

Индуктивный эффект заместителей в корреляционном анализе: проблема количественной оценки

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

Казанский государственный университет

420008 Казань, ул. Ленина, 18, факс (843) 238–0994

Проведена систематизация имеющихся к настоящему моменту литературных данных, связанных с количественной оценкой индуктивного взаимодействия функциональных групп в молекулах органических и элементоорганических соединений. Обобщены собственные данные авторов, посвященные разработке новой модели индуктивного эффекта, позволяющей проводить теоретический расчет индуктивных констант разнообразных заместителей у любых реакционных центров. Обсуждается возможность использования разработанного подхода для решения некоторых важных теоретических вопросов, имеющих отношение к проблеме индуктивного эффекта, таких как индуктивное влияние в молекулах элементоорганических соединений и индуктивный эффект алкильных групп. Библиография — 132 ссылки.

Оглавление

I. Введение	695
II. Индуктивный эффект заместителей в химии органических и элементоорганических соединений	696
III. Проблема единой шкалы индуктивных постоянных	701
IV. Аддитивная модель индуктивного эффекта	702

I. Введение

Связь строения органических и элементоорганических соединений с их реакционной способностью представляет одну из фундаментальных проблем современной химии. Суммарное взаимодействие заместителя с реакционным центром принято подразделять на индуктивную, резонансную и стерическую составляющие, корректное разделение которых является сейчас одним из главных препятствий, сдерживающих дальнейшее развитие количественной органической химии и корреляционного анализа. Трудность решения этого вопроса состоит в том, что в рамках наиболее распространенных в настоящее время эмпирических методов количественной оценки влияния заместителей на базе стандартных реакционных серий крайне сложно (если только вообще возможно) выработать какие-либо достоверные критерии разделения суммарного эффекта на элементарные составляющие. Многочисленные попытки, предпринимае-

мые в этом направлении, всегда основывались на тех или иных постулатах и допущениях, которые вначале выглядели вполне обоснованными, однако в дальнейшем с развитием теории и экспериментальных методов рано или поздно подвергались сомнению и критике, а нередко и вовсе отвергались. В конечном итоге это привело к созданию огромного числа различных экспериментальных шкал индуктивных постоянных с весьма туманным физическим смыслом и трудно предсказуемыми границами применения.

В этой ситуации становится вполне понятным резко возросший в последнее время интерес к количественной оценке различных эффектов заместителей на основе неэмпирических методов. Из последних наиболее строгими, безусловно, следует признать неэмпирические методы расчета полной энергии системы и составляющих ее вкладов, т.е. квантово-химические методы *ab initio*. Однако в применении к реальным реакционным сериям, интересующим химиков-исследователей, такого рода расчеты сдерживаются целым рядом объективных причин, основными из которых являются возможности компьютерных и программных средств, а также большая трудоемкость и высокая стоимость расчетов. Все это делает расчеты *ab initio* для подавляющего большинства современных реакционных серий, особенно с участием сложных органических и элементоорганических соединений, попросту нецелесообразными.

Это обстоятельство, в свою очередь, стимулировало развитие различных неквантово-химических методов расчета, низкая точность которых в значительной мере компенсируется их простотой и доступным математическим аппаратом. Часто такая точность бывает вполне достаточной для решения конкретных задач, возникающих при исследовании реакционной способности и механизмов реакций. Среди таких подходов наиболее перспективным, с нашей точки зрения, является построение тех или иных моделей проявления эффекта, основанных, как правило, на достаточно простых физических законах и потому обладающих

А.Р.Черкасов. Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений КГУ. Телефон: (843–2) 31–8186.

Область научных интересов: количественная химия органических и элементоорганических соединений.

В.И.Галкин. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (843–2) 31–8186.

Область научных интересов: количественная химия органических и элементоорганических соединений.

Р.А.Черкасов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой. Телефон: (843–2) 31–8186.

Область научных интересов: синтез, строение и реакционная способность элементоорганических соединений.

Дата поступления 30 января 1996 г.

весьма прозрачным физическим смыслом. Имеющийся у нас опыт работы в области стерического эффекта^{1–3} показывает чрезвычайно высокую эффективность моделирования как метода количественной оценки влияния заместителей. Так, разработанная нами модель фронтального стерического эффекта позволяет не только адекватно и с высокой степенью точности рассчитывать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, но и решать многие другие задачи, неразрешимые или трудноразрешимые в рамках действующих эмпирических шкал.

Таким образом, можно с уверенностью констатировать, что моделирование как метод количественного анализа реакционной способности является наиболее перспективным в развитии количественной органической химии и корреляционного анализа.

В настоящем обзоре во избежание дублирования материала, уже вошедшего в известные обзоры и монографии^{4–11}, основные подходы к количественной оценке индуктивного влияния заместителей рассмотрены лишь в пределах, необходимых для понимания существа рассматриваемой проблемы. Основное внимание уделено возможности моделирования индуктивного эффекта с целью разработки единого универсального подхода к количественной теоретической оценке индуктивных констант любых заместителей у любых реакционных центров. Мы полагаем, что разработанная нами модель индуктивного эффекта дает в руки исследователей надежный инструмент оценки взаимосвязи между структурой и реакционной способностью органических и элементоорганических молекул.

II. Индуктивный эффект заместителей в химии органических и элементоорганических соединений

Представление о взаимном влиянии атомов и групп возникло уже в ходе создания теории химического строения; впоследствии изучение закономерностей внутримолекулярных взаимодействий заняло одно из центральных мест в химических исследованиях. Существует большое число подходов к оценке эффектов электронного взаимодействия функциональных групп в молекуле, однако наиболее адекватной считается теория электронных смещений, в рамках которой и развивались представления об индуктивном эффекте.⁴

Термин «индукция» происходит от латинского слова *inductio* — наведение. Исторически сложилось, что индуктивный эффект в теории реакционной способности, по аналогии с индуктивным эффектом в электростатике, трактовался как изменение электронной плотности на атоме или функциональной группе под действием тех или иных факторов.

История развития представлений об индуктивном эффекте, а также их приложение к теории реакционной способности изложены в монографии А.Н.Верещагина,⁴ на которую мы многократно ссылаемся.

В настоящем обзоре дано лишь краткое изложение самых существенных аспектов обсуждаемой проблемы, касающихся непосредственно количественного описания индуктивного влияния заместителей.

1. Природа индуктивного эффекта и механизм его передачи

Хотя природа индуктивного эффекта в настоящее время не имеет строгого математического описания, в целом она ясна и сводится к классическому представлению о смещении электронной плотности от атома с меньшей электроотрицательностью к атому с большей. Еще в 1916 г. Льюис впервые на примере хлоруксусной кислоты описал последовательный сдвиг электронных пар связей по цепи атомов, что послужило впоследствии основой для создания теории электронных смещений.^{12–14} Однако что касается механизма передачи

индуктивного влияния, то здесь и по сей день нет полной ясности. В литературе дискутируются два возможных механизма распространения эффекта, каждый из которых имеет свои аргументы «за» и «против», своих сторонников и оппонентов.

Первый механизм, описанный еще Льюисом, предполагает передачу влияния по связям за счет их последовательной поляризации. Электронная асимметрия, возникающая вследствие неравенства электроакцепторных свойств двух связанных атомов, может распространяться вдоль молекулы с помощью механизма, аналогичного электростатической индукции.^{4, 13}

В соответствии с этим механизмом каждому атому или группе присуще некое собственное значение коэффициента проводимости индуктивного влияния. При этом коэффициент проводимости Z не зависит от места расположения фрагмента (атома) между заместителем и реакционным центром. Для последовательной цепи мостиковых фрагментов в системе $X-A-B-C-Y$ общее ослабление эффекта пропорционально произведению коэффициентов затухания индуктивного влияния на каждом промежуточном атоме, так что

$$\sigma(XABC) = \sigma(X)Z(A)Z(B)Z(C),$$

а для цепи из одинаковых атомов

$$\sigma(XA_n) = \sigma(X)Z^n(A).$$

Вычисление параметров Z производится на основе эмпирических соотношений, связывающих либо σ -константы заместителей, содержащих и не содержащих проводящую группу (σ – σ -метод)

$$Z(B) = \frac{\sigma(BX)}{\sigma(X)},$$

либо соответствующие реакционные параметры ρ (ρ – ρ -метод)

$$Z(CH_2) = \frac{\rho(CH_2Y)}{\rho(Y)}.$$

Если существует несколько путей передачи индуктивного влияния заместителя на реакционный центр, т.е. их разделяет несколько проводящих систем, то считается, что индуктивный эффект распространяется по этим системам независимо и аддитивно. В общем случае, в приближении «связевого» механизма, интенсивность индуктивного эффекта должна зависеть от числа связей, разделяющих заместитель и реакционный центр.

Другой механизм передачи индуктивного эффекта предполагает взаимодействие функциональных групп через пространство. Этот механизм индукции — чисто электростатический по своей природе, он имеет столь же давнюю историю, как и представления о смещении электронной плотности вдоль связей. Впервые такой подход был предложен Ингольдом, постулировавшим зависимость интенсивности индуктивного воздействия от наличия электрического поля в пространстве, непосредственно примыкающем к молекуле.¹⁴ Впоследствии электростатический механизм влияния заместителей получил название «эффект поля». Предполагалась его реализация в рамках электростатических ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий, интенсивность которых описывается различными функциями расстояний — r^{-n} ($n = 2-4$).⁵ В этом случае интенсивность индуктивного взаимодействия заместителя с реакционным центром непосредственно зависит от внутримолекулярных расстояний.

В литературе в последнее время отдается предпочтение полювому механизму индуктивного эффекта; все большее число исследователей склонны рассматривать индуктивное

взаимодействие в рамках электростатических представлений.^{4,15} Строго говоря, не следует считать, что механизмы передачи влияния «по связям» и «через пространство» являются альтернативными. Если теория поля хорошо объясняет сам факт кулоновской стабилизации возникающих в молекуле зарядов, то природа их возникновения, т.е. механизм внутримолекулярного перераспределения электронной плотности, все равно остается неясным. В любом случае трудно представить перераспределение электронной плотности без участия молекулярных орбиталей.

2. Количественные методы оценки индуктивного эффекта

Методы, позволяющие количественно описать каждую из составляющих суммарного влияния заместителей на реакционный центр — индуктивную, резонансную и стерическую, — можно условно отнести к трем основным группам. Наибольшее распространение получили эмпирические подходы, в рамках которых эффект заместителя определяется на основе данных о реакционной способности или о физических свойствах молекул. Как правило, при этом используются стандартные процедуры регрессионного анализа. Вторая группа методов базируется на квантово-химических расчетах (неэмпирические и полумэмпирические методы) или на использовании фундаментальных характеристик атомов, групп и молекул, подчиняющихся определенным эмпирическим закономерностям. К этой группе следует отнести также методы, предполагающие построение формальных моделей соответствующих взаимодействий, основанных, как правило, на достаточно простых физических законах. Наконец, отдельную группу составляют топологические подходы, занимающие некое промежуточное положение между методами, относящимися к первой и второй группам.

а. Эмпирические методы. Константы индуктивного взаимодействия

Экспериментальные методы оценки влияния заместителей основаны на возможности представления изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) реакции или активации в виде суммы независимых друг от друга составляющих^{5,7,16}

$$\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_R + \Delta G_S.$$

Каждая из составляющих отражает влияние какого-либо одного эффекта заместителя — индуктивного (I), резонансного (R) и стерического (S). Принципы линейности свободных энергий (ЛСЭ) и полилинейности (ПЛ) позволяют осуществить математическую формализацию задачи о зависимости между строением и реакционной способностью.

Впервые количественная оценка индуктивного влияния заместителей стала возможной в рамках подхода, разработанного Гамметом. Основываясь на принципе ЛСЭ, он предложил использовать для описания ионизации замещенных бензойных кислот¹⁷ получившее широкое распространение эмпирическое уравнение

$$\lg \left(\frac{K}{K_0} \right) = \rho \sigma,$$

где K и K_0 — константы ионизации соответствующих замещенных и незамещенной кислот, σ — универсальная константа, характерная для заместителя в бензольном кольце и сохраняющая постоянство в реакционных сериях, ρ — константа, отражающая чувствительность реакционного центра к изменению влияния заместителя. Поскольку заместители в бензольном кольце (особенно в пара-положении) способны оказывать влияние и по индуктивному, и по резонансному механизму, считается, что гамметовские константы σ отра-

жают это суммарное влияние, т.е. содержат индуктивную и резонансную составляющие.

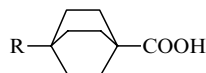
Впоследствии метод Гаммета неоднократно модифицировался, но все преобразования касались в основном химии ароматических соединений.⁶ Для ряда алифатических соединений соотношение Гаммета, как правило, не выполнялось. Тафт высказал предположение, что в случае алифатических соединений существенное значение имеют стерические эффекты заместителей, поэтому чтобы выполнялось соотношение Гаммета, необходимо отделить стерические эффекты от электронных. Он предложил сделать это на основе стандартных реакционных серий щелочного и кислотного гидролиза эфиров карбоновых кислот.¹⁸ Таким способом были определены чисто индуктивные константы алифатических групп.

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left[\lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right],$$

$$\lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_A = E_S,$$

где σ^* — константа заместителя, зависящая исключительно от его индуктивного влияния, k и k_0 — константы скорости для данного соединения и стандартного соединения с заместителем CH_3 , E_S — константа заместителя, отражающая его стерическое влияние, индексы А и В относятся к идентичным во всех других отношениях реакциям щелочного и кислотного гидролиза полных эфиров карбоновых кислот. Фактор 2.48 является константой, введенной с целью приведения шкалы σ^* к масштабу гамметовских констант σ .

Другая модель, позволяющая непосредственно определять индуктивное влияние заместителей, была предложена в 1953 г. Робертсом и Моурлэндом.¹⁹ В этой модели используются константы диссоциации серии 4-замещенных бицикло[2.2.2]октанкарбоновых кислот.



В таких системах резонансный механизм передачи влияния заместителя на реакционный центр невозможен, а жесткая циклическая структура, так же как и ароматическое кольцо, надежно удаляет заместитель от реакционного центра, что практически сводит к нулю стерический эффект заместителя. Вследствие этого в молекулах бициклооктанкарбоновых кислот влияние заместителей на реакционный центр осуществляется исключительно в рамках индуктивного взаимодействия. Таким образом, константы σ^I (иногда используют обозначения σ_1 и σ'), определенные на основе серии диссоциации бициклооктанкарбоновых кислот, отражают только индуктивное влияние соответствующих заместителей.

Вместо бициклооктанкарбоновых кислот можно использовать и другие жесткие полициклические системы, например 3-замещенные адамантан-1-карбоновые кислоты, 3-замещенные бицикло[1.1.1]пентан-1-карбоновые кислоты, *транс*-4-замещенные циклогексанкарбоновые кислоты и ионы хинуклидина.⁴ Полученные на основе этих реакционных серий индуктивные константы заместителей достаточно хорошо коррелируют между собой, что подтверждает корректность пренебрежения в данном случае всеми эффектами, кроме индуктивного. Однако специфика этих модельных систем не позволяет охватить весь набор заместителей.

В качестве меры индуктивного влияния заместителей принято также рассматривать константы σ , свободные от прямого полярного сопряжения. Стандартной реакционной серий при определении таких констант являются замещенные бензойные кислоты. Как правило, в базовые наборы включаются соединения только с мета-заместителями, а в качестве вторичных реакционных серий используются инсу-

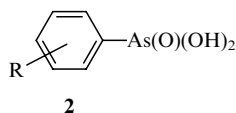
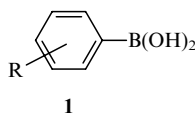
ляционные, т.е. те, в которых реакционный центр отдален от ароматического кольца насыщенной группировкой. Впервые идею использования инсультационных реакционных серий высказал Джаффе,²⁰ предложивший применять в качестве стандартной серии замещенные бензойные кислоты, а в качестве инсультационных — ряды арилуксусных и арилкарбоновых кислот.

Впоследствии этот метод получил широкое развитие.²¹ Было предложено большое число качественно близких шкал индуктивных постоянных, полученных разделением индуктивного влияния и эффекта сопряжения в ароматических системах. Однако следует отметить, что постоянные, «свободные от прямого полярного сопряжения», являются лишь условно индуктивными, поскольку в рамках стандартных серий замещенных бензойных кислот (общих для всех подходов) нельзя исключить возможность сопряжения арильной и карбоксильной групп.⁴

В настоящее время определены индуктивные константы для сотен самых разнообразных заместителей, составляющих более десятка наиболее употребимых шкал. Все они, как правило, хорошо коррелируют между собой. Это вселяет уверенность, что эмпирические индуктивные константы, полученные на основе стандартных реакционных серий, реально отражают донорно-акцепторные свойства заместителей и могут быть адекватно использованы в количественной органической химии.

Примечателен и тот факт, что подход, разработанный Гамметом и Тафтом для органических соединений, оказался применим и для анализа реакционной способности элементоорганических соединений.

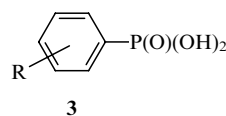
Так, в работе Джаффе и др.²² было замечено, что константы ионизации арилборных **1** и арилмышьяковистых **2** кислот подчиняются уравнению Гаммета, которое применимо и к некоторым другим реакциям этих соединений.^{20, 23}



Неоднократно предпринимались попытки использовать уравнение Гаммета–Тафта для описания реакционной способности кремнийорганических соединений. В частности, было показано, что скорость реакций органосиланов (R_nSiH_{4-n}) со спиртами, аминами и фенолами коррелирует с σ - и σ^* -константами заместителей.⁶ Однако такие попытки вряд ли могут рассчитывать на успех вследствие известной специфики кремнийорганических соединений. В качестве возможного подхода предлагается введение для кремнийорганических соединений новых констант σ_{Si} ,²⁴ которые подобно гамметовским отражают суммарное брутто-влияние заместителя на реакционный центр.

Соотношения, аналогичные уравнению Гаммета, применимы и для описания реакционной способности магний- и ртутьорганических соединений.⁶ Джаффе^{20, 23} отметил хорошую корреляцию σ -констант для некоторых реакций сурьмаорганических соединений. Кроме того, имеется ряд работ, в которых указывается на наличие корреляции между константами диссоциации различных металлокомплексов и σ -константами заместителей в молекулах лигандов. В частности, уравнение Гаммета хорошо описывает константы нестойкости пиридинатов Ni и Ag, 1,10-фенантролиновых комплексов Ni и Fe, медных комплексов ароматических карбоновых кислот и др.⁶ В последнее время появляется все большее число работ, в которых описывается использование корреляционных уравнений для описания реакционной способности металлоорганических соединений, например, производных циркония,²⁵ ванадия,²⁶ никеля,²⁷ рутения,^{28, 29} кобальта^{30–32} и др.

Однако наиболее широкое применение уравнения корреляционного анализа получили в оценке реакционной способности соединений фосфора. Джаффе²² показал, что константы ионизации арилфосфоновых кислот **3** подчиняются уравнению Гаммета.



Впоследствии были найдены и другие примеры использования корреляционных уравнений в химии производных трех- и пятивалентного фосфора. Наиболее общий подход к проблеме корреляционного анализа реакционной способности фосфорорганических соединений (ФОС) разработан Кабачником и Матрюковой.^{8, 9} В качестве базовой реакционной серии для ФОС были предложены производные кислородных кислот четырехкоординированного фосфора. Для оценки влияния заместителей на константу диссоциации кислот P(IV) в воде при 25°C были введены соответствующие специальные фосфорные константы σ^P :

$$\lg K = \lg K_0 + \rho \Sigma \sigma^P,$$

где K_0 — константа диссоциации фосфорноватистой кислоты $H_2P(O)OH$ (в этом случае $\sigma^P(H) = 0$).

Константы σ^P на протяжении многих лет активно использовались и продолжают использоваться при анализе реакционной способности самых различных классов фосфорорганических соединений. Так, установлены линейные корреляции $\Sigma \sigma^P$ с константами диссоциации различных кислородных и дитиокислот фосфора в водно-спиртовых средах,³³ с константами основности фосфинов,³⁴ с константами скорости присоединения брома к эфирам винилфосфиновой и фосфиновой кислот,³⁵ с константами бензильирования натриевых солей дитиокислот фосфора³⁶ и др.

В нашей лаборатории эти константы широко использовались при интерпретации механизмов реакций и реакционной способности тиопроизводных кислот фосфора: их комплексообразующих свойств,^{37–41} констант диссоциации,^{42–44} потенциалов окисления,⁴⁵ констант скорости реакций присоединения,^{46–51} энергий специфической сольватации^{52, 53} и некоторых других свойств.^{54–56} Наилучшим образом σ^P -константы описывают реакционную способность ФОС в реакциях с участием функциональных групп, присоединенных к атому фосфора. Вместе с тем применение величин σ^P для реакций, в которых реакционным центром являются сами атомы трехкоординированного и, особенно, четырехкоординированного фосфора, не во всех случаях было успешным.

Кабачником и Матрюковой⁹ было высказано предположение о различном соотношении вкладов входящих в σ^P -константу индуктивной (σ_I^P) и резонансной (σ_R^P) составляющих при переходе от одной реакции к другой.

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \rho (\sigma_I^P + \alpha \sigma_R^P).$$

Отметим, что это уравнение было успешно использовано при изучении кинетики и механизма реакции цианэтилирования дитиокислот фосфора.^{49, 50}

С развитием $\sigma\rho$ -анализа в органической химии фосфора распространилось мнение, что σ^P -константы носят сложный характер, так как включают индуктивную, резонансную и стерическую составляющие, которые могут быть адекватно описаны с помощью классических «углеродных» постоянных.^{57, 58} Подтверждением тому служит, например, установленная строгая линейная зависимость между стерическими эффектами заместителей у атомов фосфора и углерода.^{59, 60}

В результате утвердилось мнение о единой природе эффектов заместителей в химии органических и элементоорганических соединений,⁴ что делает целесообразным использование в анализе их реакционной способности классических «углеродных» констант.

Однако такой подход срабатывает далеко не всегда, и часто «специальные» элементоорганические константы намного лучше описывают реакционную способность соответствующих классов соединений, чем классические «углеродные».

Отметим, что на сегодняшний день нет полной ясности в вопросе о линейности в индуктивном влиянии заместителей на углеродный и гетероатомный (элементоорганический) реакционные центры. Эта проблема до сих пор остается «больным» местом в количественной теории реакционной способности элементоорганических соединений.

В то же время накопленный к настоящему времени материал позволяет сделать вывод о том, что по крайней мере в классической органической химии эмпирические индуктивные постоянные имеют достаточно универсальный характер и, по-видимому, адекватно отражают индуктивное влияние заместителей.

Надо сказать, что методы определения эмпирических индуктивных констант заместителей вовсе не ограничиваются подходами, базирующимися лишь на рассмотрении общественных данных по реакционной способности. Общеизвестно влияние заместителей на физические свойства молекул в основном состоянии. Обнаружено поистине неисчислимое количество корреляций σ -констант со всевозможными физическими свойствами, так или иначе связанными с распределением электронной плотности.^{4, 61} На основе соответствующих корреляций создано большое число широко используемых эмпирических шкал констант заместителей.⁶² Наиболее часто для этих целей применяются характеристики, полученные с использованием методов ЯМР,^{4, 6, 55, 63} ЯКР,^{4, 14, 64} ИК^{4, 6, 14, 65, 66} и фотоэлектронной спектроскопии,⁴ а также данные по дипольным моментам и поляризуемости молекул.^{4, 6, 14, 67}

Указано на возможность применения уравнения Гаммета для решения отдельных масс-спектрометрических задач и для описания сольватохроного эффекта.⁶ Корреляционные уравнения нашли применение в полярографии,^{18, 25, 26, 41, 68} при характеристике спектров флуоресценции,⁶⁹ изучении некоторых газофазных процессов,^{70–73} сцинтилляционной активности.⁶ С σ -константами заместителей коррелируют угол оптического вращения β -D-галактозидов,⁶ а также параметры, описывающие активность ферментов,⁷⁴ электрическую проводимость некоторых кристаллических соединений и т.д. Число таких корреляций постоянно растет, поскольку все большее количество экспериментальных данных получает количественную интерпретацию на основе корреляционных уравнений.

Таким образом, индуктивные и другие константы заместителей могут адекватно описывать как реакционную способность, так и физические свойства самых разнообразных органических и элементоорганических соединений.

Однако далеко не всегда с помощью полученных зависимостей можно найти σ -константы заместителей, хотя во многих случаях они дают информацию о пространственной структуре молекул, о природе и механизме различных внутримолекулярных взаимодействий.

В последнее время в органической и, особенно, в элементоорганической химии появляется все большее число новых сложных заместителей, которые не имеют, а в ряде случаев принципиально не могут иметь количественного описания в рамках эмпирических методов. Кроме того, как уже отмечалось выше, ни один из эмпирических подходов не претендует и не может претендовать на роль физической модели, способной раскрыть природу и механизм передачи индуктивного влияния. Более того, ни один из описанных подходов не

обладает универсальным математическим аппаратом, количественно определяющим соотношение между структурой и реакционной способностью органических и элементоорганических соединений. Поэтому нет ничего удивительного в том, что в последнее время резко возрос интерес к количественной оценке эффектов заместителей на основе неэмпирических и полумэмпирических методов.

6. Полумэмпирические методы оценки индуктивного эффекта

Методы, основанные на формальном анализе структуры с целью выявления связи между строением и свойством (топологические методы), давно используются в теоретической органической химии.

Развитие топологического подхода в значительной степени связано с применением методов теории графов.⁷⁵ Обычно абстрактная математическая модель структуры — так называемый «молекулярный граф» — характеризуется двумя матрицами: матрицей смежности A , элементы которой A_{ij} эквивалентны элементам A_{ji} и равны 1, если вершины i и j связаны ребром, и 0 — если не связаны; а также матрицей расстояний D , элементы которой D_{ij} эквивалентны D_{ji} и показывают число ребер, лежащих на пути между вершинами i и j . Топологические индексы являются количественными характеристиками таких графов и представляют собой различные комбинации элементов обеих матриц, по смыслу отражающих тот или иной аспект структуры молекулы.

Впервые топологический индекс ввел Винер.⁷⁶ Он ввел индекс W , обозначающий число ребер, связывающих между собой все пары вершин и показывающий степень разветвленности молекулы. Позже были введены и другие сходные с W индексы: индекс I ,⁷⁷ индекс Альтенбурга,⁷⁸ индекс Платта f ,⁷⁹ производный от него индекс N_2 .⁸⁰ Индекс Хосойи Z ⁸¹ отражает расстояние между всеми несвязываемыми вершинами. Индексы Гутмана (M),⁸² Рандича (χ)⁸³ и Кайера (h_x)⁸⁴ являются показателями степени замещения у каждой вершины графа.

Новая группа информационных индексов I_{pc} и I'_{pc} была введена Бончевым.⁸⁵ Эти индексы являются комбинацией индексов W , Z и χ . Группа центрических индексов Балана⁸⁶ — центрический индекс α , биномальный квадратичный α' и биномальный центрический α'' — отражает структуру деревоподобного графа. Эти индексы также связаны с геометрическим строением молекулы.

Все перечисленные индексы применяются в химии. Были найдены корреляции топологических индексов с различными параметрами — растворимостью, температурой кипения, плотностью, диамагнитной восприимчивостью, теплотой атомизации, образования и парообразования, молярным объемом. Получены зависимости высокого качества между топологическими индексами и стерическими параметрами — молекулярным объемом, молекулярной рефракцией, площадью поверхности молекул.^{1, 57} Успешными оказались корреляции топологических индексов со стерическими константами из эмпирических шкал E_s , V_x .

В рамках глобальной проблемы «структура — свойство» использование теории графов очень часто дает адекватные результаты. Однако использование топологических индексов имеет ряд очевидных недостатков: учитываются не все особенности молекулярного строения (например, не учитывается конформация) и, что особенно важно, не ясен их физический смысл. И хотя в ряде случаев имеются корреляции топологических индексов с электронными параметрами (потенциалами ионизации, сродством к электрону, поляризуемостью, химическими сдвигами в спектрах ЯМР, оптическими плотностями и др.),^{1, 57} не приходится говорить о сколько-нибудь серьезном использовании теории графов в оценке электронных эффектов заместителей.

Наряду с чисто топологическим методом оценки влияния структуры молекул на их свойства, не отражающим распре-

деление и перераспределение электронной плотности, можно выделить ряд подходов, в той или иной степени учитывающих взаимное расположение атомов и групп.

Применительно к индуктивному эффекту моделирование взаимодействия заместителя с реакционным центром на основе структурных характеристик и геометрических параметров осуществлялось различными способами. Наиболее известен метод Дьюара, разработанный для производных нафталина. Имеется несколько вариантов этого метода. В рамках одного из них константа Гаммета описывается двухпараметровым уравнением^{4, 74}

$$\sigma = \frac{F_D}{r} + Mq,$$

где F_D — полевая (индуктивная) константа заместителя, r — расстояние от него до реакционного центра в единицах длины ароматической углерод-углеродной связи, M — мезомерная константа, q — избыточный заряд. Первое слагаемое описывает эффект поля, второе — сопряжение. В различных вариантах метода Дьюара получают несколько различающиеся константы F_D и F'_D .

Дальнейшее развитие подхода Дьюара было связано с введением других исходных шкал констант заместителей. Так, шкала $F_D(S)$, созданная для анализа спектров ЯМР ^{19}F , в которой учитывается не только расстояние от заместителя до реакционного центра, но и ориентация заместителей относительно связи $\text{C}-\text{F}$,⁴ существенно отличается от других шкал.

К «условно топологическому» можно отнести метод аддитивного определения индуктивных констант, предложенный Тафтом,^{4, 5} который впервые ввел принцип аддитивности индуктивного влияния. Согласно этому принципу суммарное индуктивное влияние сложного заместителя определяется индуктивными эффектами входящих в него фрагментов.

Подход Дьюара и метод Тафта объединяет то обстоятельство, что они основаны на анализе самих констант заместителей, т.е. их можно классифицировать как эмпирические. Кроме того, оба подхода определенным образом учитывают геометрию и электронное строение молекул: по Дьюару влияние заместителя на реакционный центр определяется их пространственной удаленностью друг от друга, по Тафту — числом и характером разделяющих их фрагментов.

Отметим также подход, позволяющий количественно описывать внутримолекулярные взаимодействия в насыщенных углеводородах и их однотипных производных при помощи инкрементов связей, получивший развитие в работах Татевского.^{87, 88} Связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{X}$ делятся на типы (в соответствии с гибридизацией атома углерода) и на подтипы (в соответствии с числом углеводородных заместителей у каждого из них). В рамках этого подхода в большинстве случаев рассматривались как скалярные свойства — энергетические характеристики, удельные объемы, плотности, рефракции и т.д., так и векторные — полярности связей, дипольные моменты.

Принципиальное отличие полуэмпирических методов от эмпирических заключается в возможности теоретического вычисления констант, а не их определения на основе корреляций с физико-химическими свойствами или данными по реакционной способности.

в. Неэмпирические методы оценки индуктивного эффекта

Из неэмпирических методов оценки влияния заместителей наиболее строгим, безусловно, следует признать квантово-химический. Квантовая теория позволяет вычислять энергии молекул и заряды на атомах (распределение электронной плотности). Таким образом, рассмотрение расчетных пара-

метров в реакционных сериях с переменным заместителем, исключая эффект сопряжения, — прямой путь к описанию индуктивных взаимодействий.

Наиболее простой подход включает разделение вкладов индуктивной и резонансной составляющих в изменение свободных энергий реакций, вычисленных квантово-химическими методами в хорошем приближении. Другим путем является корреляция базового набора σ_1 с квантово-химическими характеристиками распределения зарядов в соответствующим образом замещенных молекулах.⁴

В квантово-химических расчетах для разных механизмов передачи индуктивного влияния выбираются различные расчетные модели. Так, расчеты *ab initio* в предположении передачи индуктивного влияния «по связям» дают равномерное затухание вызванных заместителем изменений электронной плотности в n -алкильных радикалах.^{4, 62}

В последние годы для моделирования эффекта поля широко применяется метод «изолированных молекул». В рамках этого метода расчеты *ab initio* проводятся параллельно для двух систем — исследуемой молекулы и пары простейших изолированных молекул, расположенных так, что взаимодействующие фрагменты ориентированы в пространстве точно таким же образом, как и в исследуемой молекуле (система $\text{X}-\text{H}-\text{N}-\text{H}$). В этом случае величина $\Delta q = q_{\text{N(X)}} - q_{\text{N(H)}}$ служит характеристикой индуктивного эффекта заместителя X и оказывается пропорциональной индуктивной константе $\sigma_1(\text{X})$.⁸⁹ Такой подход послужил основой для введения новой шкалы «теоретических полевых» констант заместителей T_F , определенных по изменению заряда на β -атоме водорода в пара-замещенных стиrolах.^{4, 90}

Однако широкому применению квантово-химических расчетов для анализа эффектов заместителей препятствует недостаточный уровень их разработанности. Наряду с трудоемкостью квантово-химических расчетов и сложностью используемого для этих целей математического аппарата, уровень развития которого не всегда соответствует сложности решаемых задач, существуют и другие объективные факторы, сдерживающие такие расчеты.⁹¹ В частности, использование различных приближений приводит порой к несогласующимся, а иногда и к принципиально расходящимся результатам. Так, вычисленные заряды на атомах водорода в алканах в зависимости от используемого метода могут различаться не только по величине, но и по знаку.^{4–6, 89}

Поэтому не удивительно, что время от времени предпринимаются попытки создания формальных неквантово-химических моделей внутримолекулярных электростатических взаимодействий. Наиболее четко принципы построения таких моделей были сформулированы в работах Ремика,⁹² Смита и Эйринга⁹³ и Дель Ре (см.⁴) при рассмотрении дипольных моментов, а также в работе Пацея с соавт.⁹⁴ при анализе стандартных энтальпий образования замещенных алканов.

Так, исследования влияния заместителей на константы диссоциации кислот сыграли заметную роль в создании электростатической теории Бьеррума–Кирквуда–Вестхаймера. Согласно данной теории, при диссоциации кислоты с полярными заместителями⁴ энергия взаимодействия заряда в образующемся анионе с диполем заместителя выражается уравнением

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = 2.303 \Delta p K = \frac{1}{kT} e \frac{\mu \cos \theta}{\varepsilon r^2},$$

где K_X и K_H — константы диссоциации замещенной и незамещенной кислот, μ — дипольный момент заместителя, ε — диэлектрическая проницаемость среды, r — расстояние между зарядом и диполем, θ — угол между векторами μ и r .

Поскольку величины эффективных диэлектрических проницаемостей подбирались эмпирически, то необходимо было

разработать способы вычисления ε . Эта задача была решена Кирквудом и Вестхаймером⁹⁵ в рамках модели молекулярной полости, помещенной в непрерывную диэлектрическую среду. Впоследствии данная модель неоднократно модифицировалась и широко применялась для описания химических свойств соединений,^{4,95–108} интерпретации экспериментальных данных, не имеющих количественного описания в рамках классического корреляционного анализа на основе уравнений Гаммета–Тафта.^{107, 108}

Следует отметить, что все модели, базирующиеся на электростатической теории, предполагают постоянство зарядов и диполей, а электронные смещения остаются вне их представлений. Однако именно законы электростатики обеспечивают принципиальное единство влияния заместителей и на энергетические характеристики, и на распределение электронной плотности.⁴

* * *

Таким образом, в настоящее время ни один из неэмпирических подходов, в том числе и построение электростатических моделей взаимодействий, не позволяет универсально описать индуктивный эффект, и в этой связи не может составить конкуренции эмпирическим методам определения индуктивных констант. В свою очередь, экспериментальные подходы, основанные на использовании данных по реакционной способности и физическим свойствам соединений, не позволяют в полной мере выявить физическую природу внутримолекулярных взаимодействий и не обладают достаточно точными прогностическими возможностями.

III. Проблема единой шкалы индуктивных постоянных

Мнообразие подходов к оценке индуктивного эффекта в описании реакционной способности органических и элементоорганических соединений свидетельствует о необходимости поиска универсальной шкалы индуктивных постоянных, пригодной для использования в любой области органической и элементоорганической химии. Можно предложить три способа решения этой проблемы:

- 1) использование нескольких шкал в соответствующих областях оптимальной работоспособности;
- 2) поиск универсальной шкалы с несколькими параметрами;
- 3) проведение в каждом конкретном случае расчета полной энергии системы.

Первый способ отражает современную ситуацию в химии — на данный момент как раз и используются многочисленные шкалы тех или иных констант заместителей, причем успех их применения, как правило, трудно предсказать, особенно в химии элементоорганических соединений. При этом стратегия выбора той или иной шкалы отсутствует и в ближайшее время едва ли будет разработана.

Полный расчет энергии системы — конечно, наиболее универсальный способ учета индуктивного эффекта, как, впрочем, и других эффектов. Однако, как уже неоднократно отмечалось, широкое использование методов молекулярной механики и квантовой химии для количественной оценки реакционной способности представляется все же делом не столь близкого будущего.

Наиболее оптимальным в настоящее время является второй путь — поиск универсальной шкалы с ясным физическим смыслом. Предпосылками к такому подходу послужили взаимосвязь существующих шкал и многочисленные примеры их использования в органической и элементоорганической химии, свидетельствующие о единой природе эффектов заместителей. Такая шкала должна базироваться на расчетных структурных методах, поскольку эмпирические шкалы слишком «привязаны» к конкретным условиям и

точности эксперимента. И, наконец, универсальность такой шкалы должна основываться на широкой экспериментальной проверке, т.е. она должна описывать максимальное число экспериментальных данных с сохранением высокого качества корреляций.

Очевидно, что построение единой расчетной шкалы индуктивных констант требует создания той или иной количественной модели индуктивных взаимодействий, оперирующей доступным математическим аппаратом (как это было сделано нами ранее при оценке стерических постоянных в рамках модели фронтального стерического эффекта^{1–3}).

Основным положением предложенной нами стерической модели является принцип простого механического экранирования реакционного центра заместителями, закрывающими доступ второму реагенту. В соответствии с этим определение стерической константы R_s заместителя в рамках данной модели проводится на основе достаточно простого аддитивного уравнения^{1–3, 59}

$$R_s = 30 \lg \left(1 - \sum \frac{R_i^2}{4r_i^2} \right), \quad (1)$$

где R_i — атомарный радиус i -го атома заместителя, r_i — расстояние от этого атома до реакционного центра.

Полученная в рамках модели фронтального стерического эффекта шкала R_s -констант хорошо коррелирует с экспериментальными шкалами, адекватно описывая стерический эффект самых разнообразных заместителей. Модель обладает ясным физическим смыслом и позволяет не только адекватно и с высокой степенью точности рассчитывать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, но и решать многие другие задачи, неразрешимые или трудноразрешимые в рамках действующих эмпирических шкал, причем широкая апробация этой модели на сотнях самых разнообразных органических и элементоорганических реакционных серий не выявила каких-либо ограничений в применении подхода.¹

Интересно, что практически аналогичный по сути и математическому аппарату подход был позже предложен японскими исследователями.^{109, 110} В обзоре¹ приведен целый ряд других примеров успешного применения разнообразных моделей для количественного анализа реакционной способности и эффектов заместителей.

Таким образом, имеющийся у нас собственный опыт и анализ литературных данных последних лет позволяет уверенно констатировать, что моделирование как способ количественной оценки влияния заместителей является в настоящее время выраженной мировой тенденцией в развитии количественной органической химии и корреляционного анализа.

В этой связи нам представлялось, что использование метода формального моделирования применительно к проблеме индуктивного эффекта также может оказаться весьма эффективным и плодотворным. В серии работ^{15, 111–119} мы описали относительно простую модель индуктивного эффекта, позволяющую проводить корректный теоретический расчет индуктивных констант самых разнообразных заместителей практически у любых реакционных центров. Существо разработанной нами модели и возможности ее применения для решения практических задач корреляционного анализа и некоторых теоретических вопросов, связанных с проблемой индуктивного эффекта, представлены в следующем разделе настоящего обзора. Мы полагаем, что эта модель в силу своей доступности и относительно простого математического аппарата может быть весьма полезной в повседневной практической деятельности химиков-исследователей, использующих приемы количественной органической химии и корреляционного анализа.

IV. Аддитивная модель индуктивного эффекта

1. Базовые постулаты модели

С учетом фундаментальных и хорошо изученных свойств индуктивного эффекта нами был разработан подход, который позволяет с высокой точностью моделировать индуктивные константы органических и элементоорганических заместителей и групп в шкале Тафта.¹¹¹

В рамках предложенного подхода индуктивный эффект заместителя определяется суммарным индуктивным влиянием составляющих его атомов:

$$\sigma^* = \sum_{i=1}^n \frac{(\sigma_A)_i}{r_i^2}, \quad (2)$$

где σ^* — индуктивная константа заместителя в шкале Тафта; n — число атомов в заместителе; r_i — расстояние от этого атома до реакционного центра, в качестве которого был выбран атом четырехкоординированного углерода.

Введенная нами эмпирическая величина $(\sigma_A)_i$ определяет способность i -го атома заместителя к проявлению индуктивного эффекта и зависит от химической природы элемента и его валентного состояния. Атомарные константы σ_A широкого круга элементов в различных валентных состояниях были рассчитаны нами путем обратного решения уравнения (2) с использованием эмпирических «табличных» величин σ^* . Результаты расчета представлены в табл. 1.

Предложенный аддитивный подход с высокой степенью точности описывает индуктивные константы самых разнообразных заместителей — практически всего доступного нам массива σ^* -констант (табл. 2).

Значения экспериментальных (σ_{exp}) и рассчитанных (σ_{calc}) по уравнению (2) σ^* -констант наиболее распространенных органических заместителей образуют между собой корреляционную зависимость хорошего качества с нулевым свободным членом и угловым коэффициентом, равным единице,¹¹¹ что полностью отвечает математическому ожиданию этих параметров.

$$\sigma_{\text{calc}}^* = (-0.078 \pm 0.022) + (1.029 \pm 0.012) \sigma_{\text{exp}}^*$$

$$N = 146, R = 0.988, S = 0.148.$$

Аналогичные зависимости высокого качества получены для ароматических,¹¹² элементоорганических¹¹³ и заряженных¹¹⁴ заместителей (уравнения (3)–(5) соответственно):

Таблица 1. Эмпирические атомные (σ_A) и групповые (σ_G) константы, полученные из экспериментальных констант Тафта.

Заместитель	σ_A	Заместитель	σ_G
—F	5.88±0.29	—C=C—	0.94±0.15
—Cl	7.62±0.64	>C=O	3.29±0.24
—Br	8.91±0.73	—COOR	4.48±0.14
—I	9.71±1.24	—NO ₂	10.23±0.29
—O—	3.25±0.06	—CN	7.56±0.45
O=	7.52±0.70	—C≡C—	3.86±0.08
—S—	5.03±0.12	>S=O	8.69±0.55
S=	17.14±1.72	>SO ₂	11.14±0.46
>S=	5.90±0.59	>C=S	8.24±0.19
>S≡	4.20±0.72	—NCS	5.24±0.48
—N<	1.78±0.16	—NCO	4.51±0.42
N≡	11.06±1.54	—NC	6.72 ^a
—N≡	4.89±0.77	—NO	3.55 ^a
>C<	0.00	—N ₃	4.51 ^a
>C=	0.70±0.14	—SCN	10.6 ^a
—C≡	2.90±0.58	≥N→O	7.17 ^a
—P<	1.23±0.32	≥P=O	4.38±0.21
—P≡	1.588±0.24	≥P=S	2.52±0.16

^a Групповые константы вычислены на основе единичных значений σ^* .

$$\sigma_{\text{calc}}^* = (0.046 \pm 0.025) + (0.944 \pm 0.014) \sigma_{\text{exp}}^* \quad (3)$$

$$N = 127, R = 0.985, S = 0.156,$$

$$\sigma_{\text{calc}}^* = (0.023 \pm 0.015) + (0.994 \pm 0.010) \sigma_{\text{exp}}^* \quad (4)$$

$$N = 124, R = 0.993, S = 0.162,$$

$$\sigma_{\text{calc}}^* = (0.081 \pm 0.093) + (0.999 \pm 0.092) \sigma_{\text{exp}}^* \quad (5)$$

$$N = 29, R = 0.986, S = 0.310.$$

Итоговая корреляция, описывающая более 400 точек, имеет коэффициент корреляции 0.99,¹¹⁴ т.е. наблюдается полное соответствие теоретических индуктивных констант с экспериментальными.

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические (вычисленные по уравнению (2)) индуктивные σ^* -константы Тафта.

Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*	Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*
—F	3.21±0.17	3.08	—CH ₂ CHBrCH ₃	0.25±0.10	0.51
—CH ₂ F	1.10±0.17	1.27	—I	2.38±0.17	2.00
—Cl	2.89±0.17	2.43	—CH ₂ I	0.96±0.17	1.23
—CH ₂ Cl	0.96±0.17	1.08	—C ₂ H ₄ I	0.21±0.10	0.39
—CHCl ₂	1.95±0.17	2.16	—OH	1.60±0.17	1.58
—CHClCH ₃	0.83±0.17	1.08	—OCH ₃	1.79±0.17	1.63
—CHClC ₂ H ₅	0.94±0.10	1.08	—OC ₂ H ₅	1.68±0.17	1.63
—C ₂ H ₄ Cl	0.30±0.07	0.50	—OC ₃ H ₇ -n	1.68±0.17	1.63
—CH ₂ CHClCH ₃	0.24±0.10	0.49	—OC ₃ H ₇ -iso	1.61±0.17	1.63
—Br	2.80±0.17	2.36	—OC ₄ H ₉ -n	1.68±0.17	1.63
—CH ₂ Br	1.15±0.17	1.14	—OC ₄ H ₉ -sec	1.65±0.17	1.63
—CHBrCH ₃	1.09±0.17	1.14	—OC ₅ H ₁₁ -n	1.55±0.10	1.63
—CHBrC ₂ H ₅	0.91±0.10	1.14	—OC ₅ H ₁₀ -cyclo	1.61±0.17	1.63
—CHBr ₂	1.97±0.17	2.28	—OCH ₂ CH ₂ C ₃ H ₇ -iso	1.55±0.17	1.63
—CHBrCH ₂ Br	1.33±0.10	1.62	—OCH ₂ C ₄ H ₉ -tert	1.54±0.17	1.63
—C ₂ H ₄ Br	0.17±0.07	0.48	—OCH(CH ₃)C ₄ H ₉ -tert	1.48±0.17	1.63

Таблица 2 (продолжение).

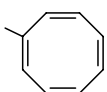
Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*	Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*
–OC ₆ H ₁₁ -cyclo	1.88±0.17	1.63	–CH ₂ –C≡CH	0.76±0.17	0.82
–CH ₂ OH	0.56±0.17	0.54	–CH ₂ CH ₂ –C≡CH	0.19±0.07	0.31
–CH ₂ OCH ₃	0.56±0.10	0.54	–(CH ₂) ₃ –C≡CH	0.17±0.07	0.19
–CH(OCH ₃) ₂	1.12±0.17	1.08	–SOCH ₃	2.89±0.17	2.87
–CH ₂ OC ₃ H ₇ -iso	0.59±0.11	0.54	–CH ₂ SOCH ₃	1.30±0.17	1.18
–CH ₂ OC ₃ H ₇ -n	0.61±0.11	0.54	–SO ₂ CH ₃	3.72±0.17	3.65
–CH ₂ CH ₂ OH	0.23±0.17	0.54	–SO ₂ C ₃ H ₇ -iso	3.59±0.17	3.65
–CH ₂ CH ₂ OCH ₃	0.16±0.17	0.22	–CH ₂ SO ₂ CH ₃	1.26±0.17	1.63
–CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	0.23±0.17	0.22	–NCH ₃ NO ₂	2.40±0.07	2.27
–SH	1.61±0.17	1.52	–NHCOCH ₃	1.59±0.07	1.58
–SCH ₃	1.66±0.17	1.55	–NHCOC ₂ H ₅	1.59±0.07	1.58
–SC ₂ H ₅	1.55±0.17	1.55	–NCS	2.61±0.17	2.67
–SC ₃ H ₇ -n	1.48±0.17	1.55	–CH ₂ NCS	0.94±0.17	0.74
–SC ₃ H ₇ -iso	1.55±0.17	1.55	–NCO	2.25±0.17	2.30
–SC ₄ H ₉ -n	1.55±0.17	1.55	–CH ₂ NCO	0.81±0.17	0.66
–SC ₄ H ₉ -sec	1.48±0.17	1.55	–OCH ₂ Cl	2.58±0.17	2.63
–CH ₂ SH	0.63±0.17	0.63	–OCHCl ₂	3.08±0.17	3.28
–CH ₂ SCH ₃	0.63±0.10	0.63	–OCH ₂ F	2.33±0.17	2.18
–CH ₂ SC ₃ H ₇ -n	0.54±0.10	0.63	–OCHF ₂	2.83±0.17	2.71
–CH ₂ SC ₃ H ₇ -iso	0.57±0.10	0.63	–OCHO	3.00±0.17	2.83
–CH ₂ SC ₄ H ₉ -n	0.57±0.10	0.63	–O–C≡CH	2.67±0.17	2.59
–CH ₂ CH ₂ SH	0.19±0.10	0.26	–ONO ₂	3.76±0.07	3.68
–CH=CH ₂	0.40±0.17	0.42	–COBr	2.47±0.17	2.58
–CH=CH–CH ₃	0.30±0.17	0.42	–COF	2.46±0.17	2.56
–C(CH ₃)=CH ₂	0.50±0.17	0.42	–NHCOCH ₃	1.59	1.47
–CH=CH–C ₂ H ₅	0.32±0.17	0.42	–OCOCH ₃	2.33±0.20	2.25
–NH ₂	0.72±0.17	0.82	–CH ₂ OCOCH ₃	0.79±0.07	0.74
–NHCH ₃	0.69±0.12	0.85	–CONH ₂	1.75±0.17	1.81
–NHC ₂ H ₅	0.96±0.12	0.83	–CH ₂ ONO ₂	1.49±0.07	1.62
–N(CH ₃)C ₂ H ₅	0.83±0.12	0.83	–COCN	3.43±0.17	3.23
–N(C ₂ H ₅) ₂	0.86±0.12	0.83	–CH=CHCl-trans	0.96±0.07	0.87
–CH ₂ NH ₂	0.50±0.12	0.29	–CH=CHCl-cis	1.02±0.07	1.20
–CH(CH ₃)NHCH ₃	0.01±0.12	0.29	–CF=CH ₂	1.57±0.17	1.42
–CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.09±0.12	0.29	–CH=CHNO ₂ -trans	1.76±0.12	1.55
–COCH ₃	1.70±0.05	1.56	–CH ₂ NHCONH ₂	0.39±0.17	0.64
–COC ₃ H ₇ -n	1.59±0.09	1.56		0.18±0.07	0.22
–COC ₄ H ₉ -n	1.45±0.12	1.56		0.27±0.07	0.42
–CH ₂ COCH ₃	0.69±0.17	0.69	–CO–CH=CH ₂	1.90±0.17	1.76
–CH ₂ CHO	0.69±0.17	0.69	–CO–C≡CH	2.08±0.07	2.28
–CH ₂ CH ₂ CHO	0.15±0.12	0.32	–CH=CH–COOH	1.00±0.07	0.99
–CH ₂ CH ₂ COCH ₃	0.11±0.12	0.32	–CH ₂ NHCOCH ₃	0.45±0.17	0.65
–COOCH ₃	1.94±0.07	2.05	–CH ₂ CH ₂ CONH ₂	0.18±0.07	0.44
–COOC ₂ H ₅	1.89±0.07	2.05	–CH=C(CN) ₂	2.58±0.07	2.64
–COOC ₃ H ₇ -n	1.99±0.07	2.05	–CH=CH–COOH	0.69±0.07	0.65
–COOC ₃ H ₇ -iso	1.91±0.07	2.05	–CH=CHCOOCH ₃	1.12±0.07	1.12
–CH ₂ COOH	1.08±0.17	1.23	–CH ₂ CH ₂ CONHCH ₃	0.25±0.07	0.44
–CH ₂ COOCH ₃	1.09±0.17	1.23	–SC(S)CH ₃	2.80±0.17	2.61
–CH ₂ CH ₂ COOH	0.34±0.17	0.53	–SC(S)SC ₂ H ₅	2.86±0.17	2.85
–CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	0.30±0.07	0.53	–SC(S)OC ₂ H ₅	2.60±0.17	2.69
–CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	0.22±0.19	0.53		1.00±0.12	0.91
–NO ₂	4.73±0.17	4.72	–C ₆ H ₅	0.75±0.17	0.84
–CH ₂ NO ₂	1.37±0.17	1.59	–C ₆ H ₄ F-m	0.95±0.17	0.87
–CH(CH ₃)NO ₂	1.30±0.17	1.59	–C ₆ H ₄ F-p	0.81±0.17	0.81
–CH(C ₂ H ₅)NO ₂	1.30±0.17	1.59	–C ₆ H ₄ Cl-m	0.98±0.17	0.90
–CH(NO ₂) ₂	3.03±0.17	3.18	–C ₆ H ₄ Cl-p	0.87±0.17	0.84
–C(NO ₂) ₃	4.62±0.17	4.77			
–CH ₂ CH ₂ NO ₂	0.47±0.17	0.73			
–(CH ₂) ₃ NO ₂	0.48±0.17	0.42			
–CN	3.48±0.07	3.37			
–CH ₂ CN	1.15±0.17	1.67			
–CH ₂ CH ₂ CN	0.87±0.07	0.78			
–(CH ₂) ₃ CN	0.43±0.07	0.50			
–C≡CH	1.75±0.07	1.72			
–C≡C–CH ₃	1.81±0.07	1.79			

Таблица 2 (продолжение).

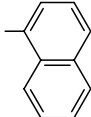
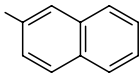
Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*	Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*
–C ₆ H ₄ I- <i>m</i>	0.90±0.17	0.94	–SO ₂ C ₆ H ₄ F- <i>p</i>	3.45±0.17	3.70
–C ₆ H ₄ I- <i>p</i>	0.87±0.17	0.86	–SC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	2.04±0.17	2.26
–C ₆ H ₄ Br- <i>p</i>	0.86±0.17	0.86	–SC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	2.34±0.17	2.21
–C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	0.59±0.17	0.64	–SOC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	3.22±0.17	3.32
–C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>m</i>	0.50±0.17	0.76	–SOC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	3.26±0.17	3.31
–C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>p</i>	0.60±0.17	0.74	–SC ₆ H ₅	1.89±0.17	1.99
–C ₆ H ₄ C ₂ H ₅ - <i>p</i>	0.59±0.17	0.64	–SOC ₆ H ₅	3.24±0.17	3.09
–CH ₂ C ₆ H ₅	0.26±0.17	0.21	–SO ₂ C ₆ H ₅	3.27±0.17	3.60
–CH(CH ₃)C ₆ H ₅	0.36±0.17	0.21	–SC ₆ H ₄ CN- <i>p</i>	2.30±0.17	2.17
–CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	0.07±0.17	0.09	–SC ₆ H ₄ CN- <i>m</i>	1.90±0.17	1.99
–CH ₂ C ₆ H ₄ CN- <i>p</i>	0.41±0.17	0.37	–SC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	1.91±0.17	1.99
–C ₆ H ₄ (C ₄ H ₉ - <i>tert</i>)- <i>p</i>	0.52±0.17	0.64	–SOC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>m</i>	3.01±0.17	3.09
–C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4	1.89±0.17	2.06	–SOC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	3.03±0.17	3.09
–C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -3,5	1.38±0.17	1.39	–SC ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>m</i>	1.90±0.17	2.09
–C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	1.22±0.17	1.02	–SC ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>p</i>	1.67±0.17	2.07
–C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	1.27±0.17	0.92	–SOC ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>p</i>	3.02±0.17	3.15
–C ₆ H ₄ NHCH ₃ - <i>p</i>	0.55±0.07	0.69	–SO ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>m</i>	3.26±0.17	3.72
–C ₆ H ₄ NCS- <i>m</i>	1.04±0.07	0.83	–SO ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>p</i>	3.25±0.17	3.72
–C ₆ H ₄ NCS- <i>p</i>	0.95±0.07	0.78	–SC ₆ H ₄ SCH ₃ - <i>m</i>	1.94±0.17	2.12
–C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ - <i>m</i>	0.61±0.07	0.71	–SC ₆ H ₄ SCH ₃ - <i>p</i>	1.70±0.17	2.09
–C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ - <i>p</i>	0.43±0.07	0.69	–C ₆ H ₄ CN- <i>m</i>	1.13±0.03	0.92
–C ₆ H ₄ NH ₂ - <i>m</i>	0.61±0.07	0.71	–C ₆ H ₄ CN- <i>p</i>	1.21±0.03	0.85
–C ₆ H ₄ NH ₂ - <i>p</i>	0.49±0.07	0.67	–C ₆ H ₄ CHF ₂ - <i>m</i>	0.93±0.03	0.96
–C ₆ H ₄ N ₃ - <i>m</i>	0.88±0.07	0.81	–C ₆ H ₄ CHF ₂ - <i>p</i>	0.95±0.03	0.94
–C ₆ H ₄ ICl ₂ - <i>m</i>	1.50±0.02	1.25	–C ₆ H ₄ CHCl ₂ - <i>m</i>	0.92±0.03	1.02
–C ₆ H ₄ ICl ₂ - <i>p</i>	1.50±0.02	1.18	–C ₆ H ₄ CHCl ₂ - <i>p</i>	0.93±0.03	0.96
–C ₆ H ₄ IF ₂ - <i>m</i>	1.30±0.02	1.19	–C ₆ H ₄ CHBr ₂ - <i>m</i>	0.92±0.03	1.07
–C ₆ H ₄ IF ₂ - <i>p</i>	1.31±0.02	1.12	–C ₆ H ₄ CHBr ₂ - <i>p</i>	0.93±0.03	1.00
–C ₆ H ₄ IO ₂ - <i>m</i>	1.13±0.02	1.19	–C ₆ H ₄ CHI ₂ - <i>m</i>	0.89±0.03	1.08
–C ₆ H ₄ IO ₂ - <i>p</i>	1.18±0.02	1.17	–C ₆ H ₄ CHI ₂ - <i>p</i>	0.89±0.03	1.02
–C ₆ H ₄ NHCN- <i>m</i>	0.85±0.02	0.87	–C ₆ H ₄ CHO- <i>m</i>	0.99±0.03	0.89
–C ₆ H ₄ NHCN- <i>p</i>	0.74±0.02	0.85	–C ₆ H ₄ CHO- <i>p</i>	1.03±0.03	0.85
–C ₆ H ₄ NHCHO- <i>m</i>	0.83±0.02	0.87	–C ₆ H ₄ COOH- <i>m</i>	0.95±0.02	0.81
–C ₆ H ₄ NHCHO- <i>p</i>	0.81±0.02	0.84	–C ₆ H ₄ COOH- <i>p</i>	1.02±0.02	0.90
–NHCOC ₆ H ₅	1.68±0.17	1.71	–C ₆ H ₄ CH ₂ F- <i>m</i>	0.78±0.03	0.80
–C ₆ H ₄ OCH ₂ Cl- <i>m</i>	0.88±0.17	1.05	–C ₆ H ₄ CH ₂ F- <i>p</i>	0.77±0.03	0.79
–C ₆ H ₄ OCH ₂ Cl- <i>p</i>	0.76±0.17	0.99	–C ₆ H ₄ (CH ₂ NH ₂)- <i>m</i>	0.66±0.03	0.68
–C ₆ H ₄ OCHCl ₂ - <i>m</i>	0.90±0.17	1.23	–C ₆ H ₄ (CH ₂ NH ₂)- <i>p</i>	0.61±0.03	0.67
–C ₆ H ₄ OCHCl ₂ - <i>p</i>	0.96±0.17	1.19	–C ₆ H ₄ (C≡CH)- <i>p</i>	0.81±0.03	0.75
–C ₆ H ₄ OCH ₂ F- <i>m</i>	0.84±0.17	1.00	–C ₆ H ₄ (CH ₂ CN)- <i>m</i>	0.86±0.03	0.83
–C ₆ H ₄ OCH ₂ F- <i>p</i>	0.71±0.17	0.96	–C ₆ H ₄ (CH ₂ CN)- <i>p</i>	0.83±0.03	0.81
–OC ₆ H ₅	2.47±0.17	2.42	–C ₆ H ₄ (CH=CH ₂)- <i>m</i>	0.71±0.03	0.68
–OC ₆ H ₄ Cl- <i>m</i>	2.58±0.17	2.43	–C ₆ H ₄ (CH=CH ₂)- <i>p</i>	0.69±0.03	0.66
–OC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	2.63±0.17	2.37	–C ₆ H ₄ (COCH ₃)- <i>m</i>	0.93±0.03	0.89
–OC ₆ H ₄ F- <i>m</i>	2.52±0.17	2.39	–C ₆ H ₄ (COCH ₃)- <i>p</i>	1.04±0.03	0.83
–OC ₆ H ₄ F- <i>p</i>	2.45±0.17	2.35	–C ₆ H ₄ (COOC ₂ H ₅)- <i>p</i>	1.00±0.03	0.90
–OC ₆ H ₄ I- <i>m</i>	2.45±0.17	2.45	–C ₆ H ₄ (COOCH ₃)- <i>m</i>	0.95±0.03	0.98
–OC ₆ H ₄ I- <i>p</i>	2.40±0.17	2.39	–C ₆ H ₄ (COOCH ₃)- <i>p</i>	1.03±0.03	0.90
–OC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	2.77±0.17	2.51	–C ₆ H ₄ (C≡CCH ₃)- <i>p</i>	0.74±0.03	0.75
–OC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>m</i>	2.34±0.17	2.21	–C ₆ H ₄ [C(CN) ₂ CH ₃]- <i>m</i>	1.13±0.03	1.02
–OC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	2.31±0.17	2.21	–C ₆ H ₄ [C(CN) ₂ CH ₃]- <i>p</i>	1.11±0.03	0.98
–C ₆ H ₄ SC ₂ H ₅ - <i>p</i>	0.74±0.17	0.77		0.77±0.17	0.95
–C ₆ H ₄ SCH ₃ - <i>m</i>	0.79±0.02	0.81		0.74±0.17	0.81
–C ₆ H ₄ SCH ₃ - <i>p</i>	0.73±0.02	0.77		1.02±0.17	1.11
–SC ₆ H ₄ Cl- <i>m</i>	2.03±0.17	2.18		0.61±0.17	0.80
–SC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	1.98±0.17	2.15			
–SOC ₆ H ₄ Cl- <i>m</i>	3.18±0.17	3.24			
–SOC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	3.18±0.17	3.24			
–SO ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>m</i>	3.47±0.17	3.83			
–SO ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	3.51±0.17	3.84			
–SC ₆ H ₄ F- <i>m</i>	1.88±0.17	2.14			
–SC ₆ H ₄ F- <i>p</i>	1.78±0.17	2.12			
–SOC ₆ H ₄ F- <i>m</i>	3.17±0.17	3.23			
–SOC ₆ H ₄ F- <i>p</i>	3.17±0.17	3.22			
–SO ₂ C ₆ H ₄ F- <i>m</i>	3.55±0.17	3.70			

Таблица 2 (продолжение).

Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*	Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*
	1.32±0.03	1.28	—C ₆ H ₄ (SiCl ₃)- <i>p</i>	1.10±0.03	1.12
	0.61±0.03	0.76	—C ₆ H ₄ (SiF ₃)- <i>m</i>	1.09±0.03	1.09
—As(CH ₃) ₂	0.78±0.50	0.62	—C ₆ H ₄ (SiF ₃)- <i>p</i>	1.17±0.03	1.07
—As(C ₂ H ₅) ₂	0.52±0.02	0.62	—C ₆ H ₄ (SiH ₃)- <i>m</i>	0.74±0.03	0.63
—As(CH=CH ₂) ₂	0.78±0.50	0.84	—C ₆ H ₄ (SiH ₃)- <i>p</i>	0.77±0.03	0.63
—C ₆ H ₄ [As(C ₆ H ₅) ₂]- <i>m</i>	0.74±0.02	0.76	—C ₆ H ₄ (SiCl ₂ CH ₃)- <i>m</i>	0.92±0.03	0.98
—C ₆ H ₄ [As(C ₆ H ₅) ₂]- <i>p</i>	0.78±0.02	0.76	—C ₆ H ₄ (SiCl ₂ CH ₃)- <i>p</i>	0.98±0.03	0.94
—AuP(OC ₆ H ₅) ₃	—4.71±0.02	—4.87	—C ₆ H ₄ [SiCl(CH ₃) ₂]- <i>m</i>	0.82±0.03	0.81
—AuP(C ₆ H ₅) ₃	—5.10±0.02	—5.23	—C ₆ H ₄ [SiCl(CH ₃) ₂]- <i>p</i>	0.85±0.03	0.79
—AuP(CH ₃) ₃	—5.65±0.02	—5.45	—C ₆ H ₄ [SiF(CH ₃) ₂]- <i>m</i>	0.79±0.03	0.79
—AuP(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	—5.30±0.02	—5.38	—C ₆ H ₄ [SiF(CH ₃) ₂]- <i>p</i>	0.84±0.03	0.77
—Ga(CH ₃) ₂	—1.31±0.02	—1.19	—C ₆ H ₄ [SiH(CH ₃) ₂]- <i>m</i>	0.71±0.03	0.63
—Ga(CH=CH ₂) ₂	—0.89±0.02	—0.99	—C ₆ H ₄ [SiH(CH ₃) ₂]- <i>p</i>	0.73±0.03	0.63
—Ge(CH ₃) ₃	—0.04±0.08	—0.14	—C ₆ H ₄ [Si(CH ₃) ₃]- <i>m</i>	0.64±0.03	0.63
—Ge(C ₂ H ₅) ₃	—0.04±0.08	—0.14	—C ₆ H ₄ [Si(CH ₃) ₃]- <i>p</i>	0.65±0.03	0.63
—Ge(C ₆ H ₅) ₃	0.28±0.08	0.32	—C ₆ H ₄ {Si[N(CH ₃) ₂] ₃ }- <i>m</i>	0.67±0.03	0.74
—C ₆ H ₄ (GeBr ₃)- <i>p</i>	1.22±0.02	1.37	—C ₆ H ₄ {Si[N(CH ₃) ₂] ₃ }- <i>p</i>	0.67±0.03	0.71
—C ₆ H ₄ (GeCl ₃)- <i>p</i>	1.27±0.02	1.26	—C ₆ H ₄ [Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅]- <i>m</i>	0.73±0.03	0.67
—C ₆ H ₄ (GeF ₃)- <i>p</i>	1.39±0.02	1.11	—C ₆ H ₄ [Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅]- <i>p</i>	0.75±0.03	0.65
—HgBr	0.05±0.08	0.06	—C ₆ H ₄ [SiCH ₃ (C ₆ H ₅) ₂]- <i>m</i>	0.75±0.03	0.69
—HgCH=CH ₂	—0.50±0.08	—0.41	—C ₆ H ₄ [SiCH ₃ (C ₆ H ₅) ₂]- <i>p</i>	0.77±0.03	0.68
—HgOCOCH ₃	—0.12±0.08	—0.06	—C ₆ H ₄ [Si(C ₆ H ₅) ₃]- <i>m</i>	0.82±0.03	0.74
—C ₆ H ₄ (HgCH ₃)- <i>m</i>	1.00±0.03	0.60	—C ₆ H ₄ [Si(C ₆ H ₅) ₃]- <i>p</i>	0.83±0.03	0.72
—C ₆ H ₄ (HgCH ₃)- <i>p</i>	0.77±0.03	0.60	—PBr ₂	1.73±0.17	2.12
—C ₆ H ₄ (HgCN)- <i>m</i>	0.90±0.03	0.72	—P(CH ₃) ₂	0.55±0.17	0.34
—C ₆ H ₄ (HgCN)- <i>p</i>	0.94±0.03	0.70	—P(CH=CH ₂) ₂	0.55±0.17	0.57
—C ₆ H ₄ (HgCl)- <i>m</i>	0.94±0.03	0.70	—PCl ₂	1.73±0.17	2.05
—C ₆ H ₄ (HgCl)- <i>p</i>	0.95±0.03	0.69	—PF ₂	2.38±0.17	2.17
—C ₆ H ₄ (HgF)- <i>m</i>	0.94±0.03	0.68	—PH ₂	0.17±0.17	0.34
—C ₆ H ₄ (HgF)- <i>p</i>	0.94±0.03	0.68	—PO(CH ₃) ₂	1.39±0.07	1.42
—Li	—2.89±0.50	—2.65	—PO(OCH ₃) ₂	2.21±0.07	2.28
—OLi	0.87±0.50	0.80	—PO(C ₂ H ₅) ₂	1.68±0.07	1.42
—MgBr	—3.11±0.5	—3.11	—PO(CH ₃)OC ₂ H ₅	1.82±0.07	1.85
—MgCl	—3.16±0.5	—3.16	—PO(C ₃ H ₇ - <i>n</i>) ₂	1.55±0.07	1.42
—SeCH ₃	0.94±0.17	1.28	—PO(C ₄ H ₉ - <i>n</i>) ₂	1.48±0.07	1.42
—SeH	1.29±0.13	1.28	—PO(C ₄ H ₉)OC ₄ H ₉	1.62±0.07	1.85
—SeC ₆ H ₅	1.55±0.07	1.44	—PO(OC ₄ H ₉ - <i>n</i>) ₂	1.78±0.07	2.28
—SeC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>m</i>	1.66±0.17	1.44	—CH ₂ PO(CH ₃) ₂	0.68±0.07	0.55
—SeC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	1.84±0.17	1.44	—CH ₂ PO(OCH ₃) ₂	0.80±0.07	1.21
—SeC ₆ H ₄ Br- <i>p</i>	1.42±0.17	1.60	—CH ₂ PO(CH ₃)OC ₂ H ₅	0.70±0.07	0.88
—SeC ₆ H ₄ Cl- <i>m</i>	1.52±0.17	1.57	—CH ₂ PO(C ₂ H ₅) ₂	0.62±0.07	0.55
—SeC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	1.46±0.17	1.54	—CH ₂ PO(C ₂ H ₅)OC ₂ H ₅	0.67±0.07	0.88
—SeC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	1.66±0.17	1.68	—CH ₂ PO(C ₃ H ₇ - <i>n</i>) ₂	0.59±0.07	0.55
—SeC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	1.84±0.17	1.58	—C ₆ H ₄ [P(CH ₃) ₂]- <i>m</i>	0.73±0.03	0.67
—SeC ₆ H ₄ SCH ₃ - <i>p</i>	1.24±0.17	1.52	—C ₆ H ₄ [P(CH ₃) ₂]- <i>p</i>	0.72±0.03	0.66
—SeC ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ - <i>p</i>	1.19±0.17	1.50	—C ₆ H ₄ [PO(CH ₃) ₂]- <i>m</i>	1.01±0.03	0.90
—SnBr ₃	2.06±0.08	1.77	—C ₆ H ₄ [PO(CH ₃) ₂]- <i>p</i>	1.06±0.03	0.84
—SnCl ₂ CH ₃	0.90±0.08	1.08	—C ₆ H ₄ [P(OCH ₃) ₂]- <i>m</i>	0.79±0.03	0.86
—SnCl(CH ₃) ₂	0.28±0.08	0.30	—C ₆ H ₄ [P(OCH ₃) ₂]- <i>p</i>	0.81±0.03	0.81
—Sn(CH ₃) ₃	—0.04±0.08	—0.30	—C ₆ H ₄ [PO(OCH ₃) ₂]- <i>m</i>	0.95±0.03	1.03
—SnCl ₂ C ₆ H ₅	0.98±0.08	1.17	—C ₆ H ₄ [PO(OCH ₃) ₂]- <i>p</i>	1.01±0.03	0.98
—Sn(CH=CH ₂) ₃	—0.26±0.08	—0.14	—C ₆ H ₄ [PO(OC ₂ H ₅) ₂]- <i>m</i>	0.92±0.03	1.03
—SiBr ₃	2.39±0.17	2.33	—C ₆ H ₄ [PO(OC ₂ H ₅) ₂]- <i>p</i>	0.97±0.03	0.98
—SiCl ₂ CH ₃	1.46±0.13	1.40	—C ₆ H ₄ [PO(C ₆ H ₅) ₂]- <i>m</i>	1.02±0.03	0.98
—SiCl(CH ₃) ₂	0.65±0.17	0.64	—C ₆ H ₄ [PO(C ₆ H ₅) ₂]- <i>p</i>	1.07±0.03	0.94
—SiF(CH ₃) ₂	0.45±0.17	0.55	—C ₆ H ₄ PCl ₂ - <i>m</i>	1.08±0.03	1.09
—SiH(CH ₃) ₂	—0.16±0.17	—0.12	—C ₆ H ₄ PCl ₂ - <i>p</i>	1.14±0.03	0.98
—SiCl ₃	2.41±0.17	2.16	—C ₆ H ₄ [P(O)Cl ₂]- <i>m</i>	1.26±0.03	1.32
—C ₆ H ₄ (SiBr ₃)- <i>m</i>	1.04±0.03	1.20	—C ₆ H ₄ [P(O)Cl ₂]- <i>p</i>	1.34±0.03	1.16
—C ₆ H ₄ (SiBr ₃)- <i>p</i>	1.11±0.03	1.06	—C ₆ H ₄ PF ₂ - <i>m</i>	1.05±0.03	1.01
—C ₆ H ₄ (SiCl ₃)- <i>m</i>	1.04±0.03	1.16	—C ₆ H ₄ PF ₂ - <i>p</i>	1.13±0.03	0.95
			—C ₆ H ₄ PH ₂ - <i>m</i>	0.74±0.03	0.67
			—C ₆ H ₄ PH ₂ - <i>p</i>	0.73±0.03	0.66
			—C ₆ H ₄ [PO(OH) ₂]- <i>m</i>	0.96±0.03	1.03
			—C ₆ H ₄ [PO(OH) ₂]- <i>p</i>	1.00±0.03	0.98

Таблица 2 (окончание).

Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*	Заместитель	σ_{exp}^*	σ_{calc}^*
–COO [–]	–1.08±0.17	–1.08	–C ₆ H ₄ COO [–] - <i>m</i>	0.55±0.03	0.56
–CH ₂ COO [–]	–0.07±0.17	–0.39	–N ⁺ H(CH ₃) ₂ Cl [–]	3.75±0.17	4.01
–CH=CH–COO [–]	–0.03±0.17	0.01	–N ⁺ H ₂ (CH ₃)Cl [–]	3.69±0.17	4.01
– $\bar{\text{C}}\text{H}$ –CN	1.60±0.07	1.70	–N ⁺ H ₂ CH ₃	3.76±0.17	4.01
– $\bar{\text{C}}\text{H}$ –COOC ₂ H ₅	1.25±0.07	1.15	–N ⁺ H(CH ₃) ₂	4.38±0.17	4.01
–SO ₃ [–]	0.89±0.17	0.68	–N ⁺ H ₂ C ₂ H ₅	3.75±0.17	4.01
–CH ₂ SO ₃ [–]	–0.09±0.17	0.32	–N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl [–]	4.48±0.17	4.01
–S ⁺ (CH ₃) ₂	5.76±0.07	5.85	–N ⁺ H ₂ C ₃ H ₇ - <i>n</i>	3.75±0.17	4.01
–CH ₂ CH ₂ S ⁺ (CH ₃) ₂	1.60±0.07	1.12	–N ⁺ (CH ₃) ₃	4.38±0.17	4.01
–(CH ₂) ₃ S ⁺ (CH ₃)C ₂ H ₅	0.73±0.07	0.68	–N ⁺ H ₂ C ₄ H ₉	3.75±0.17	4.01
–(CH ₂) ₄ S ⁺ (CH ₃)C ₂ H ₅	0.38±0.07	0.43	–N ⁺ H ₂ C ₄ H ₉ - <i>iso</i>	3.75±0.17	4.01
–P ⁺ (CH ₃) ₃	2.51±0.17	2.67	–N ⁺ H ₃	3.78±0.17	4.01
–P ⁺ (C ₂ H ₅) ₃	1.86±0.17	2.67	–CH ₂ N ⁺ H(CH ₃) ₂	1.08±0.17	1.48
–P ⁺ CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂	3.66±0.17	2.67	–CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	1.02±0.17	1.48
–C ₆ H ₄ COO [–] - <i>m</i>	0.60±0.03	0.58			

$$\sigma_{\text{calc}}^* = (0.031 \pm 0.012) + (0.991 \pm 0.006) \sigma_{\text{exp}}^*$$

$$N = 427, R = 0.991, S = 0.130.$$

Высокий уровень аддитивности предлагаемой модели позволяет определять индуктивный эффект заместителей не только на базе σ_A -констант атомов, но и (для удобства расчета) на базе групповых σ_G -констант, получаемых аналогично σ_A -константам в рамках уравнения типа (2) для наиболее распространенных в органической химии функциональных групп C=O, COOR, CN, NO₂ и т.д.¹¹¹ Значения σ_G -констант также приведены в табл. 1. Их использование не сказывается на точности вычислений индуктивных констант,¹¹¹ что подтверждает определенную целостность и высокую степень аддитивности предлагаемого подхода.

2. Индуктивный эффект и конформация заместителя

Очевидно, что индуктивный эффект того или иного заместителя в рамках разработанной модели весьма существенным образом связан с его конформацией. В частности, в уравнении (2) конформационно чувствительным является параметр r_i , отвечающий расстоянию от каждого из составляющих заместитель атомов до реакционного центра. С одной стороны, это свидетельствует в пользу предлагаемой модели, поскольку зависимость индуктивного эффекта от конформации имеет место в действительности.⁴ С другой стороны, такая конформационная чувствительность, на первый взгляд, может показаться нежелательным фактором, ибо не для каждого заместителя точно известна его конформация, которая к тому же в процессе реакции или активации может и измениться.

Однако не трудно заметить, что в реальных сериях число таких заместителей невелико, для большинства из них проблема конформационной неопределенности либо вовсе отсутствует, либо реализация какой-то одной из нескольких возможных конформаций заведомо очевидна. Но в таком случае, опираясь на это большинство заместителей, можно перейти к обратной процедуре, т.е. к определению реализуемой у заместителей конформации (для заместителей, у которых доля конформационной неопределенности весьма существенна). В этом случае достаточно рассчитать индуктивный эффект для каждой из возможных конформаций и, сопоставив полученные значения с экспериментальной индуктивной константой, выбрать ту, которая наилучшим образом совмещается с общей серией. Конкретный пример такого своеобразного конформационного анализа представлен в табл. 3 для заместителей CH₂COR и *trans*-CH=CHCH₂COOR. Мы рассчитали индуктивные кон-

станты для различных возможных типов ориентации этих заместителей относительно реакционного центра и сопоставили их с соответствующими экспериментальными значениями.

Таблица 3. Теоретические (σ_{calc}^*) и экспериментальные (σ_{exp}^*) величины σ^* для алкилкарбонилметильного и *trans*-карбалкоксипропенильного заместителей.

Заместитель	Конформация	σ_{calc}^*	σ_{exp}^*
CH ₂ COR	<i>цис</i>	1.41	
	<i>транс</i>	0.69	0.69
<i>trans</i> -CH=CH–CH ₂ COOR	<i>цис</i>	0.65	0.69
	<i>транс</i>	0.58	

Видно, что алкилкарбонилметильный заместитель имеет выраженную трансoidную ориентацию, которая, очевидно, является стерически более предпочтительной.

В случае *trans*-карбалкоксипропенильного заместителя различие в индуктивных константах для двух рассматриваемых конформаций невелико (данный пример приведен лишь для иллюстрации того, что конформационные переходы не всегда сказываются на величине индуктивной константы).

Во всяком случае проведенный выше анализ показывает, что конформационная чувствительность предлагаемой модели не является ее недостатком, а напротив, делает ее более гибкой и более полезной в практическом отношении.

3. Критический анализ модели и ее физический смысл

Очевидно, что предложенный нами подход к описанию индуктивного эффекта заместителей в рамках аддитивного уравнения (2), по существу, является чисто формальным. В то же время обратная зависимость σ^* -констант от квадрата расстояния до реакционного центра в целом подтверждает электростатическую полевую природу индуктивного эффекта, отражая наличие кулоновских взаимодействий. При этом хорошее соответствие теоретически рассчитанных индуктивных констант экспериментальным, выражающееся в высоком качестве представленных корреляций, свидетельствует о том, что σ_A -константы реально отражают способность различных элементов к проявлению индуктивного эффекта в зависимости от их химической природы и валентного состояния. В этой связи возникает вопрос о физическом смысле элементарных констант σ_A .

Для выявления факторов, в наибольшей степени определяющих природу σ_A -констант, методом многофакторного регрессионного анализа были исследованы количественные зависимости σ_A -констант от различных физических и геометрических параметров, наиболее часто используемых при анализе и интерпретации индуктивных взаимодействий.¹¹¹ Это позволило получить ряд весьма интересных закономерностей.

Так, для широкой выборки элементов имеет место корреляционная зависимость высокого качества, связывающая σ_A -константы с разностью электроотрицательностей данного элемента и углерода (реакционного центра) и квадратом ковалентного радиуса (R) элемента в соответствующем валентном состоянии.^{111, 115}

$$\sigma_A = 7.840 \Delta\chi R^2 \quad (6)$$

Очевидно, что данная зависимость хорошо согласуется как с величиной, так и со знаком индуктивных констант.

Из уравнения (6) следует, что σ_A -константа, отражающая способность атома к проявлению индуктивного эффекта, зависит не только от его электроотрицательности, которая, безусловно, является движущей силой смещения электронной плотности, но и прямо пропорциональна поверхности его валентной оболочки (R^2), т.е. способности делокализовать возникающий заряд. Таким образом, величина индуктивного эффекта того или иного элемента (заместителя) определяется как «разностью потенциалов» ($\Delta\chi$) этого элемента и реакционного центра, так и его «емкостью».

Следует отметить, что неоднократно предпринимались попытки напрямую связать индуктивные константы с какими-либо известными физическими параметрами, так или иначе характеризующими способность атома притягивать электроны, такими как электроотрицательность,^{120, 121} потенциал ионизации,¹²⁰ сродство к электрону,¹²⁰ дипольный момент,^{4, 6} степень ионности связи^{4, 74} и т.д., которые, надо признать, не привели к успеху. Однако *a priori* трудно было ожидать, что какого-либо одного параметра будет достаточно для количественного описания индуктивного эффекта. Даже если бы это было и так, то форма такой зависимости могла бы оказаться далеко не столь простой. Это, в частности, и демонстрирует уравнение (6).

Примечательно, что уравнение (6) практически совпадает с уже известными в литературе^{4, 74, 122, 123} зависимостями электроотрицательности от размера атома

$$\chi = \frac{aZ}{R^2} + b, \quad (7)$$

которые лежат в основе так называемых «геометрических» систем электроотрицательностей, например, широко используемой шкалы Олреда–Рохова.^{4, 74, 122, 124} Кроме того, известны зависимости вида

$$\chi = \frac{aZ}{R} + b, \quad (8)$$

(уравнения Притчарда–Скиннера¹²³ и Гордона ($b = 0$)¹²⁴).

Из сопоставления зависимостей (6)–(8) однозначно следует, что полученные нами константы σ_A имеют смысл эффективного заряда ядра Z , вернее, разности эффективных зарядов ядер данного атома и углерода (ΔZ).

Таким образом, константы σ_A имеют вполне определенный физический смысл, что, в свою очередь, проливает дополнительный свет и на саму природу индуктивного эффекта.

Суперпозиция уравнений (2) и (6) дает следующее конечное выражение для индуктивной константы Тафта:

$$\sigma^* = 7.840 \sum_i \Delta\chi_i \frac{R_i^2}{r_i^2}, \quad (9)$$

где $\Delta\chi_i$ — разность электроотрицательностей i -го атома заместителя и реакционного центра, R_i — ковалентный радиус i -го атома, r_i — его удаленность от реакционного центра.

Из уравнения (9) вытекает ряд весьма интересных следствий и соотношений (некоторые из них будут рассмотрены ниже). Кроме того, оно позволяет на основе фундаментальных параметров атомов и групп непосредственно рассчитывать индуктивные константы любых заместителей у любых реакционных центров.

Достаточно сложный вид полученной зависимости (9) объясняет, почему многочисленные попытки различных авторов решить проблему количественного описания индуктивного эффекта в аналитическом виде на сегодняшний день не увенчались успехом, хотя в отдельных случаях для относительно небольших выборок заместителей были получены вполне удовлетворительные результаты (см., например, работы^{4, 6, 120}).

4. Применение аддитивной модели индуктивного эффекта в анализе реакционной способности элементоорганических соединений

Вопрос об индуктивном влиянии заместителей на неуглеродные реакционные центры является одной из фундаментальных проблем современной теории реакционной способности элементоорганических соединений.

Как уже отмечалось выше, в настоящее время в корреляционном анализе для оценки реакционной способности элементоорганических соединений (ЭОС) часто используются шкалы «специальных» электронных констант (например, «кремниевых» σ_{Si} или «фосфорных» σ^P).^{4, 74} Эти постоянные, аналогично σ -константам Гаммета, отражают индуктивное взаимодействие, сопряжение и стерическое экранирование, т.е. брутто-влияние заместителя на реакционный центр. Таким образом, специальные шкалы применимы в тех случаях, когда соотношение вкладов, составляющих общий эффект заместителя, и строение реакционного центра в изучаемом соединении аналогичны или близки к таковым в стандартной реакционной серии, на основе которой эти константы были получены.

Вместе с тем никогда не ослабевал интерес к возможности применения для описания реакционной способности ЭОС классических «углеродных» шкал индуктивных констант. Таким образом, до сих пор не выработан единый подход к решению проблемы линейности индуктивного эффекта заместителей у различных реакционных центров. Из-за отсутствия самосогласованности действующих шкал, ограничения в их применении и неопределенности их физического смысла невозможно провести корректное сопоставление индуктивных взаимодействий в химии органических и элементоорганических соединений.

Достаточно корректным, на наш взгляд, решением этой проблемы могло быть рассмотрение индуктивного эффекта заместителей у углеродного и неуглеродных реакционных центров в рамках какого-либо единого подхода, позволяющего оперировать расчетными значениями индуктивных постоянных и обеспечивающего таким образом возможность их сопоставительного анализа.

В работах^{116–119} мы попытались решить чрезвычайно актуальный в настоящее время для химии ЭОС вопрос о линейности индуктивного влияния заместителей у углеродного и гетероатомных реакционных центров. Это позволило бы выявить границы применимости классических углеродных индуктивных постоянных при оценке реакционной способности ЭОС.

В рамках предложенного нами подхода индуктивная константа заместителя у неуглеродного реакционного центра вычисляется либо непосредственно по уравнению (9), исходя из фундаментальных характеристик реакционного центра и атомов, входящих в состав заместителя, либо на основе базового уравнения (2). В последнем случае каждому атому приписывается собственная, имманентная способность к проявлению индуктивного влияния на данный реакционный центр, которая определяется величиной соответствующей атомарной σ_A -константы, вычисляемой по уравнению (6).

Очевидно, что на основе анализа теоретически рассчитанных значений σ_A -констант одних и тех же атомов у различных реакционных центров можно выявить наличие или отсутствие линейности в индуктивном влиянии атомов и заместителей на углеродный и неуглеродные реакционные центры. Методом регрессионного анализа мы сопоставили рассчитанные константы $\sigma_A(X)$, отражающие способности атомов к проявлению индуктивного влияния на гетероатомные реакционные центры X, со значениями $\sigma_A(C)$, используемыми для расчета индуктивных эффектов заместителей у атома углерода. Мы получили корреляции типа

$$\sigma_A(X) = A_0 + A_1\sigma_A(C). \quad (10)$$

Параметры A_0 и A_1 полученных корреляций представлены в табл. 4. Их анализ позволяет сделать вывод о том, что чем ближе «индуктивные» электроотрицательности атомов X и C, тем выше качество соответствующих корреляций и тем

Таблица 4. Параметры корреляций типа (10), связывающих значения констант $\sigma_A(X)$ атомов у различных реакционных центров (X) с соответствующими значениями $\sigma_A(C)$.

Реакционный центр	A_0	A_1	R	S_0
F	-17.39 ± 1.93	1.69 ± 0.35	0.715	9.051
Cl	-9.07 ± 1.10	1.37 ± 0.20	0.824	5.147
Br	-8.27 ± 0.92	1.32 ± 0.16	0.860	4.309
I	-6.67 ± 0.74	1.26 ± 0.12	0.893	3.475
–O–	-9.03 ± 1.00	1.35 ± 0.18	0.845	4.702
–S–	-5.66 ± 0.62	1.23 ± 0.40	0.916	2.945
–N<	-4.21 ± 0.52	1.17 ± 0.09	0.933	2.475
=C<	-1.44 ± 0.16	1.05 ± 0.02	0.991	0.756
–P<	-1.24 ± 0.14	1.04 ± 0.02	0.993	0.667
Sn	0.73 ± 0.08	0.97 ± 0.01	0.997	0.393
As	-1.96 ± 0.22	1.06 ± 0.04	0.984	1.042
B	0.17 ± 0.02	0.99 ± 0.01	0.999	0.124
Li	6.06 ± 0.67	0.75 ± 0.12	0.795	3.149
Mg	7.69 ± 0.86	0.69 ± 0.15	0.684	4.021
Pb	-1.35 ± 0.15	1.05 ± 0.02	0.992	0.709
Sb	-0.91 ± 0.11	1.02 ± 0.02	0.995	0.527
Ge	0.74 ± 0.08	0.97 ± 0.15	0.997	0.393
Si	0.33 ± 0.05	0.98 ± 0.01	0.998	0.267
Se	-3.34 ± 0.54	0.92 ± 0.09	0.892	2.54
–C≡	-9.82 ± 1.09	1.39 ± 0.19	0.830	5.10
O=	-28.13 ± 3.13	2.18 ± 0.57	0.631	14.65
≥P=	-1.94 ± 0.21	1.07 ± 0.03	0.985	1.00

более корректно «углеродные» индуктивные постоянные описывают индуктивный эффект заместителей у атома X.

Следует отметить, что приведенные корреляции охватывают весь массив σ_A -констант, включая точки, соответствующие экстремально донорным и экстремально акцепторным атомам. Однако даже такой широкий диапазон значений σ_A -констант обеспечивает высокое качество корреляций типа (10) лишь при условии, что электроотрицательность реакционного центра X отклоняется от электроотрицательности углерода не более чем на 0.2 единицы.

Таким образом, в общем случае нельзя говорить о пропорциональности индуктивных констант заместителей у различных реакционных центров, т.е. о линейности индуктивного эффекта в химии органических и элементоорганических соединений, хотя, безусловно, сама природа индуктивных взаимодействий остается неизменной. Отсюда понятно, что использовать классические индуктивные константы заместителей в анализе реакционной способности ЭОС следует с большой осторожностью, причем очевидно, что такое использование будет тем более корректным, чем ближе электроотрицательность χ реакционного центра X к электроотрицательности атома углерода χ_C и чем дальше электроотрицательности составляющих заместитель атомов от электроотрицательности углерода.

Следует отметить, что поскольку предложенный нами подход позволяет достаточно просто провести теоретический расчет индуктивной константы любого заместителя у любого конкретного реакционного центра, то в его рамках указанная проблема просто перестает существовать, и вследствие этого использование разработанной модели для количественной оценки индуктивного влияния заместителей в реакционной способности ЭОС будет, очевидно, наиболее корректным. Прежде всего это относится к алкильным заместителям, проблема индуктивного влияния которых до настоящего времени остается одной из наиболее острых и дискуссионных.

5. Проблема индуктивного влияния алкильных заместителей

Вопрос об индуктивном влиянии алкильных заместителей остается на сегодняшний день одним из наиболее неопределенных в корреляционном анализе реакционной способности органических и элементоорганических соединений. При рассмотрении индуктивного влияния заместителей в различных реакционных сериях точки, соответствующие алкильным заместителям, наиболее сильно отклоняются от общих корреляционных зависимостей. Поэтому не удивительно, что вопрос об индуктивном эффекте алкильных заместителей вызвал наиболее продолжительную дискуссию в литературе, не завершенную и по сей день.⁴

В настоящее время подавляющее большинство исследователей склоняется к мнению о неспособности алкильных заместителей к проявлению сколько-нибудь значимых электронных взаимодействий, в связи с чем их индуктивное влияние часто рассматривается как нулевое.^{125–128}

В то же время ряд примеров свидетельствует о значимости и дифференцированности индуктивного эффекта алкильных заместителей.¹²⁹ Более того, были получены корреляции, связывающие индуктивные постоянные алкильных заместителей в шкале Гаммета со «специальными» константами, отражающими влияние алкилов на неуглеродные реакционные центры, например, атом фосфора.⁵⁷ На основе этих корреляций суммарное влияние алкильных заместителей на атом фосфора было разделено на две составляющие — индуктивную и резонансную. При этом предполагалось, что заместители у атома фосфора (в том числе и алкильные) не осуществляют стерического экранирования реакционного центра из-за значительных размеров последнего.⁹

Однако впоследствии было установлено, что «специальные» константы включают в себя помимо индуктивной и резонансной составляющих также и стерическую составляющую, что делает необходимым учет всех трех видов взаимодействия заместителей с реакционным центром при разделении суммарного эффекта на элементарные составляющие.^{57, 130, 131} Более того, было обнаружено линейное соотношение между индуктивными и стерическими составляющими. Это послужило дополнительным аргументом в пользу некорректности индуктивных констант алкильных заместителей и наличия в них остаточного вклада стерических взаимодействий. Появилось даже понятие о «псевдоиндуктивном» влиянии алкильных заместителей.⁵

Таким образом, можно констатировать, что в настоящее время существует значительная неопределенность и множественность мнений относительно индуктивного эффекта алкильных заместителей. Причиной тому, очевидно, является отсутствие достоверных критериев и надежного аппарата разделения суммарного эффекта заместителей на индуктивное, резонансное и стерическое составляющие. Кроме того, даже в тех шкалах, где индуктивные константы алкильных заместителей отличны от нуля, их значения все же достаточно малы, что, с учетом погрешности определения эмпирических констант, делает оценку индуктивного влияния алкилов на базе стандартных реакционных серий проблематичной.

Здесь следует отметить и конформационное многообразие алкильных заместителей, способное еще более усложнить разделение их влияния на реакционный центр на элементарные вклады. Вместе с тем, если принять во внимание тот факт, что реальные реакционные серии почти всегда содержат большое число алкильных и алкилсодержащих заместителей, то становится понятной необходимость выработки универсального и корректного подхода к оценке их индуктивного влияния.

Рассмотрение индуктивного эффекта алкильных заместителей в рамках предложенной нами модели позволяет сделать однозначный вывод о некорректности приписывания индуктивному влиянию алкилов нулевого значения. Это можно сделать лишь в том случае, когда реакционным центром является насыщенный атом углерода,¹³² во всех остальных случаях, как следует из уравнения (9), индуктивный эффект алкильных групп может быть не только значимым, но и весьма значительным (особенно в химии элементоорганических соединений, где величина $\Delta\chi$ в уравнении (9) будет достигать наибольших значений).

Теоретический анализ индуктивного влияния алкильных заместителей в рамках предложенной модели позволяет выявить в аналитическом виде еще одну их важную особенность. Поскольку электроотрицательности атомов углерода и водорода близки, то понятно, что величина $\Delta\chi$ для всех составляющих алкильный заместитель атомов у каждого конкретного реакционного центра будет практически постоянной, и в уравнении (9) ее можно вынести за знак суммирования. Таким образом, индуктивное влияние алкильных заместителей будет пропорционально сумме отношений квадратов ковалентных радиусов составляющих их атомов к квадратам расстояний от них до реакционного центра:

$$\sigma_{\text{Alk}}(X) = 7.840 \Delta\chi_i \sum_i \frac{(R_i^2)}{r_i^2}. \quad (11)$$

В рамках разработанной нами ранее модели фронтального стерического эффекта аналогичное соотношение фактически является мерой стерического экранирования атомом реакционного центра и определяет стерическую константу R_s соответствующего заместителя. Это следует, в частности, из уравнения (2), которое можно трансформировать в более

простое выражение (12), поскольку известно, что при малых значениях аргумента x функция $\lg(1-x)$ линейно связана с x

$$R_s = \text{const} \Delta\chi_i \sum_i \frac{(R_i^2)}{r_i^2}. \quad (12)$$

Таким образом, уравнения (11) и (12) указывают на наличие линейного соотношения и внутренней генетической связи между индуктивным и стерическим эффектами алкильных заместителей. Однако это вовсе не является аргументом в пользу некорректности индуктивных констант алкилов и наличия в них остаточного стерического вклада, как это было принято интерпретировать в последнее время.⁵

Для экспериментального подтверждения данного положения мы рассчитали в рамках разработанной модели индуктивные константы алкильных заместителей у различных реакционных центров и сопоставили их с соответствующими значениями стерических констант R_s алкилов у этих же реакционных центров.¹³² Параметры полученных корреляций представлены в табл. 5. Следует отметить, что коэффициенты корреляций выдерживаются на уровне 0.99, т.е. действительно существует строгая линейная зависимость между индуктивным и стерическим влиянием алкильных групп.

Таблица 5. Параметры линейных корреляций, связывающих стерические (R_s) и индуктивные (σ^*) константы алкильных заместителей у различных реакционных центров ($N = 13$ точек)

$$\sigma_{\text{Alk}}^* = A_1 + A_2 R_s(\text{Alk}).$$

Реакционный центр	A_1	A_2	S_0	R
—O—	−0.568 (0.086)	−1.444 (0.031)	0.0751	0.998
—S—	−0.161 (0.030)	−0.929 (0.015)	0.0295	0.999
—N<	−0.250 (0.045)	−0.704 (0.017)	0.0403	0.997
—P<	−0.030 (0.009)	−0.203 (0.005)	0.0094	0.997
—As<	−0.052 (0.009)	−0.337 (0.005)	0.0092	0.999
—B<	0.011 (0.001)	0.032 (0.007)	0.0017	0.997
—Ga<	0.086 (0.015)	0.554 (0.008)	0.0150	0.999
—Hg—	0.024 (0.005)	0.194 (0.003)	0.0048	0.999
>Pb<	−0.038 (0.006)	−0.241 (0.004)	0.0060	0.999
—Sb<	−0.025 (0.004)	−0.144 (0.003)	0.0041	0.998
>Si<	0.017 (0.002)	0.067 (0.001)	0.0026	0.998

Представленные в табл. 5 данные свидетельствуют о различной чувствительности реакционных центров к индуктивному влиянию алкильных радикалов: чем больше различие в электроотрицательностях реакционного центра и углерода, тем более значимым является индуктивный эффект алкилов и тем существенней он зависит от числа атомов в заместителе.

Таким образом, в рамках предложенной индуктивной модели проблема индуктивного влияния алкильных заместителей получает простое и строгое решение, которое, на наш взгляд, хорошо объясняет всю противоречивую совокупность литературных данных по этому вопросу.

Следовательно, разработанная модель индуктивного эффекта позволяет не только проводить корректный теоретический расчет индуктивных констант любых заместителей у любых реакционных центров для нужд корреляционного анализа реакционной способности органических и элементоорганических соединений, но и решать многие другие важные вопросы, связанные с проблемой индуктивного эффекта, которые на сегодняшний день не решаются в рамках других подходов.

Литература

- В.И.Галкин, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **60**, 1617 (1991)
- В.И.Галкин, Р.А.Черкасов. *Реакционная способность орг. соединений (Тарту)*, **18**, 111 (1981)
- В.И.Галкин, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Металлоорг. химия*, **3**, 986 (1990)
- А.Н.Верещагин. *Индуктивный эффект*. Наука, Москва, 1987
- В.А.Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Химия, Ленинград, 1977
- Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. *Корреляционный анализ в органической химии*. Изд-во Ростовского ун-та, Ростов, 1966
- К.Джонсон. *Уравнение Гаммета*. Мир, Москва, 1977
- М.И.Кабачник. *Докл. АН СССР*, **110**, 393 (1956)
- Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник. *Успехи химии*, **38**, 1751 (1969)
- M.Charton. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 119 (1981)
- D.D.Perrin, B.Dempsey, E.P.Serjeant. *pK_a Prediction for Organic Acids and Bases*. Chapman and Hall, London; New York, 1981
- Р.Робинзон. В кн. *Электронная теория в органической химии*. ОНТИ, Ленинград, 1936. С.115
- К.Ингольд. В кн. *Электронная теория в органической химии*. ОНТИ, Ленинград, 1936. С.144
- К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии*. Мир, Москва, 1973
- В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. В кн. *Тез. докл. I-го Всероссийского симпозиума по органической химии*. Наука, С.-Петербург, 1995. С.28
- Р.У.Тафт. В кн. *Пространственные эффекты в органической химии*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1960. С.562
- L.R.Hammett. *Chem. Rev.*, **17**, 125 (1935)
- R.W.Taft. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4538 (1953)
- J.D.Roberts, W.T.Moreland. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2167 (1953)
- H.H.Jaffe. *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953)
- R.W.Taft, S.Ehrenson, I.C.Lewis, R.E.Glick. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5352 (1959)
- H.H.Jaffe, L.D.Freedman, G.O.Doak. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2209 (1953)
- H.H.Jaffe. *J. Chem. Phys.*, **20**, 279, 778, 1554 (1952); **21**, 415 (1953)
- А.И.Шатенштейн. *Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. Разд. V*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960
- S.L.Buchwald, R.B.Nielsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3171 (1986)
- D.C.Crans, S.M.Schelble, L.A.Theisen. *J. Org. Chem.*, **56**, 1266 (1991)
- L.A.van de Kuil, H.Luitjes, D.M.Grove, J.W.Zwicker, J.W.van de Linden. *Organometallics*, **13**, 466 (1994)
- P.Sharpe, N.G.Aalemeddin, D.F.Richardson. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11098 (1994)
- F.G.Bordwell, Jin-Pei Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1736 (1991)
- А.С.Днепровский, А.Н.Касаточкин, Д.Ю.Кондаков. *Журн. орг. химии*, **24**, 923 (1988)
- А.С.Днепровский, Д.Ю.Кондаков, А.Н.Касаточкин. *Журн. орг. химии*, **25**, 19 (1989)
- А.С.Днепровский, А.Н.Касаточкин, Д.Ю.Кондаков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1984 (1989)
- Т.А.Мастрюкова. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений. (Тр. II конф.)*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962. С.57
- М.И.Кабачник, Т.А.Бацаева. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений. (Тр. II конф.)*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962. С.536
- А.Н.Пудовик, И.В.Гурьянова, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **37**, 2393 (1967)
- М.И.Кабачник В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений. (Тр. II конф.)*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962. С.24
- В.Ф.Торопова, М.К.Сайкина, Н.И.Гусева, Р.А.Черкасов, М.Г.Хакимов. *Журн. общ. химии*, **38**, 2088 (1968)
- В.Ф.Торопова, Р.А.Черкасов, Н.И.Савельева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **40**, 1043 (1970)
- В.Ф.Торопова, Р.А.Черкасов, Н.И.Савельева, В.И.Горшкова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **41**, 1469 (1971)
- В.Ф.Торопова, Р.А.Черкасов, Н.И.Савельева, А.А.Григорьева, И.В.Шергина, В.В.Овчинников, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **41**, 1673 (1971)
- В.Ф.Торопова, Р.А.Черкасов, Н.И.Савельева, И.В.Слюсарь, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **42**, 1485 (1972)
- Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, Е.Н.Петрова, В.Ф.Торопова, А.Н.Пудовик. В кн. *Химия элементоорганических соединений III–V групп*. Наука, Ленинград, 1976. С.114
- В.В.Овчинников, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **47**, 290 (1977)
- В.В.Овчинников, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2021 (1977)
- В.В.Овчинников, А.Р.Гарифзянов, Р.А.Черкасов, В.Ф.Торопова. *Журн. общ. химии*, **50**, 67 (1980)
- А.Н.Пудовик, Р.А.Черкасов, Г.А.Кутырев, Ю.Ю.Самитов, А.А.Мусина, Э.И.Гольдфарб. *Журн. общ. химии*, **40**, 1987 (1970)
- Р.А.Черкасов, Г.А.Кутырев, В.В.Овчинников, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **46**, 963 (1976)
- Н.В.Кашина, Г.А.Кутырев, И.П.Липатова, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **44**, 504 (1974)
- Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **46**, 957 (1976)
- Г.А.Кутырев, И.В.Гороховская, О.А.Самарина, Н.В.Кашина, Р.А.Черкасов, Э.А.Ишмаева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **47**, 348 (1977)
- Н.Г.Хусанова, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **60**, 995 (1990)
- В.В.Овчинников, С.В.Черезова, В.В.Клочков, А.В.Аганов, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **276**, 144 (1984)
- В.В.Овчинников, Г.Ш.Малкова, А.М.Полозов, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **56**, 20 (1986)
- В.В.Овчинников, В.И.Галкин, Э.Г.Яркова, Л.Е.Маркова, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **48**, 2424 (1978)
- О.Е.Раевская, Р.А.Черкасов, Г.А.Кутырев, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **44**, 746 (1974)
- Р.А.Черкасов. В кн. *Строение и реакционная способность органических соединений*. Наука, Москва, 1978. С.107
- Б.И.Истомин, В.А.Баранский. *Успехи химии*, **51**, 394 (1982)
- Б.И.Истомин, В.А.Баранский. *Реакционная способность орг. соединений (Тарту)*, **12**, 963 (1975)
- В.И.Галкин. Дис. д-ра хим. наук. Казанский гос. ун-т, Казань, 1991
- В.И.Галкин, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Журн. орг. химии*, **30**, 3 (1994)
- Р.Кнорр. *Tetrahedron*, **37**, 929 (1981)
- А.Н.Верещагин. *Константы заместителей для корреляционного анализа*. Наука, Москва, 1988
- Г.В.Быков. *История электронных теорий органической химии*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963
- Г.К.Семи́н, Т.А.Бабушкина, Г.Г.Якобсон. *Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии*. Химия, Ленинград, 1972
- Н.И.Шерпина, Л.В.Шерстянников, А.Л.Кузнецов, О.Г.Ярош, Р.Г.Мираков, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2716 (1985)
- M.C.Prrung, A.T.Morehead. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8991 (1994)
- O.Exner. *Dipole Moments in Organic Chemistry*. Georg Thieme, Stuttgart, 1975
- J.M.Garrison, D.Ostavic, T.C.Buice. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4960 (1989)
- S.R.Sander, K.C.Tsou. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1062 (1963)
- R.W.Taft, J.L.M.Abboud, F.Anvia, M.Berthelot, M.Fujio, I-F.Gal, A.D.Headley, W.G.Henderson, I.Koppel, J.H.Qian, M.Mishima, M.Taagepera, S.Ueji. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1797 (1988)
- H.Takeuchi, M.Sugino, T.Egana, S.Konaka. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7511 (1993)
- G.Chuchani, S.Pekerar, R.M.Domingues, A.Rotinow, I.Martin. *J. Phys. Chem.*, **93**, 201 (1989)
- I.A.Koppel, R.W.Taft, F.Anvia, S.Z.Zhu, L.Q.Hu, K.-S.Sung, P.D.des Marreau, L.M.Yagupolskii, V.L.Yagupolskii, N.V.Ignat'ev, N.V.Kondratenko, A.K.Volkonskii, V.M.Vlasov, R.Notario, P.C.Maria. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3047 (1994)
- L.T.Kanerva, A.M.Klibanov. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6864 (1989)
- Ф.Харари. *Теория графов*. Мир, Москва, 1979

76. H. Wiener. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 17 (1947)
77. D.H. Rouvray, B.C. Grafford. *Afr. J. Sci.*, **12**, 47 (1976)
78. K. Altenburg. *Brenn. Chem.*, **47**, 100 (1966)
79. I.R. Platt. *J. Phys. Chem.*, **56**, 328 (1952)
80. M. Gordon, G.R. Scartlebury. *Trans. Farad. Soc.*, **60**, 605 (1994)
81. H. Hosoye. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2332 (1971)
82. I. Gutman, B. Ruscic, N. Trinagastic, C.F. Wilcox. *J. Chem. Phys.*, **62**, 3399 (1975)
83. M. Randic. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6609 (1975)
84. М.И. Станкевич, И.В. Станкевич, Н.С. Зефилов. *Успехи химии*, **57**, 337 (1988)
85. D. Bonchev, N. Trinastic. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 4517 (1975)
86. A.T. Balaban. *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **53**, 355 (1979)
87. В.М. Татевский. *Химическое строение углеводородов и закономерности в их физических свойствах*. Изд-во МГУ, Москва, 1953
88. В.М. Татевский, В.А. Бендерский, С.С. Яровой. *Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов*. Гостоптехиздат, Москва, 1969
89. S. Marriot, W.F. Reynolds, R.W. Taft, R. Topsom. *J. Org. Chem.*, **49**, 959 (1984)
90. W.F. Reynolds, P.G. Mezey, G.K. Hamer. *Can. J. Chem.*, **55**, 522 (1977)
91. R.D. Topsom. *Acc. Chem. Res.*, **16**, 292 (1983)
92. A.E. Remick. *J. Chem. Phys.*, **9**, 653 (1941)
93. R.P. Smith, T. Ree, J.L. Magee, H. Eyring. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2263 (1951)
94. N. Lawrencelle, P.D. Pacey. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 625 (1993)
95. F.H. Wesheimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1892 (1940)
96. F.H. Wesheimer, M.W. Shookhoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 555 (1939)
97. C.M. Judson, M. Kilpatrick. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3115 (1949)
98. M. Kilpatrick, J.G. Morse. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1846 (1953)
99. R.C. Duty, G. Hodel. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1016 (1978)
100. M. Kilpatrick, C.A. Arenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3812 (1953)
101. H.M. Peek, T.L. Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5304 (1951)
102. S. Ehrenson. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1520 (1977)
103. J.D.S. Ritter, S.I. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1507 (1964)
104. C.F. Wilcox, J.S. McIntyre. *J. Org. Chem.*, **30**, 777 (1965)
105. S. Siegel, J.M. Komarmy. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2547 (1960)
106. G. Ceregolini, N. Re. *Gazz. Chim. Ital.*, **123**, 653 (1993)
107. А.С. Днепровский, С.А. Мильцов. *Журн. орг. химии*, **22**, 303 (1986)
108. А.С. Днепровский, С.А. Мильцов, П.В. Арбузов. *Журн. орг. химии*, **24**, 2026 (1988)
109. T. Komatsuzaki, K. Sakakibara, M. Hirota. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3309 (1989)
110. M. Hirota, K. Sakakibara, J. Ishizawa, S. Kuroda. *Organic Reactivity (Tartu)*, **102**, 33 (1995)
111. В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.Д. Саяхов, Р.А. Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 458 (1995)
112. В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.Д. Саяхов, Р.А. Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 469 (1995)
113. В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.Д. Саяхов, Р.А. Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 474 (1995)
114. В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.Д. Саяхов, Р.А. Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 477 (1995)
115. В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.А. Черкасов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1802 (1995)
116. В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, И.М. Сибгатуллин, Р.А. Черкасов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1352 (1995)
117. V.I. Galkin, A.R. Cherkasov, I.M. Sibgatullin, R.A. Cherkasov. In *Abstracts of the XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry*, Ierusalem, Israel, 1995. C.143
118. A.R. Cherkasov, V.I. Galkin, I.M. Sibgatullin, R.A. Cherkasov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **111**, 141 (1996)
119. А.Р. Черкасов, В.И. Галкин, Р.А. Черкасов. В кн. *Тез. докл. VI Всероссийской конференции по металлоорганической химии*. Изд-во ННГУ, Н.Новгород, 1995. С.245
120. Н.С. Имянитов, Г.И. Шмелев. *Журн. орг. химии*, **25**, 900 (1989)
121. W.F. Reynolds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 985 (1980)
122. Дж. Хьюи. *Неорганическая химия*. Химия, Москва, 1987
123. С.С. Бацанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2701 (1989)
124. J. Mullay. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5842 (1984)
125. J.A. Mac Phee, J.E. Dubois. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2471 (1976)
126. M. Charton. *J. Org. Chem.*, **44**, 903 (1979)
127. M. Charton. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5687 (1977)
128. D.F. De Tar. *J. Org. Chem.*, **45**, 5166 (1980)
129. М.И. Кабачник. *Успехи химии*, **48**, 1523 (1979)
130. Б.И. Истомин, В.А. Баранский, Е.Ф. Гречкин. *Реакционная способность орг. соединений (Тарту)*, **12**, 69 (1975)
131. В.А. Баранский, Б.И. Истомин, А.Р. Калабина. *Реакционная способность орг. соединений (Тарту)*, **13**, 263 (1976)
132. В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.А. Черкасов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1362 (1995)

INDUCTIVE EFFECT OF SUBSTITUENTS IN THE CORRELATION ANALYSIS. THE PROBLEM OF QUANTITATIVE ESTIMATION

A.R. Cherkasov, V.I. Galkin, R.A. Cherkasov

Kazan State University

Ul. Lenina, 18, 420008 Kazan, Russian Federation. Fax +7(843) 238-0994

Systematisation and analysis of the literature data concerning quantitative estimation of inductive interaction of functional groups in organic and organoelement compounds have been carried out. The data of own author's works devoted to elaboration of new model of inductive effect which permits to calculate theoretically the inductive constants of various substituents at any reactive centers are generalised. The possibility of using the elaborated approach to solve some important theoretical questions connected with the problem of inductive effect, such as inductive influence in organoelement compounds and inductive effect of alkyl groups, is also discussed.

Bibliography — 132 references.

Received 30th January 1996