М., Коржова Н. В. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. С. 40.
139. *Данилевичюс М. В., Денис Г. И., Адомене О. К.* // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1979. Т. 16. С. 439.
140. *Коржова Н. В., Писарева В. С., Упиновская Л. В.* // Осн. орг. синтез и нефтехимия. 1975. Т. 2. С. 99.
141. *Веселов В. Ф., Греков А. Н., Журичко А. А.* // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. С. 1093.
142. *Акишнев В. В., Драголов В. В., Чимишкян А. П.* // Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. С. 305.

143. Янчук Н. И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2411.
144. Antelo J. M., Arce F., Armesto J. L. // Intern. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17. P. 1231.
145. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1965. Т. 2. С. 57.
146. Rao M. A. // J. Indian. Chem. Soc. 1987. V. 64. P. 213.
147. Драголов В. В., Акшенцев В. В., Чимишкян А. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. С. 805.
148. Соммер И. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966. 190 с.
149. Милешкевич В. П., Новикова Н. Ф. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 85.
150. Gornowicz C. A., Ryan J. W., Speier J. L. // J. Org. Chem. 1961. V. 33. P. 2918.
151. Sheim U., Grosseruyken H., Rühman K. et al. // J. Organometal. Chem. 1985. V. 293. P. 29.
152. Jaffe H. H., Freedman L. D., Doak G. O. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2209.
153. Jaffe H. H., Freedman L. D., Doak G. O. // Ibid. 1954. V. 76. P. 1548.
154. Рейсфельд В. С. // Тр. конф. по применению корреляционных уравнений в органической химии/Под ред. Р. Заградника, Э. Коутского. Тарту, 1962. Т. 1. С. 214.
155. Истомин Б. И., Баранский В. А., Лобанов А. Д. // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1975. Т. 12. С. 69.
156. Баранский В. А., Истомин Б. И., Калабина А. В. // Там же. 1976. Т. 13. С. 263.
157. Баранский В. А., Истомин Б. И. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 249. С. 407.
158. Koketsu J., Kitamura K. // Men. Chubu. Inst. Technol. A. 1981. V. 17. P. 73.
159. Bordwell G. F., Friend N. E. // Tetrahedron Lett. 1977. P. 1121.
160. Касухин Л. Ф., Кухарь В. П. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 970.
161. Касухин Л. Ф., Пономарчук М. П., Сологуб Л. С. и др. // Тез. докл. 8 Всесоюз. конф. по химии фосфорорг. соединений. Казань, 1985. С. 86.
162. Гололобов Ю. Г., Касухин Л. Ф., Песоцкая Г. В. и др. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 1974.
163. Пономарчук М. П., Касухин Л. Ф., Будилова И. Ю. и др. // Там же. 1980. Т. 50. С. 1937.
164. Гололобов Ю. Г., Касухин Л. Ф. // Там же. 1979. Т. 49. С. 961.
165. Истомин Б. И., Баранский В. А., Сухоруков Ю. И. // Там же. 1980. Т. 50. С. 2138.
166. Corrin R., Fernan I. M., Guerin C. // Nouv. J. Chim. 1984. V. 8. P. 279.
167. Гарабаджиу А. В., Шибаев В. И., Лаврентьев А. Н. и др. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1501.
168. Якиншин В. В., Мещеряков Н. М., Игнатов М. Е. и др. // Там же. 1985. Т. 55. С. 1421.
169. Крутиков В. И., Лаврентьев А. Н., Масленников Н. Г. // Там же. 1981. Т. 51. С. 46.
170. Матрюкова Т. А., Генкина Г. К., Канянова Р. М. и др. // Там же. 1987. Т. 57. С. 2215.
171. Пудовик А. Н., Коновалова И. В., Какурина В. П. и др. // Там же. 1974. Т. 44. С. 263.
172. Савельянов В. П. // Там же. 1987. Т. 57. С. 2403.
173. Чернокальский Б. Д., Гамаюрова В. С., Камай Г. Х. // Там же. 1966. Т. 36. С. 1677.
174. Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Ведлер Э. Г. // Там же. 1976. Т. 46. С. 2073.
175. Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Дайнеко З. Г. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. С. 576.
176. Гаврилов В. И. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 413.
177. Валиуллина В. А., Чернокальский Б. Д. // Там же. 1978. Т. 48. С. 1083.
178. Хлебников В. И., Гаврилов В. И., Чернокальский Б. Д. // Там же. 1978. Т. 48. С. 1581.
179. Всесвятская Н. Ю., Цыганков Д. Е., Быков А. М. и др. // Журн. орг. химии. 1985. Т. 21. С. 2041.
180. Srinivasan G., Challamani A., Rajagopel S. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 1201.
181. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н., Муравьянский Д. Е. и др. // Тез. докл. 17 Всес. конф. по синтезу и реакционной способности орг. соединений серы. Тбилиси, 1989. С. 74.
182. Kawazoe Y., Ninomiya S., Kohde K. et al. // Tetrahedron Lett. 1986. P. 2897.
183. Визгерт Р. В., Максименко Н. Н., Рублева Л. И. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. С. 2429.
184. Туулметс А. В. // Реакционная способность орг. соединений (Тарту). 1964. Т. 1. С. 89.
185. Туулметс А. В. // Там же. 1967. Т. 4. С. 17.
186. Клебанов М. С., Кравчук Т. Н., Смирнов Ю. И. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 59. С. 157.
187. Соловейчик Г. Л., Гаврилов А. Б., Стрелец В. В. // Металлоорг. химия. 1989. Т. 2. С. 431.
188. Галкин В. И., Саяхов Р. Д., Черкасов Р. А. // Там же. 1990. Т. 5. С. 986.

189. Галкин В. И., Саяхов Р. Д., Черкасов Р. А. // Докл. АН СССР, 1988, Т. 299, С. 884.
190. Галкин В. И., Хабибуллина А. Б., Смирнов В. Н. и др. // Там же, 1987, Т. 292, С. 619.
191. Галкин В. И., Хабибуллина А. Б., Гайфутдинова Э. Р. и др. // Там же, 1987, Т. 296, С. 407.
192. Саяхов Р. Д. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 1990. 213 с.
193. Галкин В. И., Саяхов Р. Д., Гарифзянов А. Р. и др. // Металлоорг. химия, 1990, Т. 5, С. 994.
194. Галкин В. И., Хабибуллина А. Б., Бахтиярова И. В. и др. // Журн. общ. химии, 1988, Т. 58, С. 1002.
195. Галкин В. И., Бахтиярова И. В., Собанов А. А. и др. // Докл. АН СССР, 1985, Т. 285, С. 634.
196. Осипиников В. В., Галкин В. И., Гарифзянов А. Р. и др. // Журн. общ. химии, 1985, Т. 55, С. 357.
197. Галкин В. И., Хафизова Г. С., Коновалова И. В. и др. // Докл. АН СССР, 1988, Т. 301, С. 880.
198. Галкин В. И., Хафизова Г. С., Коновалова И. В. и др. // Журн. общ. химии, 1990, Т. 60, С. 4525.
199. Хусанова И. Г., Галкин В. И., Черкасов Р. А. // Там же, 1990, Т. 60, С. 995.
200. Черезова Е. И., Саяхов Р. Д., Галкин В. И. и др. // Там же, 1990, Т. 60, С. 530.
201. Ткаченко С. Е., Яркевич А. И., Цветков Е. И. и др. // Докл. АН СССР, 1990, Т. 315, С. 628.
202. Галкин В. И., Валитова В. М., Черкасов Р. А. и др. Влияние строения карбо-
нильных соединений на их реакционную способность с желатином. Казань,
1984, 8 С. Рукопись деп. в ОИПНТХИМ, г. Черкассы, 16.07.84. № 656-ХП-Деп.
84.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина