

УДК 547.539+541.12

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ВЛИЯНИЕ ПЕНТАФТОРФЕНИЛЬНОГО КОЛЬЦА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

*В. М. Власов и Г. Г. Якобсон*

Рассматривается количественное влияние пентафторфенильного кольца на реакционную способность заместителей (водород, алкильная и арильная группы, карбоксильная, амино- и окси-группы, галогены). Обсуждается эффективность влияния атомов фтора из различных положений бензольного кольца на реакционный центр. Приводится также анализ  $\sigma$ -констант пентафторфенильной группы.

Библиография — 106 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1642
II. Атомы водорода . . . . .	1643
III. Алкильные и арильные группы . . . . .	1645
IV. Карбоксильная группа . . . . .	1651
V. Аминогруппа . . . . .	1654
VI. Оксигруппа . . . . .	1655
VII. Галогены . . . . .	1656
VIII. Эффективность влияния атомов фтора . . . . .	1661
IX. Анализ $\sigma$ -констант $C_6F_5$ -группы . . . . .	1663

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы быстро развивается химия полифторароматических соединений<sup>1-7</sup>. Одно из основных направлений исследований в этой области связано с изучением таких превращений полифторароматических соединений, при которых изменениям подвергаются заместители, связанные с ароматическим ядром, а атомы фтора, находящиеся в ароматическом ядре, не затрагиваются.

Введение в ароматическое кольцо атомов фтора вместо атомов водорода существенным образом изменяет свойства заместителей, связанных с кольцом, что иногда приводит к превращениям, нехарактерным для соответствующих производных углеводородов. В литературе отсутствуют обобщения о количественном влиянии полифторароматического кольца, в частности пентафторфенильного, на реакционную способность атомов и групп. Поэтому представляло интерес обсудить опубликованные сведения. Поскольку подавляющее количества как синтетических работ, так и, в особенности, работ, связанных с выяснением количественных закономерностей влияния полифторароматического кольца, относится к пентафторпроизводным бензола, в настоящем обзоре внимание будет уделено рассмотрению влияния пентафторфенильного кольца на реакционную способность связанных с ним заместителей. В ряде случаев сравнивается влияние пентафторфенильной группы с другими группами, например, моно-, ди- и полифторфенильной, пентахлорфенильной, нитрофенильной или трифторметильной\*.

\* Обзор по влиянию  $CF_3$ -группы на реакционную способность функциональных групп см. в работе<sup>8</sup>.

В связи с тем, что влияние пентафторфенильного кольца на заместитель меняется в зависимости от характера этого заместителя (или его реакционного центра)<sup>9</sup>, детальное изучение этого влияния на ключевые группы, такие как алкильная, карбонильная, амино-, нитро- и др., может дать информацию о специфике свойств полифторароматических соединений. Поэтому здесь сначала обсуждается влияние для каждой конкретной группы, а в конце обзора сделана попытка обобщения данных о характере влияния пентафторфенильного кольца.

## II. АТОМЫ ВОДОРОДА

Электроноакцепторные свойства атомов фтора во фторированных бензолах придают кислотный характер связям С—Н, что проявляется, например, в повышенной скорости изотопного обмена по сравнению с бензолом<sup>10, 11, сп. 12</sup>.

Исходя из данных табл. 1, следовало ожидать сильного увеличения кислотного характера связи С—Н по мере накопления атомов фтора в бензольном кольце. Представленные в табл. 2 кинетические параметры по катализируемому основанием обмену трития в полифторбензолах показывают, что наиболее существенный вклад в кинетическую кислотность полифторбензолов вносят орто-атомы фтора (в  $26 \times 10^4$  раз), затем мета-атомы фтора (в 247 раз) и, наконец, пара-атом фтора (только в 23 раза). Повышенная реакционная способность пентафторбензола по сравнению с 1,3-дифторбензолом и рядом тетрафторбензолом обусловлена прежде всего разницей в энергии активации<sup>13</sup>.

Данные о термодинамической кислотности полифторбензолов получили Стрейтивизер и сотр.<sup>14</sup> при изучении равновесий типа  $\text{ArH} + \text{R}^K\text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{Ar}^-\text{Cs}^+ + \text{RH}$  в циклогексиламине, где ArH — полифторбензол, а RH — индикаторный углеводород (табл. 3).

ТАБЛИЦА 1

Относительные скорости обменадейтерия и трития в различных положениях фторбензола и бензотрифторида с циклогексиламидом лития в циклогексиламине при  $25^\circ\text{C}$ <sup>11</sup>

Соединение	Относительная скорость по отношению к бензолу	
	D	T
Фторбензол-2D (T)	$6,3 \times 10^5$	$3,4 \times 10^5$
Фторбензол-3D (T)	107	86
Фторбензол-4D (T)	11,2	9,1
Бензотрифторид-3D (T)	580	390

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости и параметры активации реакции обмена трития в полифторбензолах в присутствии  $\text{MeONa}$  в  $\text{MeOH}$  при  $40^\circ\text{C}$ <sup>13</sup>

Соединение	Константа скорости $k_1 \cdot 10^4, \text{л. моль}^{-1} \times \text{сек}^{-1}$	Энергия активации $\Delta H^*, \text{ккал/моль}$	Энтропия активации $\Delta S^*, \text{энт. ед.}$
$\text{C}_6\text{HF}_5$	1360	18	-5,6
$1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	58	—	
$1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	5,6	—	
$1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_4$	0,0061	27,9	1,9
$1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	0,0053	27,3	-0,3

ТАБЛИЦА 3

Термодинамическая кислотность ряда полифторбензолов и бензола в циклогексиламине по отношению к 9-фенилфлуорену ( $pK_a = 18,49$ )<sup>14</sup>

Соединение	$pK_a$ (при 34°)	Индикаторный углеводород, $pK_a$
$C_6HF_5$ 1,2,3,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	25,85 31,52	9-трет-бутилфлуорен (24,23) Ди- <i>p</i> -бифенилметан (30,83)
1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	34,98 43	Трифенилметан (31,45) <i>трист-р</i> -Толиаметан (34,98)

Интересно сравнить результаты, полученные по кинетической и термодинамической кислотностям полифторбензолов. Стрейтвизер и сотр.<sup>14</sup> вывели значения факторов парциальных скоростей реакций обмена дейтерия в MeOH—MeONa (см. табл. 2) или трития в циклогексиламине (ЦГА) (см. табл. 1), а также равновесные факторы (см. табл. 3) для фторбензолов, являющиеся разницей между термодинамической кислотностью бензола и фторбензола (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Факторы парциальных скоростей и равновесий для фторбензолов

Положение фтора	Факторы парциальных скоростей		Равновесные факторы <sup>14</sup>
	MeONa—MeOH <sup>14</sup>	ЦГА—ЦГА <sup>11,14</sup>	
ортого	5,25	5,43	5,7
мета	2,07	1,95	2,3
пара	1,13	1,03	1,1

Приблизительно тот же результат был получен из полярографических данных для симметричных ртутьорганических соединений ( $C_6H_6$ ,  $pK_a 37$ ;  $C_6RF_5$ ,  $pK_a 23$ ;  $C_6HCl_5$ ,  $pK_a 30,5$ )<sup>15,16</sup>.

Очевидно, значительно более кислотный характер связи C—H в пентафторбензole по сравнению с пентахлорбензолом обусловлен прежде всего сильным индукционным влиянием атомов фтора, которое является преимущественным фактором стабилизации арильных анионов, неподеленная электронная пара которых находится на  $\sigma$ -орбитали. Кислый характер связи C—H в пентафторбензole проявляется в способности его реагировать даже с алкилсодержащими реактивами Гриньяра<sup>17</sup>, взаимодействующими, как правило, лишь с соединениями, имеющими  $pK_a \leq 21$ <sup>18</sup>.

Введение фтора в ароматическое ядро снижает его реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам. Так, скорость нитрования фторбензола в серной кислоте при 25° в 8,5 раз ниже по сравнению с бензолом<sup>19</sup>. С увеличением степени фторирования ароматического ядра его электрофильная реакционная способность значительно уменьшается (табл. 5)<sup>20-22</sup>.

Квантово-химический расчет электронной плотности (с учетом  $\pi$  и  $\sigma$ -зарядов) на атомах углерода для изомерных тетрафторбензолов и пентафторбензола предсказывает следующий ряд увеличения реакции

гексиламине (ЦГА) (см. табл. 1), а также равновесные факторы (см. табл. 3) для фторбензолов, являющиеся разницей между термодинамической кислотностью бензола и фторбензола (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что наблюдается хорошее согласие факторов, вычисленных из кинетических и термодинамических данных. Оперируя этими факторами, легко вычислить разницу в термодинамической кислотности бензола и пентафторбензола; при этом замещение пяти атомов водорода в молекуле бензола на фтор приводит к увеличению равновесной кислотности связи C—H на 15,8—17,1 ед.  $pK_a$ .

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости реакции сульфирования полифторбензолов в олеуме (100·12%  $H_2SO_4$ ) при  $25^{\circ}22$

Соединение	$k$ , сек $^{-1}$	Соединение	$k$ , сек $^{-1}$
$1,4-C_6F_2H_4$	16,1	$C_6F_5H$	0,000512 *
$1,2,3,4-C_6F_4H_2$	0,0079		

\* Концентрация олеума 101,17%.

онной способности по отношению к электрофильным реагентам<sup>23</sup>:  $1,2,4,5-C_6H_2F_4 < 1,2,3,4-C_6H_2F_4 < C_6HF_5 < 1,2,3,5-C_6H_2F_4$ .

Этот ряд несколько расходится с данными по сульфированию (табл. 5) и нитрованию полифторбензолов<sup>24</sup>. Экспериментальный ряд реакционной способности полифторбензолов в реакциях электрофильного замещения выглядит следующим образом:  $1,2,4,5-C_6H_2F_4 < C_6HF_5 < 1,2,3,4-C_6H_2F_4 \sim 1,2,3,5-C_6H_2F_4$ .

Таким образом, дезактивация ароматического кольца по отношению к электрофильным реагентам зависит от положения и количества атомов фтора. Это подтверждается также изучением реакций протодесилирования и протодестаннилирования фторарилтритилюксиланов и -станианов соответственно (табл. 6)<sup>25</sup>. В этих процессах (частично из-за стерического ускорения реакций) не наблюдается аддитивности влияния атомов фтора.

ТАБЛИЦА 6

Относительная скорость протодестаннилирования фторарилтритилюксиланов  $ArSnMe_3^{25}$

$Ar$	$k_{\text{отн.}}$	$Ar$	$k_{\text{отн.}}$
Ph	1,0	$m-FC_6H_4$	0,22
$p-FC_6H_4$	0,93	$C_6F_5$	0,43
$o-FC_6H_4$	0,41		

Для полихлорбензолов наблюдается аналогичная картина -- пентахлорбензол нитруется в  $\sim 4$  раза быстрее, чем 1,2,4,5-тетрахлорбензол<sup>19</sup>, тогда как нитрование хлорбензола протекает в 4 раза медленее бензола<sup>19</sup>. Очевидно, что в полигалоидсодержащей системе принцип аддитивности не может объяснить многообразие влияния галоидов.

Укажем также, что пентафторбензол инертен к действию азотной кислоты в 90%  $H_2SO_4$ , тогда как пентахлорбензол нитруется в этих условиях<sup>19</sup>.

### III. АЛКИЛЬНЫЕ И АРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Атомы фтора в орто- и мета-положениях в толуоле увеличивают кинетическую кислотность  $\alpha$ -C-H-связи, тогда как атом фтора в пара-положении уменьшает ее (табл. 7)<sup>26</sup>. Скорость дейтерообмена для 2,5-дифтортолуола- $\alpha$ -d в 350 раз больше, чем для толуола- $\alpha$ -d, при  $25^{\circ}$  в ЦГА<sup>11</sup>. Сильное ацидифицирующее влияние атома фтора из мета-положения бензольного кольца, очевидно, обусловлено его индукционным электроноакцепторным эффектом, тогда как из орто- и пара-положений действует

также и мезомерный электронодонорный эффект. Наложением этих эффектов и объясняется то, что атом фтора в пара-положении становится слабым донором и дестабилизирует бензильный анион, а орто-атом фтора проявляет меньшее акцепторное влияние, чем мета-атом фтора<sup>27</sup>. Электронодонорный характер атома фтора из пара-положения бензольного кольца был также отмечен при изучении влияния заместителей на склонность щелочного расщепления пара- и мета-замещенных бензилтри-метилстаннанов<sup>28</sup>.

ТАБЛИЦА 7

Относительная скорость обмена замещенных толуолов- $\alpha$ -d или толуолов- $\alpha$ -t в  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{D}$  (T) с ЦГА Li в ЦГА при  $50^\circ$ <sup>29</sup>

Соединение R	Относительная скорость		
	орт-	мета-	пара-
H	1	1	1
F	12	22	0,73
$\text{CF}_3$	—	60	180

Ситуация с влиянием атомов фтора на кислотность  $\alpha$ -С—Н-связи во фтортолуолах из пара- и орто-положений схожа с влиянием атомов фтора на  $\alpha$ -расположенный карбанионный центр в алифатических системах — так называемый «Хайн-эффект»<sup>29-33</sup>. Если карбанион планарен, то  $p$ - $p$ -взаимодействие неподеленной пары атома фтора с неподеленной

парой отрицательно заряженного атома углерода приводит к его дестабилизации<sup>29-33</sup>. С другой стороны, если карбанион имеет пирамидальную геометрию, то он стабилизирован вследствие электроноакцепторного индуктивного влияния  $\alpha$ -атома фтора<sup>33-34</sup>. Так, в отличие от  $p$ -фторбензильного аниона, вероятно, планарной геометрии, карбанион, генерируемый из 2-( $p$ -фторфенил)-2-гидрогексафторпропана, стабильнее своего незамещенного в ядре аналога, что в отсутствие стерических затруднений указывает на пирамидальную геометрию подобных карбанионов<sup>35</sup>.

Таким образом, из приведенных данных следует, что стабильность фторарилсодержащих карбанионов определяется прежде всего соотношением противоположно направленных индуктивного и мезомерного эффектов атомов фтора. При этом для стабилизации карбаниона существен не только тип гибридизации атома углерода с неподеленной парой электронов, но и пространственные факторы, препятствующие планарному расположению бензольного кольца с соседним карбанионным центром. Так, термодинамическая кислотность 2,3,4,5,6-пентафтортолуола

ТАБЛИЦА 8

Термодинамическая кислотность замещенных метанов

СН-кислота	Система	$pK_a$	Ссылки на литературу
$\text{Ph}_3\text{CH}$	Циклогексиламин-циклогексиламид цезия (ЦГА)	31,5	38
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	Диметилсульфоксид (ДМСО)	28	39
$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{F}_4)_3\text{CH}$	ЦГА	22,6	40
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{F}_4)_3\text{CH}$	ЦГА	19,2	40
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}$	ЦГА	17,8	40
$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$	ЦГА	15,8	40
$(\text{CF}_3)_3\text{CH}$	ДМСО	12,2	39
$\text{Ph}_2\text{CH}_2$	MeONa—MeOH	11	41
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CH}_2$	—*	7	16
$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$	ЦГА	33,1	38
$(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$	ДМСО	28,6	42
	ЦГА	21,2	40
	EtOH — ДМСО	15,85	43
	—*	22	16

\* По полярографии Hg-производных.

ла значительно выше таковой для толуола ( $\Delta pK_a = 10$ )<sup>36</sup>, что, вероятно, можно объяснить существованием пентафторбензильного аниона в конформации, когда бензольное кольцо непланарно с соседним карбанионным центром, вероятно,  $sp^2$ -типа (PhMe,  $pK_a$  35<sup>15</sup>;  $C_6F_5Me$ ,  $pK_a$  25<sup>36</sup>;  $p\text{-NO}_2C_6H_4Me$ ,  $pK_a$  26<sup>37</sup>;  $p\text{-CF}_3C_6H_4Me$ ,  $pK_a$  28<sup>36</sup>). По своей стабильности пентафторбензильный анион близок к стабильности  $p$ -нитробензильного аниона и более стабилен, чем  $p$ -трифторметилбензильный анион.

Сравнение стабильности полифторсодержащих ди- и триарилметильных анионов с их нефторированными аналогами представлено в табл. 8. Последовательная замена Ph-группы на  $C_6F_5$ -группу в ряду ди- и триарилметанов приводит к увеличению термодинамической кислотности  $\alpha$ -С—Н-связи на 5—6 ед.  $pK_a$ . Примерно такое же увеличение термодинамической кислотности  $\alpha$ -С—Н-связи в ди- и триарилметанах происходит при замене Ph-группы на  $p\text{-O}_2NC_6H_4$ .  $CF_3$ -группа оказывает большее ацидифицирующее действие, чем Ph-группа, что видно из значений  $pK_a$  для  $(CF_3)_3CH$  и  $(C_6F_5)_3CH$ .

Трифенилметильный анион, в котором  $\alpha$ -атом углерода имеет гибридизацию, близкую к  $sp^2$ -типу<sup>44</sup>, является удобной моделью для выявления индуктивных эффектов заместителей, так как бензольные кольца принимают пропеллерную конформацию (средний угол поворота кольца составляет  $31,7^\circ$ <sup>44</sup>, близок к теоретически рассчитанному  $35^\circ$ <sup>45</sup>), что существенно уменьшает их резонансное взаимодействие с карбанионным центром. Это обстоятельство наиболее важно для полифторированных трифенилметильных анионов\*, находящее отражение в их повышенной термодинамической стабильности по сравнению с нефторированными аналогами. Однако проводимость влияния заместителя по механизму сопряжения в полифтортриарилметильных анионах полностью не исключается; так, введение в пара-положение молекулы *трист*-пентафторфенилметана электронодонорных заместителей (Me, OMe) приводит к уменьшению термодинамической кислотности соответствующих CH-кислот. Вклад каждой  $C_6F_5$ -группы ( $\sim 5,2$  ед.  $pK_a$ ) в термодинамическую стабильность *трист*-пентафторфенилметильного аниона, обусловленный преимущественно индуктивным эффектом атомов фтора, можно подтвердить расчетным путем с использованием иной модели, а именно 9-пентафторфенилфлуоренильного аниона. Атом углерода с неподеленной парой электронов в этом анионе находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Но  $C_6F_5$ -группа должна находиться преимущественно в конформации\*\*, препятствующей резонансному взаимодействию атомов фтора с карбанионным центром из-за стерического отталкивания атомов водорода в 1,8-положениях флуорена и орто-атомов фтора  $C_6F_5$ -группы. Расчет величины  $\Delta pK_a$  между значениями термодинамических кислотностей фенил- и пентафторфенилфлуоренов проведен с использованием корреляционного уравнения<sup>48</sup>  $pK_a = -4,557\sigma^* + 21,85$ , описывающему зависимость термодинамической кислотности 9-замещенных флуоренов от индукционной константы  $\sigma^*$ -Тафта заместителя в положении 9. При подстановке константы  $\sigma^* \sim 1,9$  для  $C_6F_5$ -группы<sup>49</sup> и использовании  $pK_a = 18,6$  для 9-фенилфлуорена<sup>48</sup> получается разница  $\Delta pK_a = 5,4$ , совпадающая с вкладом  $C_6F_5$ -группы в термодинамическую кислотность  $(C_6F_5)_3CH$ .

\* Можно полагать, что среднее значение угла поворота  $C_6F_5$  кольца в *трист*-пентафторфенилметильном анионе также будет не меньше, чем  $31,7^\circ$ .

\*\* Ph-группа в 9-фенилфлуоренильном анионе не копланарна с карбанионным центром, причем угол поворота равен  $30-39^\circ$ <sup>46, 47</sup>.

Возможность изменения соотношения резонансного и индуктивного эффектов  $C_6F_5$ -группы была показана на мезомерных карбанионах типа  $(C_6F_5C-RR')Na^+$ , где  $R=R'=COOEt$ , CN, COPh и т. д.<sup>50-53</sup>. Существенно, что атом углерода с неподеленной парой электронов в этих карбанионах находится, как правило, в  $sp^2$ -гибридном состоянии, что благоприятно для резонансного взаимодействия атомов фтора при планарном расположении  $C_6F_5$ -группы с карбанионным центром. Однако, в зависимости от доли участия электроноакцепторных групп R и R' в делокализации отрицательного заряда, а также их пространственных требований, возможно существенное изменение конформации  $C_6F_5$ -группы, а следовательно, и изменение соотношения вкладов резонансного и ин-

ТАБЛИЦА 9

**Термодинамическая кислотность полифторированных карбонильных соединений и их нефторированных аналогов по отношению к 2,4-динитродифениламину в 1,2-диметоксиэтане**

Соединение	$pK_a$	$\Delta pK_a$ на одну $C_6F_5$ -группу	Ссылки на литературу
$PhCH(COOEt)_2$	14,2	1,4	50
$C_6F_5CH(COOEt)_2$	12,8		
$p-NO_2C_6H_4CH(COOEt)_2$	12,6	—	50
$PhCH_2COPh$	16,1		
$C_6F_5CH_2COPh$	15,3	0,8	54
$C_6F_5CH_2COC_6F_5$	11,7		
$Ph_2CHCOPh$	16,6	2,5	51
$(C_6F_5)_2CHCOPh$	11,5		

дуктивного эффектов этой группы. Влияние атомов фтора  $C_6F_5$ -группы на стабильность мезомерных карбанионов можно проследить в виде величин  $\Delta pK_a$  ряда CH-кислот, представляющих разность значений величин  $pK_a$   $p$ -H- и  $p$ -F-замещенных CH-кислот [ $p$ - $HC_6F_4CH(COOEt)_2$ ,  $C_6F_5CH(COOEt)_2$ ,  $\Delta pK_a$  0,5;  $p$ - $HC_6F_4CH(CN)COOEt$ ,  $C_6F_5CH(CN)COOEt$ ,  $\Delta pK_a$  0,4;  $p$ - $HC_6F_4CH(CN)C_6F_5$ ,  $C_6F_5CH(CN)C_6F_5$ ,  $\Delta pK_a$  0,1;  $p$ - $HC_6F_4CH(CN)Ph$ ,  $C_6F_5CH(CN)Ph$ ,  $\Delta pK_a$  0]. Если в случае производных полифторфенилмалоновых кислот пара-атом фтора выступает в роли акцептора, то для полифтордиарилацетонитрилов замена пара-атома H на F не изменяет или уменьшает значение  $\Delta pK_a$ , т. е. пара-атом F уже является скорее донором<sup>53</sup>.

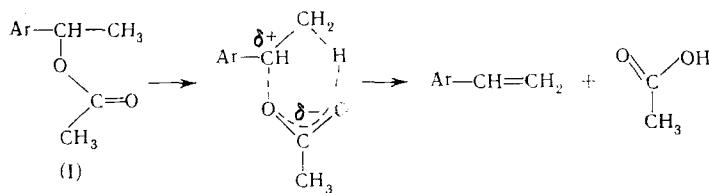
В таблице 9 представлены термодинамические кислотности различных полифторированных карбонильных соединений и их нефторированных аналогов. Из данных табл. 9 вытекает, что влияние  $C_6F_5$ -группы на стабильность мезомерных карбанионов зависит от типа карбаниона. Так, введение в пентафтордезоксибензоин  $C_6F_5CH_2COPh$  вместо атома водорода  $C_6F_5$ -группы приводит к тому, что обе  $C_6F_5$ -группы в карбанионе, генерируемом из декафторбензидрилфенилкетона  $(C_6F_5)_2CHCOPh$ , в результате стерического взаимодействия выводятся из плоскости, и мезомерный карбанион уже в значительной степени не стабилизируется индуктивным эффектом этих групп.

Если введение Ph-группы в дезоксибензоин  $PhCH_2COPh$  приводит к уменьшению термодинамической кислотности бензидрилфенилкетона  $Ph_2CHCOPh$ <sup>54</sup>, то декафторбензидрилфенилкетон становится более кислым, чем пентафтордезоксибензоин ( $\Delta pK_a=3,8$ ).

Для полифторарилсодержащих мезомерных карбанионов  $(C_6F_5C-RR')Na^+$  была установлена зависимость<sup>53</sup>  $\Delta pK_a=-0,077\delta_p+14,508$ , где  $\Delta pK_a$  — разница величин термодинамической кислотности

нефторированных ( $\text{PhCHRR}'$ ) и фторированных ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{CHRR}'$ ) СН-кислот, а  $\delta_p$  — химический сдвиг (от  $\text{CFCl}_3$  как внутреннего стандарта) пара-атома F в  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группе фторсодержащего карбаниона (растворитель — 1,2-диметоксиэтан). Поскольку величина химического сдвига  $\delta_p$  в пентафторпроизводных бензола отражает преимущественно резонансный эффект заместителя<sup>23, 55</sup>, то доля дестабилизирующего влияния атомов фтора из орто- и пара-положений, выражаясь в виде величины химического сдвига  $\delta_p$  во фторированных мезомерных карбанионах, коррелируется с разницей величин относительной стабильности нефторированных и фторированных карбанионов  $\Delta pK_a$ . Из этой корреляции следует, что чем больше степень сопряжения  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы с карбанионным центром (больше величина химического сдвига  $\delta_p$ ), тем меньше различие в стабильности мезомерных карбанионов бензильного типа, содержащих Ph или  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы.

Известны также данные по влиянию  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы на бензильный атом углерода, несущий положительный заряд. При изучении кинетики пиролиза 1-фторарилэтилацетатов (I) (в переходном состоянии положительный заряд сосредоточен преимущественно на бензильном атоме углерода) Тэйлор<sup>56</sup> обнаружил отсутствие аддитивного влияния фтора в бензильном кольце:



Ацетат (I) ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5$ ) в 4,6 раза менее реакционноспособен, чем ацетат (I) ( $\text{Ar}=\text{Ph}$ ) тогда как из расчета по правилу аддитивности эта цифра должна быть равна 7,75. То, что 5 атомов фтора в  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группе являются менее электроноакцепторными, чем если бы они действовали раздельно, еще раз подтверждает своеобразие полигалоидированной системы, отмеченное выше при обсуждении реакционной способности не полностью фторированных ароматических соединений.

ТАБЛИЦА 19

Факторы парциальных скоростей реакции протодетритирирования фторзамещенных бифенилов  $\text{Ar}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^{\text{T}57}$ 

Соединение Ar	Факторы парциальных скоростей		
	положение трития		
	ортопозиция	метапозиция	пара-позиция
Ph	45	0,81	48
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—	—	26,3
<i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	5,13	—	6,42
<i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	4,25	—	4,65
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> —	0,0095	0,0053	0,0158

Интересные результаты получил Тэйлор<sup>57</sup> при изучении реакции протодетритирированияmonoфтор- и пентафторбифенилов, содержащих тритий в *o*-, *m*- и *p*-положениях не содержащего фтора бензильного кольца (табл. 10). В этой типичной реакции ароматического электрофильного замещения C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-группа ведет себя преимущественно как пара-ортопозиция

ориентант, хотя, конечно, в сравнении с электронным влиянием Ph-группы она достаточно сильно дезактивирует ароматическое кольцо к действию электрофильных агентов. Сравнение значений наблюдаемого фактора парциальных скоростей 0,0158 для пара-положения в пентафторбифениле с рассчитанным значением по аддитивной схеме 0,044 также указывает на относительное уменьшение электроноакцепторности фторсодержащей фенильной группы по мере накопления атомов фтора.

Представляет интерес сравнение вышеизложенных кинетических результатов по электрофильным реакциям с данными по влиянию  $C_6F_5$ -группы на термодинамическую стабильность карбониевых ионов триарилметильного типа. Последовательная замена Ph-группы на  $C_6F_5$ -группу в триарилкарбиноле приводит к уменьшению стабильности соответствующего полифтортриарилметильного катиона на 3,2—4,0 единицы  $pK_{R+}$ <sup>58-60</sup> (табл. 11).

ТАБЛИЦА II

Значения  $pK_{R+}$  замещенных триарилкарбинолов

Карбинол	$pK_{R+}$	Ссылки на литературу	Карбинол	$pK_{R+}$	Ссылки на литературу
$Ph_3COH$	— 6,63	61	$(4-NO_2C_6H_4)_3COH$	— 16,27	61
$C_6F_5(Ph)_2COH$	— 10,5	59	$(p-FC_6H_4)_3COH$	— 6,05	58
$(C_6F_5)_2PhCOH$	— 13,7	59	$(m-FC_6H_4)_3COH$	— 10,72	60
$(C_6F_5)_3COH$	— 17,5	58	$(m, m-F_2C_6H_3)_3COH$	— 14,2	60
$(4-NO_2C_6H_4)Ph_2COH$	— 17,7	60			
	— 9,15	61	$(o, o-F_2C_6H_3)_3COH$	— 11,12	60

Примерно такое же уменьшение стабильности трифенилметильного катиона происходит при введении  $NO_2$ -группы в пара-положение бензольного кольца. Значение  $pK_{R+}$  для  $(C_6F_5)_3COH$ , вычисленное по аддитивной схеме с учетом данных, приведенных в табл. 11, составляет —18,1, что достаточно хорошо соответствует экспериментальному значению. Тот факт, что в данном равновесном процессе, в отличие от кинетических данных по реакциям пиролиза арилацетатов и протодетритирования, наблюдается аддитивность влияния атомов фтора, возможно, объясняется тем, что в полифтортриарилметильных катионах пропеллерного строения\* требование реакционного центра для резонансной стабилизации не может быть удовлетворено. В то же время, например, в переходном состоянии реакции протодетритирования пентафторбифенила  $C_6F_5$ -группа может приближаться к планарной конфигурации с нефтотриарилметильным бензольным кольцом, увеличивая тем самым электронную плотность в орто- и пара- положениях<sup>57</sup>.

Эти соображения подтверждаются сравнением влияния пара-атомов F на термодинамическую стабильность *тристриарилметильных* карбониевых ионов (табл. 12). Если введение атомов фтора в пара-положение бензольных колец трифенилметильного катиона вызывает увеличение стабильности карбониевого иона  $(p-FC_6H_4)_3C^+$  ( $\Delta pK_{R+}=0,58$ ), то соответствующая замена водорода на фтор в катионе  $(p-HC_6F_4)_3C^+$  приводит к уменьшению стабильности катиона  $[(C_6F_5)_3C^+ (\Delta pK_{R+}=-0,6)]$ . Поскольку величины  $\Delta pK_{R+}$  для всех изученных заместителей уменьшаются в случае полифторированных карбинолов в сравнении с их нефтотриарилметильными аналогами, то можно полагать, что в *тристриарилметильном* катионе угол поворота бензольных колец в трифенилметильном катионе составляет  $44^\circ$ . Можно полагать, что в *тристриарилметильном* катионе угол поворота бензольных колец будет не меньше этой величины.

\* Согласно расчету<sup>45</sup> угол поворота бензольных колец в трифенилметильном катионе составляет  $44^\circ$ . Можно полагать, что в *тристриарилметильном* катионе угол поворота бензольных колец будет не меньше этой величины.

ТАБЛИЦА 12

Значения  $pK_{R+}$  триарил- и полифтортриарилкарбинолов

Соединение, X в $(p\text{-}X\text{C}_6\text{F}_4)_3\text{COH}$	$pK_{R+}^{60}$	$\Delta pK_{R+}$ [ $pK_{R+}(X)$ $pK_{R+}(\text{H})$ ]	Соединение X в $(p\text{-}X\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$	$pK_{R+}^{61}$	$\Delta pK_{R+}$ [ $pK_{R+}(X)$ $pK_{R+}(\text{H})$ ]
MeO	-11,3	5,8	MeO	+0,82	7,45
Me	-14,3	2,8	Me	-3,56	3,07
H	-17,1	0,0	H	-6,63	0,0
F	-17,7	-0,6	F	-6,05	0,58
CF <sub>3</sub>	-25,8	-8,7	—	—	—

рированными аналогами в то время как вклад трех 2,3,5,6-тетрафторфенильных групп в дестабилизацию катионов остается примерно одинаковым (10,5—12,1 единицы  $pK_{R+}$ ), то не наблюдается хорошей корреляции величин  $pK_{R+}$  для полифторированных карбинолов  $(p\text{-}X\text{C}_6\text{F}_4)_3\text{COH}$  от  $\sigma^+$ -констант заместителя <sup>60</sup>. Филлером и сотр. также предложено корреляционное уравнение, связывающее  $pK_{R+}$  полифтортриарилкарбинолов и  $pK_a$  соответствующих триарилметанов <sup>60</sup>:

$$pK_a = 0,534 pK_{R+} + 25,35$$

## IV. КАРБОКСИЛЬНАЯ ГРУППА

В табл. 13 приведены значения  $pK_a$  фторзамещенных бензойных кислот. Из этих значений видно, что влияние атомов фтора на кислотность зависит от их положения. Так, при переходе от орто- к пара-производным

ТАБЛИЦА 13

Значения  $pK_a$  замещенных бензойных кислот Ar—COOH

Соединение, Ar	$pK_a$ экспер.	Ссылки на литера- туру	$pK_a$ расч.	Соединение, Ar	$pK_a$ экспер.	Ссылки на литера- туру	$pK_a$ расч.
Ph	4,20 <sup>a</sup> 5,78 <sup>b</sup>	65 60	— —	2, 3, 5, 6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H	1,50 <sup>a</sup> 1,87 <sup>a</sup>	9 63	1,68
<i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,27 <sup>a</sup>	62	—		1,84 <sup>b</sup>	63	
<i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,87 <sup>a</sup>	62	—	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,48 <sup>a</sup>	9	1,62
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,14 <sup>a</sup> 5,50 <sup>b</sup>	62 60	— —		1,75 <sup>a</sup> 1,67 <sup>b</sup>	63	
2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,31 <sup>a</sup> 3,92 <sup>b</sup>	9 60	2,34 —		3,38 <sup>a,γ</sup>	64	
3,5-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4,80 <sup>b</sup>	60	—	<i>o</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,17 <sup>a</sup>	62	—
2,3,4,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H	2,71 <sup>a</sup>	9	2,55	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> 2,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1,425 <sup>a</sup> 1,62 <sup>a</sup>	65 65	—
				2,4, 6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> 2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	0,65 <sup>a</sup> 1,594 <sup>a</sup> —	65 65	—
							0,51 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $pK_a$  определены в воде при 25°; <sup>b</sup>  $pK_a$  определены в 50%-ном водном EtOH; <sup>c</sup>  $pK_a$  определены из значений сдвигов полосы поглощения νOH в ИК-спектре (в CCl<sub>4</sub>); <sup>γ</sup>  $pK_a$  завышено (см.); <sup>d</sup> рассчитано с использованием данных работы <sup>65</sup>.

кислотность уменьшается. Электроноакцепторное влияние атомов хлора настолько сильнее такового для атомов фтора, что пентахлорбензойная кислота по своей силе приближается к 2,4,6-тринитробензойной кислоте. В то же время пентафторбензойная кислота близка по силе лишь 2,5-ди-

нитробензойной кислоте. Расчет величин  $pK_a$  для ряда полифторбензойных кислот по аддитивной схеме хорошо согласуется с экспериментально полученными величинами. При этом следует отметить, что аддитивность влияния заместителя в бензольном кольце присуща не только атомам фтора, но и другим заместителям как акцепторным ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ), так и донорным ( $\text{Me}$ ,  $\text{OH}$ )<sup>65</sup>.

В связи с аддитивностью влияния атомов фтора на кислотность бензойных кислот целесообразно сравнить влияние заместителей из пары-положения бензойной и 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислот (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14

Значения  $pK_a$  пара-замещенных бензойных и 2,3,5,6-тетрафторбензойных кислот

Соединение R в $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$pK_a'$	Ссылки на литературу	$\Delta pK_a' = pK_a'(\text{H}) - pK_a'(\text{R})$	Соединение R в $p\text{-RC}_6\text{F}_4\text{COOH}$	$pK_a''$ <sup>63, a</sup>	$\Delta pK_a'' = pK_a''(\text{H}) - pK_a''(\text{R})$	$\Delta pK_a''' = pK_a''' - pK_a''$
OH	4,53 <sup>a</sup>	65	-0,33	OH	2,27	-0,4	2,26
Me	4,37 <sup>a</sup>	65	-0,17	Me	2,00	-0,13	2,37
H	4,20 <sup>a</sup>	65	0,0	H	1,87	0,0	2,33
	5,67 <sup>b</sup>	8	0,0				
F	4,14 <sup>a</sup>	62	0,06	F	1,75	0,12	2,39
Cl	3,98 <sup>a</sup>	62	0,22	Cl	1,69	0,18	2,29
Br	3,97 <sup>a</sup>	62	0,23	Br	1,66	0,21	2,31
CF <sub>3</sub>	4,95 <sup>b</sup>	8	0,72	CF <sub>3</sub>	2,7 <sup>60</sup>	—	2,25
					1,44	0,33	—

<sup>a</sup> в воде при 25°; <sup>b</sup> в 50%-ном водном EtOH.

Из данных этой таблицы следует, что влияние заместителя R на кислотность из пара-положения как бензольного, так и тетрафторбензольного кольца примерно одинаково ( $\Delta pK_a' \sim \Delta pK_a''$ ), причем вклад четырех атомов фтора 2,3,5,6-тетрафторфенильной группы практически одинаков для всего ряда изученных пара-замещенных тетрафторбензойных кислот ( $\Delta pK_a''' = 2,25 - 2,39$ ). Поэтому вид корреляционной зависимости  $pK_a$  от  $\sigma_p$ -констант заместителя одинаков как для пара-замещенных бензойных кислот, так и для их фторированных аналогов<sup>63</sup>.

ТАБЛИЦА 15

Значения  $pK_a$  пара- и мета-замещенных бензойных и тетрафторбензойных кислот

$\text{R}$ в $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$pK_a'$	Ссылки на литературу	$\Delta pK_a' = pK_a'(\text{H}) - pK_a'(\text{R})$	$\text{R}$ в $\text{RC}_6\text{F}_4\text{COOH}$	$pK_a''$	Ссылки на литературу	$\Delta pK_a'' = pK_a''(\text{H}) - pK_a''(\text{R})$
H	6,05 <sup>a</sup>	66	0,0	H	1,84 <sup>b</sup>	63	0,0
	5,65 <sup>b</sup>	67	0,0		—		—
<i>m</i> -Ph	5,57 <sup>b</sup>	67	+0,08	—	—		—
<i>p</i> -Ph	5,66 <sup>b</sup>	67	-0,01	<i>p</i> -Ph	1,88 <sup>c</sup>		-0,04
<i>m</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	6,11 <sup>a</sup>	66	-0,06		—		—
<i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	5,99 <sup>a</sup>	66	+0,06	<i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,42 <sup>b</sup>	63	+0,42
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	5,30 <sup>a</sup>	66	+0,75	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	1,17 <sup>b</sup>	63	+0,67
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	5,31 <sup>a</sup>	66	+0,74		—		—

<sup>a</sup>  $pK_a$  определены в системе 75% MeOH — 25% воды при 39,8°; <sup>b</sup>  $pK_a$  определены в 50%-ном бутилцеллозольве при 25°; <sup>c</sup>  $pK_a$  определены из значений сдвига полосы поглощения  $\nu_{\text{OH}}$  в ИК-спектре (в  $\text{CCl}_4$ ); Г рассчитано по данным работы<sup>64</sup> при  $\delta_p = -0,01$  для Ph-группы<sup>67</sup>.

Влияние  $C_6F_5$ -группы на кислотность COOH-группы, осуществляющееся через систему двойных связей, можно проследить на примерах пара-или мета-пентафторфенилбензойных кислот. Соответствующие данные сведены в табл. 15. Сравнение проводимости влияния заместителя R из пара-положения в системах  $p\text{-}RC_6H_4COOH$  и  $p\text{-}RC_6F_5COOH$  показывает, что в обеих системах влияние заместителя примерно одинаково ( $\Delta pK_a \sim \Delta pK_a''$ ), за исключением случая, когда  $R = C_6F_5$ . Если в  $p\text{-}C_6F_5-C_6F_4COOH$  влияние  $C_6F_5$ -группы на кислотность достаточно велико ( $\Delta pK_a = 0,42$ ), то в  $p\text{-}C_6F_5C_6H_4COOH$  это влияние очень мало ( $\Delta pK_a = +0,06$ ). Можно полагать, что такое аномальное поведение *p*- и *m*-пентафторфенилбензойных кислот обусловлено специфическим влиянием среды (75% MeOH — 25%  $H_2O$ ), в которой получены неожиданные результаты и для других полифторированных заместителей, например  $CF(CF_3)_2$ <sup>66</sup>. Шеппарт<sup>66</sup> предложил другое объяснение, заключающееся в том, что уменьшение кислотности соединений *p*- и *m*- $C_6F_5C_6H_4COOH$  обусловлено *p*- $\pi$ -донированием неподеленных электронов орто-атомов фтора в  $\pi$ -систему соседнего нефтогорированного кольца. Однако существование такого эффекта атомов фтора в бифенильной системе ставится под сомнение на том основании, что протодетритирование фторбензола-2—T и 2-фторбифенила-4'—T протекает практически с одинаковой скоростью, хотя при наличии *p*- $\pi$ -донирования реакции с 2-фторбифенилом-4'—T должна была бы идти быстрее<sup>57</sup>.

Кислотность карбоновых кислот, естественно, падает, когда заместитель и COOH-группа разделены одним, а тем более несколькими метиленовыми мостиками. В данном случае можно говорить лишь об индуктивном влиянии заместителя, в частности,  $C_6F_5$ -группы на реакционный центр. В табл. 16 представлены данные о влиянии  $C_6F_5$ -группы на

ТАБЛИЦА 16

Значения  $pK_a$  некоторых фторированных арилуксусных и  $\alpha$ -амино- $\beta$ -арилпропионовых кислот

$R_B$ $RCH_2COOH$	$pK_a$ экспер.	Ссылки на литературу	$RCH_2CH(NH_3^+)-COO^-$	$pK_a$ экспер.	Ссылки на литературу
Ph	4,31 <sup>a</sup>	62	Ph	2,16 <sup>b</sup>	69
<i>o</i> - $FC_6H_4$	4,07 <sup>a</sup>	9	<i>o</i> - $FC_6H_4$	2,12 <sup>b</sup>	69
<i>m</i> - $FC_6H_4$	4,13 <sup>a</sup>	68	<i>m</i> - $FC_6H_4$	2,10 <sup>b</sup>	69
<i>p</i> - $FC_6H_4$	4,22 <sup>a</sup>	68	<i>p</i> - $FC_6H_4$	2,13 <sup>b</sup>	69
2,3,5,6- $FC_6H$	3,47 <sup>a</sup>	9	—	—	
$C_6F_5$	3,48 <sup>a</sup>	9	$C_6F_5$	1,88 <sup>a</sup>	9
	3,43 <sup>b</sup>			1,93 <sup>b</sup>	
COOEt	3,35 <sup>a</sup>	62			

<sup>a</sup> В воде при 25°; <sup>b</sup> расчет по аддитивной схеме; <sup>b</sup> в 0,1 N растворе NaCl при 24°.

кислотность карбоновых кислот через метиленовые мостики. Из этих данных видно, что влияние атомов фтора из различных положений бензольного кольца хорошо укладывается в аддитивную схему расчета  $pK_a$  для  $C_6F_5$ -группы, при этом суммарное электроноакцепторное влияние этой группы можно сравнить с таковым для COOEt-группы.

## V. АМИНОГРУППА

Из данных табл. 17 по  $pK_a$  фторзамещенных сопряженных кислот анилинов видно, что кислотность сопряженной кислоты пентафторанилина достаточно хорошо можно рассчитать по аддитивной схеме из значений  $pK_a$  для сопряженных кислот монофторанилинов. При этом преимущественный вклад в кислотность вносят орто-атомы фтора, несколько меньшее влияние оказывают мета-атомы фтора. При этом в полифтор-

ТАБЛИЦА 17

Значения  $pK_a$  замещенных сопряженных кислот анилинов  $\text{Ar}\text{NH}_3^+$   
(в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25°)

Соединение, Ar	$pK_a$ экспер.	Ссылки на литературу	Соединение, Ar	$pK_a$ экспер.	Ссылки на литературу
Ph	4,58	62	4-Br-2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-0,93	70
<i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,20	62	2,4-Cl <sub>2</sub> -3,5,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-1,28	70
<i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,59	62	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,02	62
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,65	62	<i>o</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0,29	62
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> *	-0,28	9	2,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	+0,38	70
	-0,36	70	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,6	62
				2,93	8
				3,5	62

\* Значение  $pK_a$ , вычисленное по правилу аддитивности, равно -0,18.

анилинах атом брома в пара-положении и атомы хлора из 2,4-положений оказывают большее акцепторное влияние, чем атомы фтора из тех же положений. Суммарное электроноакцепторное влияние пяти атомов фтора на кислотность сопряженных кислот анилинов можно сравнить с таковым для *o*-нитрогруппы; влияние CF<sub>3</sub>-группы значительно меньше.

Проводимость влияния C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-группы через систему сопряженных связей на ионизацию сопряженных кислот аминов была оценена только на примере *m*- и *p*-пентафторфенил-*N,N*-диметиланилинов, так как для соответствующих анилинов из-за их плохой растворимости в водных си-

ТАБЛИЦА 18

Значения  $pK_a$  сопряженных кислот *N,N*-диметиланилинов  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHMe}_2^+$   
(45%-ном водном диоксане, 25°)

R	$pK_a$	Ссылки на литературу	R	$pK_a$	Ссылки на литературу
H	4,14	66	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	1,56	71
<i>m</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	2,64	66	<i>m</i> -CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,79	71
<i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	2,33	66	<i>p</i> -CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,33	71
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	2,06	71			

стемах трудно провести оценку основности<sup>66</sup>. Из табл. 18 видно, что электроноакцепторное влияние C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-группы как из мета-, так и из пара-положений на ионизацию сопряженных кислот *N,N*-диметиланилина значительно меньше такового для перфторированных алкильных групп, что симбатно эффектам, наблюдаемым при ионизации замещенных бензойных кислот (см. табл. 15). Большее электроноакцепторное влияние C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-группы из пара-положения, чем из мета-положения, можно объяс-

нить некопланарностью бензольных колец и уменьшением вследствие этого эффекта сопряжения  $C_6F_5$ -группы (ср.<sup>57</sup>).

Индуктивное влияние  $C_6F_5$ -группы на ионизацию сопряженных кислот аминов удобно проследить на системах, где  $C_6F_5$ -группа и реакционный центр разделены метиленовым мостиком (табл. 19). Для таких

ТАБЛИЦА 19

Значения  $pK_a$  сопряженных кислот некоторых аминов (в воде при 25°)

$R^B$ $RCH_2NH_3^+$	$pK_a$	Ссылки на литературу	$RCH_2CH_2^B-COO^-$ $+NH_3$	$pK_a$	Ссылки на литературу
Ph	9,3	62	Ph	9,12	69
$C_6F_5$	7,7	72		9,09	8
COOEt	7,7	72	<i>o</i> - $FC_6H_4$	9,01	69
COOMe	7,66	62	<i>m</i> - $FC_6H_4$	8,98	69
$CHF_2$	7,5	72	<i>p</i> - $FC_6H_4$	9,05	69
$CF_3$	5,7	72	$C_6F_5$	8,47	9
	5,87	73		8,55 *	

\* Вычислено по аддитивной схеме<sup>9</sup>.

систем характерно аддитивное влияние атомов фтора из различных положений кольца, отмеченное выше и для карбоновых кислот типа  $Ar(CH_2)_nCOOH$  (см. табл. 16). По своему индуктивному эффекту  $C_6F_5$ -группа сравнима с такими группами, как  $COOAlk$  или  $CHF_2$ , но слабее, чем  $CF_3$ -группа.

## VI. ОКСИГРУППА

Принимая во внимание электроноакцепторное индуктивное влияние  $C_6F_5$ -группы, можно ожидать более высокую кислотность фторсодержащих фенолов и ароматических спиртов по сравнению с их нефторированными аналогами. В табл. 20 приведены данные о влиянии аромати-

ТАБЛИЦА 20

Значения  $pK_a$  замещенных фенолов  $ArOH$  (в воде при 25°)

Ar	$pK_a$	Ссылки на литературу	Ar	$pK_a$	Ссылки на литературу
Ph	9,98	62	$C_6Cl_5$	5,26	75
<i>o</i> - $FC_6H_4$	8,81	62		4,82	76
	8,71	74			
<i>m</i> - $FC_6H_4$	9,28	62	<i>p</i> - $NO_2C_6H_4$	7,15	62,76
	9,21	74	<i>2,4-(NO_2)_2C_6H_3</i>	4,07	77
<i>p</i> - $FC_6H_4$	9,95	52			
	9,91	63			
$C_6F_5$	5,53	75			
	5,76 *	9			
	6,21 *				

\* Значения  $pK_a$ , вычисленные по аддитивной схеме с учетом данных работ<sup>62,74</sup>.

чески связанных атомов фтора на кислотность фенолов, а также, для сравнения, влияние  $NO_2$ -группы и атомов хлора. Видно, что для фенолов, как и для бензойных кислот и анилинов, достаточно хорошо соблюдаются аддитивность влияния атомов фтора из различных положений бензольного кольца, причем основной вклад в кислотность пентафтор-

фенола вносят орто-атомы фтора и несколько меньшее — мета-атомы фтора. Атом фтора из пара-положения практически не влияет на кислотность фенола. Электроноакцепторность  $C_6Cl_5$ -группы значительно сильнее  $C_6F_5$ -группы, это связано с тем, что атомы фтора из орто- и пара-положений более эффективно подают электронную плотность к реакционному центру по механизму сопряжения, чем атомы хлора. По влиянию на кислотность  $OH$ -группы  $C_6F_5$ -группа превышает влияние пара-нитрофенильной группы и приближается к влиянию 2,4-динитрофенильной группы.

Фторсодержащие ароматические спирты вследствие индуктивного электроноакцепторного влияния атомов фтора кислее, чем их нефтори-

ТАБЛИЦА 21

Значения  $pK_a$  некоторых фторсодержащих спиртов

R в $RCH_2OH$	$pK_a$	Ссылки на литературу	RR'R''COH			$pK_a$	Ссылки на литературу
			R	R'	R''		
Ph	15,4*	78	Ph	$CF_3$	$CF_3$	8,80	81
	15,44*	78	$C_6F_5$	$CF_3$	$CF_3$	7,90	81
	14,86*	49	$C_6F_5$	$C_6F_5$	$CF_3$	9,20	81
	14,47*	49	$C_6F_5$	$C_6F_5$	$C_6F_5$	~11	81
	14,95*	49	$CF_3$	$CF_3$	$CF_3$	5,4	80
	13,30*	49	$C_6F_5$	$CF_3$	$C(CF_3)(C_6F_5)OH$	8,85	81
	12,37	79	$CF_3$	$CF_3$	$C(CF_3)_2OH$	5,95	82
	12,8	80					

\* Вычисленное значение.

рованные аналоги (табл. 21). Трифторметильная группа оказывает более сильное ацидирующее действие на спирты, чем  $C_6F_5$ -группа. Обращают на себя внимание различные величины вкладов  $C_6F_5$ -группы в кислотность первичных и третичных спиртов. Если разница в значениях  $pK_a$  между бензиловым и пентафторбензиловым спиртами составляет 1,5, то аналогичная величина между третичными спиртами  $PhC(CF_3)_2OH$  и  $C_6F_5C(CF_3)_2OH$  равна только 0,9. Если в перфтор-*трет.*-бутаноле одну  $CF_3$ -группу заменить на  $C_6F_5$ -группу, то кислотность спирта падает на 2,5 единицы  $pK_a$ . В случае замены в перфтор-*трет.*-бутаноле двух  $CF_3$ -групп на  $C_6F_5$ -группы кислотность спирта падает только на 1,9 единицы  $pK_a$  (из расчета на одну  $C_6F_5$ -группу).

Дальнейшая замена не приводит практически к изменению вклада  $C_6F_5$ -группы в кислотность спиртов, так как разница  $pK_a$  между *трис*-пентафторфенилкарбинолом и перфтор-*трет.*-бутанолом составляет ~5,6, что при пересчете на одну  $C_6F_5$ -группу дает величину ~1,9 единицы  $pK_a$ .

## VII. ГАЛОГЕНЫ

Если введение атомов фтора в ароматическое ядро снижает его реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам (см. стр. 1644), то реакционная способность полифторароматического кольца по отношению к нуклеофильным реагентам резко возрастает<sup>4,7</sup>. В табл. 22 приведены данные по реакционной способности моно-, ди- и полифторбензолов в реакции с метилом натрия в метаноле. Видно, что скорость нуклеофильного замещения существенно увеличивается по мере накопления атомов фтора. Весьма важно положение атомов фтора

ТАБЛИЦА 22

Скорости нуклеофильного замещения фтора в некоторых фторбензолах в реакции с  $\text{MeONa}$  в  $\text{MeOH}$  при  $50^\circ$ 

Соединение	Константа скорости $k_2$ , л. моль $^{-1}$ . сек $^{-1}$		Ссылки на литера- туру
	экспер.	расчет по адди- тивной схеме <sup>a</sup>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$2,16 \cdot 10^{-12}$	—	83
$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	$7,25 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	—
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	$7,95 \cdot 10^{-12}$ <sup>b</sup>	—	—
$1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	$< 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	13
$1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	—	13
$1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	—	13
$\text{C}_6\text{HF}_5$	$0,866 \cdot 10^{-4}$	—	85
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,76 \cdot 10^{-4}$	86
	$0,795 \cdot 10^{-4}$	—	87
$\text{C}_6\text{F}_6$	$3,01 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	85
	$3,16 \cdot 10^{-4}$	—	87

<sup>a</sup> Вклады атомов фтора в скорость реакции  $F_o = 35$ ,  $F_m = 467$  и  $F_p = 3,68$  вычислены с учетом констант скоростей для ионо-, ди- и тетрафторбензолов.

<sup>b</sup> Скорости вычислены по корреляционным уравнениям Гамметта, предложенным в работе<sup>64</sup>.

к реакционному центру. Так, в 1,2,4,5-тетрафторбензole скорость нуклеофильного замещения наименьшая из всех изомерных тетрафторбензолов, что обусловлено I- $\pi$ -отталкиванием пара-атомом фтора в переходном состоянии (наименее стабильна промежуточная структура типа Уэлланда) <sup>88, 89</sup>. Как и в случае ароматического электрофильного замещения (см. стр. 1644) влияние атомов фтора в полифторбензолах в реакциях нуклеофильного замещения не подчиняется правилу аддитивности; при этом вычисленные значения скоростей выше экспериментальных. Таким образом, накопление атомов фтора в молекуле бензола приводит к относительному замедлению реакций нуклеофильного ароматического замещения, с одной стороны, и к относительному увеличению скорости реакций электрофильного ароматического замещения — с другой. Квантово-механический расчет электронной плотности (с учетом  $\pi$ -и  $\sigma$ -зарядов) на связанных со фтором атомах углерода в полифторбензолах предсказывает следующие ряды реакционной способности полифторбензолов по отношению к нуклеофильным реагентам <sup>23</sup>:  $1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4 > 1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4 > 1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ ;  $\text{C}_6\text{HF}_5 > \text{C}_6\text{F}_6$ , что удовлетворительно соответствует экспериментальным результатам с учетом статистического фактора для гексафторбензола.

В таблице 23 приводятся относительные скорости и кинетические параметры реакций галоидпроизводных бензола с метилатом натрия. Относительная подвижность атома фтора в гексафторбензоле близка к подвижности атома фтора в положении 4 в пентафторбензоле, что обусловлено примерно одинаковой разностью в стабильностях как основных, так и переходных состояний для этих соединений <sup>89</sup>. Меньшая подвижность атома фтора в гексафторбензоле по сравнению с подвижностью атома фтора в пентахлорфторбензоле показывает, что 5 атомов фтора обладают меньшей акцепторностью, чем 5 атомов хлора, поскольку I- $\pi$ -отталкивание для атома фтора больше, чем для хлора <sup>89</sup>. Очевидно, что эффективное участие  $p$ -электронов неподеленных пар атомов фтора

ТАБЛИЦА 23

Сравнительные кинетические данные для реакций нуклеофильного замещения некоторых галоидпроизводных бензола с метилатом натрия

Соединение	Растворитель	Относительная скорость		Энергия активации, ккал/моль	$\lg A$	Ссылки на литературу
		при 50°	при 60°			
$C_6HF_5$	MeOH	—	1	22,6	11,2	87
		—	1	22,9	11,4	86
		1	—	20,2	9,6	85
	Диоксан — MeOH 5 : 1 по объему	1	—	19,0	10,5	85
		—	0,65	21,4	11,0	87
		—	0,90	22,4	11,0	86
$C_6F_6^*$	MeOH	0,58	—	20,4	10,2	85
		0,87	—	19,7	11,6	85
		—	—	—	—	—
$C_6Cl_5F$	MeOH	—	26	18,9	10,2	87
	—	39	—	18,9	10,3	85,83
$C_6Cl_5^*$ $p\text{-FC}_6H_4NO_2$ $o\text{-FC}_6H_4NO_2$	MeOH	—	$3,5 \cdot 10^{-2}$	22,0	10,1	87
	MeOH	—	28	20,1	11,0	90
	MeOH	—	19	19,9	10,7	91

\* Относительная скорость с учетом статистического фактора.

в дестабилизации переходного состояния карбанионного типа обращает порядок влияния галогенов, наблюдавшийся при рассмотрении стабильности полигалоидсодержащих арильных анионов (см. стр. 1643). Из данных табл. 23 видно, что суммарное электроноакцепторное влияние 5 атомов фтора и 5 атомов хлора близко к влиянию  $NO_2$ -группы, находящейся в *o*- и *p*-положениях к галоиду.

В связи с отсутствием аддитивного влияния атомов фтора на скорость нуклеофильного замещения интересно рассмотреть сравнительные данные по влиянию заместителя на скорость замещения пара-атома фтора во фторированных и нефторированных производных бензола. Из табл. 24 видно, что проводимость влияния заместителя  $R$  из пара-поло-

ТАБЛИЦА 24

Скорости нуклеофильного замещения пара-атома фтора в соединениях  $p\text{-RC}_6H_4F(k'_2)$  и  $C_6F_5R(k''_2)$  с  $CH_3ONa$  в MeOH при 50°

R	Скорости реакций $k'_2$ и $k''_2$ (л. моль <sup>-1</sup> . сек <sup>-1</sup> ) и их отношения					
	$k'_2^*$	$\frac{k'_2(R)}{k'_2(H)}$	$k''_2$	ссылки на литературу	$\frac{k''_2(R)}{k''_2(H)}$	$\frac{k''_2}{k'_2} \cdot 10^5$
$NO_2$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^0$	$3,09 \cdot 10^2$	86	$3,09 \cdot 10^6$	1,28
CN	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^7$	$3,95 \cdot 10^1$	85	$3,95 \cdot 10^5$	13,1
$CF_3$	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^6$	3,70	85	$3,70 \cdot 10^4$	84,7
Cl	$1,23 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^1$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	86	$1,74 \cdot 10^1$	141
F	$7,95 \cdot 10^{-12}$	3,69	$3,16 \cdot 10^{-4}$	87	3,16	397
H	$2,16 \cdot 10^{-12}$	1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	86	1	463

\* Скорости вычислены по корреляционному уравнению Гамметта, предложенному в работе<sup>84</sup>.

жения на реакционный центр оказывается различной для соединений типа  $p$ - $RC_6H_4F$  и  $C_6F_5R$ , так как отношения  $k_2'(R)/k_2'(H)$  и  $k_2''(R)/k_2''(H)$  для каждого типа соединений не равны. С другой стороны, вклад четырех атомов фтора в 2,3,5,6-положениях неодинаков для различных заместителей  $R$ , что обусловливает различные отношения  $k_2''/k_2'$ . Из этого анализа скоростей реакций нуклеофильного замещения пара-атома фтора в соединениях  $p$ - $RC_6H_4F$  и  $C_6F_5R$  вытекает, что электроноакцепторное влияние заместителей типа  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $CF_3$  в полифторированных соединениях убывает в сравнении с нефторированными аналогами, тогда как влияние слабых акцепторных заместителей ( $Cl$  и особенно  $F$ ) достаточно близко для обоих типов соединений. Поэтому не наблюдается корреляции  $\lg k$  скоростей реакций метилата натрия с замещенными пентафторбензолами и  $\sigma_p$ -константами заместителей<sup>86</sup>. Удовлетворительная корреляция имеет место, если используются  $\sigma_p^-$ -константы для сильных акцепторных заместителей и  $\sigma_p$ -константы для слабых акцепторных заместителей<sup>84, 92, 93</sup>.

Реакции нуклеофильного замещения атома фтора в полифторпроизводных бензола в значительной степени зависят от растворителя и реа-

таблица 25

Относительные скорости реакций нуклеофильного замещения пара-атома фтора в замещенных пентафторбензолах  $C_6F_5R$  в зависимости от типа реагента и растворителя

R	Относительные скорости, $C_6HF_5 = 1$						
	MeONa — MeOH, 50°	ссылки на ли- терату- ру	MeONa — диоксан — MeOH, 50° <sup>85</sup>	пиперидин — MeOH, 50° <sup>93</sup>	пиперидин — диоксан, 50° <sup>93</sup>	пиперидин — п-гексан, 50° <sup>93</sup>	$C_6F_5ONa —$ $N,N$ -диметил- ацетамид, 106° <sup>95</sup>
H	1		1	1	1	1	1
Me	0,438	86	0,0737	—	—	—	—
F <sup>a</sup>	0,58	85	0,87	0,326	0,235	0,373	0,91
	0,66	87					
Cl	17,4	86	—	5,02	3,5	8,5	32
Br	19,9	85	16,1	—	—	—	39
$C_6F_5$	—		—	$4,18 \cdot 10^2$	$5,49 \cdot 10^2$	$3,63 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^2$
$COOMe$	—		—	$8,85 \cdot 10^3$	—	$6,16 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$ <sup>6</sup>
$CF_3$	$4,28 \cdot 10^4$	85	—	$1,375 \cdot 10^4$	$4,46 \cdot 10^3$	$1,63 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$
	$5,25 \cdot 10^3$	86					
$COOMe$	—		—	$3,25 \cdot 10^4$	$8,36 \cdot 10^3$	$2,77 \cdot 10^4$	—
$NO_2$	$3,09 \cdot 10^6$	86	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> С учетом статистического фактора, равного 6; <sup>b</sup> для  $COOEt$ -группы.

тента<sup>92-98</sup>. В табл. 25 приведены относительные скорости реакций нуклеофильного замещения пара-атома фтора в пентафторпроизводных бензола  $C_6F_5R$  в зависимости от реагента и растворителя. Скорость реакции с заряженными нуклеофилами ( $MeO^-$ ,  $AgO^-$ ) выше скорости реакций с незаряженными нуклеофилами (пиперидин). Влияние растворителя существенно для объяснения различной реакционной способности полифторпроизводных бензола. Из табл. 26 видно, что для ряда изученных заместителей низким эффектом на скорости реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином обладает метанол, причем особенно низкий эффект обнаружен в случае, когда  $R = C_6F_5$ <sup>93</sup>. Причиной такого эффекта является, по-видимому, сольватация субстратов метанолом в исходном и переходном состояниях, при этом сольватация атомов фтора  $C_6F_5$ -группы приводит к понижению ее акцепторности (см. табл. 29). Понижение акцепторности  $C_6F_5$ -группы в 75%-ном метаноле отмечалось ранее при обсуждении кислотности бензойных кислот (см. табл. 15).

ТАБЛИЦА 26

Влияние природы растворителей на скорости реакций замещенных пентафторбензолов  $C_6F_5R$  с метилатом натрия и пиперидином<sup>85, 86, 93, 94</sup>

Растворитель	Относительная скорость замещения пара-атома фтора при 50°*									
	Me	H	COO-	F	Cl	Br	$C_6F_5$	COOMe	$CF_3$	COMe
	Реагент — метилат натрия									
MeOH	1 6,73	1 46,1	1 47,6	1 69,7	—	1 37,5	—	1 —	—	—
Диоксан—MeOH (5:1 по объему)										
	Реагент — пиперидин									
<i>n</i> -Гексан	—	1 5,11 (15)	—	1 4,46 (12)	1 3,02 (19)	—	1 0,59 (2)	1 7,35 (14)	1 4,3 (6)	1 6,0 (22)
MeOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Диоксан	—	43,6 (40)	—	27,5 (34)	17,3 (29)	—	6,6 (11)	—	11,9 (22)	13,1 (24)

\* В скобках приведены относительные скорости замещения пара-атома фтора при 100°<sup>93</sup>.

Интересный эффект растворителя обнаружен при изучении реакции гексафторбензола<sup>93</sup> или метилового эфира пентафторбензойной кислоты<sup>94</sup> с метилатом натрия в метаноле или в бинарной смеси метанол — бензол (табл. 26). При добавлении бензола к метанолу скорости реакций уменьшаются, вероятно, вследствие ослабления электростатического взаимодействия реагента и орто-атомов фтора у реакционного центра (разрушение так называемой «встроенной сольватации») и замедляющего действия стерического эффекта сольватированных метанолом атомов фтора, расположенных в орто-положении к реакционному центру<sup>93</sup>.

Сольватация спиртом атомов фтора, расположенных в орто-положении к заместителю, увеличивает их объем и стерическое взаимодействие с заместителем. Вероятно, поэтому корреляции по уравнению Гамметта для реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином в метаноле

ТАБЛИЦА 27

Корреляция констант скоростей реакций замещенных пентафторбензолов  $C_6F_5R$  с нуклеофильными реагентами и  $\sigma_p^-$ -константами заместителей

Реагент	Растворитель	Температура °C	$\rho$	$r$	$s$	$-\lg k_0$	Ссылки на литературу
Пиперидин	<i>n</i> -Гексан	50	5,4	0,989	0,33	7,10	92,93
		100	4,8	0,990	0,27	6,15	
Пиперидин	Диоксан	50	4,9	0,992	0,29	5,66	92,93
		100	4,4	0,994	0,22	4,58	
Пиперидин	Метанол	50	5,8	0,986	0,41	6,57	92,93
		100	4,8	0,991	0,27	4,98	
Метилат натрия	Метанол	50	5,3	0,993	0,34	3,89	92,93
		100	4,7	0,994	0,29	1,94	
Метилат натрия *	16% MeOH 84% Диоксана	50	6,9	0,999	0,08	2,34	84
		100	6,1	0,998	0,18	0,51	
Пентафторфено- лят натрия	N,N-диметил- ацетамид	106	5,7	0,986	0,34	—	92,93

\* Корреляция с  $\sigma_m^-$ -константами.

выполняются с худшими показателями, чем в аprotонных растворителях (табл. 27) <sup>92, 93</sup>.

При полярографическом восстановлении пентафторгалоидбензолов влияние атомов фтора удовлетворительно подчиняется правилу аддитивности <sup>99</sup>. При этом, если изменение вклада атомов фтора в потенциал полуволны восстановления  $C_6F_5Br$  и  $C_6F_5I$  уменьшается в ряду  $o > m > p$ , то вклад атомов фтора в потенциал полуволны восстановления  $C_6F_5$  и  $C_6F_5Cl$  не зависит от их положения в бензольном кольце. Эти данные позволяют предположить, что механизм электрохимического отщепления F и Cl отличен от такового для Br и I в пентафторгалоидпроизводных бензола <sup>100</sup>.

В литературе приведены некоторые количественные данные о реакциях полифторароматических соединениях с радикальными агентами. Так, отношение констант скоростей реакции фенилирования гексафторбензола и бензола фенильными радикалами, генерируемыми разложением перекиси бензоила, составляет 0,44. При этом, стадией, определяющей скорость процесса, является, вероятно, присоединение Ph-радикала к ароматическому субстрату с образованием радикального  $\sigma$ -комплекса <sup>101</sup>.

### VIII. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЛИЯНИЯ АТОМОВ ФТОРА

Оценку эффективности влияния атомов фтора  $C_6F_5$ -группы из различных положений бензольного кольца на реакционный центр можно получить как из термодинамических (отношение величин  $\Delta pK_a$  для пентафтор- и мета-фторпроизводных бензола), так и кинетических данных (отношение констант скоростей реакций пентафтор- и мета-фторпроизводных бензола) (табл. 28). Из различных величин этих отношений вытекает, что эффективность влияния атомов фтора из *o*-, *m*- и *p*-положений бензольного кольца зависит от природы реакционного центра <sup>9</sup>. Для реакций 16—18, 20 и 22 (табл. 28) эффективность влияния атомов фтора  $C_6F_5$ -группы примерно одинакова:  $o > m > p$ , так как она обусловлена лишь индуктивным эффектом  $C_6F_5$ -группы. Такой же ряд влияния атомов фтора  $C_6F_5$ -группы на реакционный центр сохраняется и для реакций 1—3, 6, 7, 15, 19, 21 (табл. 28), где также превалирует электроноакцепторный индуктивный характер атомов фтора. При этом для всех указанных реакций удовлетворительно сохраняется аддитивность влияния атомов фтора  $C_6F_5$ -группы. Таким образом, в нуклеофильных реакциях типа 1, 2, 3, 6, 7 и процессах диссоциации различных кислотных групп, например, 15—22, протекающих через переходное состояние или промежуточный продукт без существенного вклада *p*-электронов неподеленных пар атомов фтора, можно ожидать аддитивности влияния атомов фтора, причем преобладающим стабилизирующим эффектом будет электроноакцепторный индуктивный эффект в ряду  $o > m > p$ .

В реакциях нуклеофильного замещения (реакция 4 в табл. 28) распределение отрицательного заряда в промежуточном  $\sigma$ -комплексе в значительной степени зависит от положения атомов фтора в кольце, так как участие *p*-электронов атомов фтора в данном процессе **весьма** существенно. Поэтому здесь наблюдается стабилизирующий ряд влияния атомов фтора  $m > o > p$  при отсутствии аддитивности их влияния.

Реакция 8 (табл. 28) протекает, вероятно, с образованием водородной связи между реагентом и орто-атомом фтора субстрата, что ускоряет реакцию <sup>102</sup>. Естественно, что в этом случае нельзя ожидать аддитивности влияния атомов фтора.

Относительная эффективность влияния атомов фтора на реакционную способность пентафторпроизводных бензола

№ п. п.	Реакция	Растворитель	Температура, °С	$\frac{\Delta pK_a(C_6F_5-Ph)}{\Delta pK_a(m-FC_6H_4-Ph)}$	Отношение констант скоростей $\frac{k(C_6F_5)}{k(m-FC_6H_4)}$	Ряд влияния атомов фтора	Аддитивность влияния атомов фтора	Соотношение констант скоростей
1	$ArT + MeOH \xrightarrow{MeONa} ArH + CH_3OT$	MeOH	40	7,62	—	$o > m > p$	есть	13,14
2	$ArT + NH_2C_6H_{13} \xrightarrow[T]{LiNH_2C_6H_{13}} ArH + NH_2C_6H_{13}$	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	25	8,1	—	$o > m > p$	есть	11,14
3	$ArH + R^-Cs^+ \not\sim Ar^-Cs^+ + RH$	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	34	7,44	—	$o > m > p$	есть	14
4	$ArF + CH_3ONa \rightarrow ArOCH_3 + NaF$	MeOH	50	—	$4,27 \cdot 10^5$	$m > o > p$	нет	— <sup>a</sup>
5	$ArCl + 2e \rightarrow ArH$	ДМФ	25	4,77 <sup>6</sup>	—	$p \sim o \sim m$	есть	99
6	$ArBr + 2e \rightarrow ArH$	ДМФ	25	6,45 <sup>6</sup>	—	$o > m > p$	есть	99
7	$ArI + 2e \rightarrow ArH$	ДМФ	25	6,95 <sup>6</sup>	—	$o > m > p$	есть	99
8	$ArC(CF_3)_2OCH_2CH-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(n\text{-Bu})_2NH$ $\rightarrow ArC(CF_3)_2OCH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(CH_2-\text{CH}_2\text{NBu}_2)_2$	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	60	—	1,85	$o > m \sim p$	нет	102
9	$ArSnMe_3 \xrightarrow{HClO_4} ArH$	H <sub>2</sub> O, MeOH	50	—	1,94	$p > o > m$	нет	25
10	$ArSnMe_3 \xrightarrow{H_2SO_4} ArH$	H <sub>2</sub> O, AcOH	50	—	$6,84 \cdot 10^{-4}$	$p > o > m$	нет	25
11	$Ar-CH(Me)-OCOMe \rightarrow ArCH=CH_2 + MeCOOH$	—	352	—	0,364	$p > m \sim o$	нет	56
12	$Ar-C_6H_4T-p \xrightarrow[\text{CF}_3\text{COOH}]{HClO_4} Ar-Ph$	H <sub>2</sub> O	70	—	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$p > o > m$	нет	57
13	$Ar-C_6H_4T-o \xrightarrow[\text{CF}_3\text{COOH}]{HClO_4} Ar-Ph$	H <sub>2</sub> O	70	—	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$o > m$	нет	57
14	$Ar_3COH \xrightleftharpoons{+H^+} Ar_3C^+ + H_2O$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	25	2,81 <sup>b</sup>	—	$p \gg o > m$	есть	60

45	$\text{ArCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	25	7,65	$o > m > p$	есть	9
46	$\text{ArCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,6	$o > m > p$	есть	9
47	$\text{ArCH}_2\text{CH}-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{CH}-\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,67	$m \sim o \sim p$	есть	9
48	$\text{ArNH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,64	$m \sim o \sim p$	есть	9
49	$\text{ArNH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$	25	4,91	$o > m > p$	есть	9
50	$\text{ArCH}_2\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	—	3,9	$o > m > p$	—	49
20	$\text{ArOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	25	6,36	$m > p$	есть	9
21	$\text{ArCH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	—	4,0	$m > p$	—	49

<sup>a</sup> Настоящая работа; <sup>b</sup> отношение разницы потенциалов полуволн  $-E_{1/2}$  в отношение значений  $\Delta pK_{\text{R}^+}$ .

Для электрофильных реакций типа 9—14 (табл. 28), протекающих через переходные состояния или промежуточные соединения с существенным вкладом *p*-электронов неподеленных пар атомов фтора, наблюдается следующий ряд влияния:  $p > o > m$ . Этот ряд отражает преимущественный вклад положительного эффекта сопряжения атомов фтора из *p*- и *o*-положений бензольного кольца. При этом, как и в случае ароматического нуклеофильного замещения, не наблюдается аддитивности влияния атомов фтора  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы. Исключение представляют реакция 14, по причинам, обсужденным выше (см. стр. 1650).

Очевидно, что требования резонансной стабилизации  $\sigma$ -комплексов в нуклеофильном и электрофильном ароматическом замещении прямо противоположны, что приводит к относительному замедлению реакций нуклеофильного замещения (см. стр. 1657) и к относительному ускорению реакций электрофильного замещения (см. стр. 1645) при увеличении степени фторирования бензольного кольца сравнительно с ожидаемым на основании аддитивного влияния атомов фтора в этих реакциях.

#### IX. АНАЛИЗ $\sigma$ -КОНСТАНТ $\text{C}_6\text{F}_5$ -ГРУППЫ

Количественные данные по электронным эффектам  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы в виде различных  $\sigma$ -констант можно вывести из термодинамических измерений  $pK_a$  или скоростей реакций, а также из химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствующих пентафторбифенильных производных. В табл. 29 приведены различные значения  $\sigma$ -константы  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы, полученные для разных реакционных серий. Из данных табл. 29 вытекает, что  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группа по своему индуктивному эффекту ( $\sigma_m$ ,  $\sigma^*$  и  $\sigma_t$ -константы) является сильным электроноакцепторным заместителем в сравнении с  $\text{Ph}$ -группой, но более слабым, чем  $\text{CF}_3$ -группа. Ее

ТАБЛИЦА 29

## σ-Константы заместителей

Реакционная серия	Растворитель	Температура, °C	Заместитель	σ-Константы заместителя									Составлено представ- лено
				$\sigma_m$	$\sigma_p$	$\sigma_m^+$	$\sigma_p^+$	$\sigma_p^-$	$\sigma^*$	$\sigma_I$	$\sigma_R^0$	13	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
$pK_a$ <i>m</i> -, <i>p</i> - $RC_6H_4COOH$	75% $CH_3OH$ — 25% $H_2O$ 50% Бутилцелло- зольв	39,8 25	$C_6F_5$	-0,12	-0,03	—	—	—	—	—	—	—	66
			$CF_3$	+0,48	+0,48	—	—	—	—	—	—	—	66
			Ph	+0,06	-0,01	—	—	—	—	—	—	—	67
$pK_a$ <i>m</i> -, <i>p</i> - $RC_6F_4COOH$	$CCl_4$	—	$C_6F_5$	—	+0,45	—	—	—	—	—	—	—	— <sup>a</sup>
			Ph	—	-0,01	—	—	—	—	—	—	—	— <sup>a</sup>
			$CF_3$	—	+0,70	—	—	—	—	—	—	—	— <sup>a</sup>
$pK_a$ $RCOOH$	$H_2O$	25	$C_6F_5$	—	—	—	—	—	—	2,0	—	—	— <sup>b</sup>
			Ph	—	—	—	—	—	—	0,6	—	—	78
			$CF_3$	—	—	—	—	—	—	2,6	—	—	78
$pK_a$ $RCH_2COOH$	$H_2O$	25	$C_6F_5$	—	—	—	—	—	—	—	0,31	—	9
			Ph	—	—	—	—	—	—	—	0,40	—	103
			$CF_3$	—	—	—	—	—	—	—	0,42	—	103
$pK_a$	45% Диоксан — 55% вода	25	$C_6F_5$	+0,34	+0,41	—	—	—	—	—	—	—	66
			$CF_3$	+0,48	+0,60	—	—	—	—	—	—	—	71
			$COOEt$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	— <sup>b</sup>
$pK_a$ $\{ RRC(F_3)_2OH$	$H_2O$	25	$C_6F_5$	—	—	—	—	—	—	1,3	—	—	81
			$C_6F_5$	—	—	—	—	—	—	0,9	—	—	81
			Ph	—	—	—	—	—	—	0,26	—	—	— <sup>b</sup>
Скорость детритирования $RC_6H_4T \xrightarrow[HClO_4]{CF_3COOH} RPh$	$H_2O$	70	$C_6F_5$	—	—	+0,285	+0,255	—	—	—	—	—	57
			Ph	—	—	+0,012	-0,2	—	—	—	—	—	57
			$CF_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	— <sup>b</sup>
Скорость нуклеофильного замещения $RC_6F_5 + NH_3H_10 \longrightarrow$	<i>n</i> -Гексан	50	$C_6F_5$	—	—	—	—	—	0,66	—	—	— <sup>c</sup>	92,93
			$CF_3$	—	—	—	—	—	0,74	—	—	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>
			$C_6F_5$	—	—	—	—	—	0,66	—	—	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>

$\longrightarrow p\text{-RC}_6\text{F}_4\text{NC}_6\text{H}_{10}$	Диоксан	50 100	$\text{C}_6\text{F}_5$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
МеOH		50 100	$\text{C}_6\text{F}_5$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Скорость нуклеофильного замещения $\text{RC}_6\text{F}_5 + \text{C}_6\text{F}_5\text{ONa} \longrightarrow$ $\longrightarrow p\text{-RC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$	N,N-Диметилацетамид	106	$\text{C}_6\text{F}_5$	+ 0,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ЯМР $^{19}\text{F}$ $m\text{-, }p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{F}$	CF <sub>3</sub> Cl	—	CF <sub>3</sub>	+ 0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ЯМР $^{19}\text{F}$ $\text{RC}_6\text{F}_5$	CF <sub>3</sub> Cl	—	$\text{C}_6\text{F}_5$	+ 0,26	+ 0,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ЯМР $^{19}\text{F}$ $\text{C}_6\text{F}_5\text{RXY}$			$\text{C}_6\text{Cl}_5$	+ 0,25	+ 0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ЯКР $^{35}\text{Cl}$			Ph	+ 0,04	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			CF <sub>3</sub>	+ 0,44	+ 0,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			$\text{C}_6\text{F}_5$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			Ph	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			CF <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			$\text{C}_6\text{F}_5$	+ 0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			$\text{C}_6\text{F}_5$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Рассчитано по данным работы <sup>63</sup>; <sup>b</sup> рассчитано по уравнению  $pK_a (\text{RCOOH}) = -1,795 \sigma^*(\text{R}) + 5,275$  из работы <sup>78</sup>,  $pK_a (\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}) = 1,67$  из работы <sup>61</sup>; <sup>c</sup> рассчитано по уравнению  $pK_a = -1,44 \Sigma \sigma^* + 16,67$  из работы <sup>80</sup>,  $pK_a = 8,80$  для  $\text{CPh}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  <sup>81</sup>,  $\sigma^* = 2,6$  для  $\text{CF}_3$ -группы <sup>80</sup>; <sup>Г</sup> рассчитано по данным <sup>92, 93</sup>; <sup>д</sup> рассчитано по уравнению  $\sigma_R^0 = (-2,44 + 0,0521 v + 0,132 pK_a)$  по данным <sup>104</sup>,  $pK_a = 3,48$  для  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $v = 35,76 \text{ M}_{\text{э}}\text{ц}$  для  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  <sup>49</sup>.

индуктивное электроноакцепторное влияние близко  $\text{COOEt}$ - или  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ -группам. Существенно, что  $\sigma_I^*$ -константы  $\text{C}_6\text{F}_5$  и  $\text{Ph}$ -группы, полученные из констант ионизации третичных спиртов<sup>81</sup>, примерно в 3 раза меньше аналогичных  $\sigma^*$ -констант, выведенных из констант ионизации карбоновых кислот, причем в третичном спирте, содержащем две  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы,  $\sigma^*$ -константа выше, чем в аналогичном спирте, содержащем одну  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группу<sup>81</sup>. Можно предположить, что этот эффект (см. стр. 1656) обусловлен  $p$ - $\pi$ -взаимодействием  $\text{CF}_3$ -групп и бензольного кольца, которое приводит к ослаблению акцепторных свойств  $\text{Ph}$ - и  $\text{C}_6\text{F}_5$ -групп (ср.<sup>71</sup>). Введение второй  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы в третичный спирт приводит к ослаблению  $p$ - $\pi$ -взаимодействия вследствие увеличения  $I$ -эффекта поля этой группы. Характерно, что увеличение электроноакцепторного  $I$ -эффекта  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы отмечено также в соединениях типа  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}(\text{R})-\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{COOEt}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) методом ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ <sup>49</sup>. Возможно, что изменение частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в соединении  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{Cl}$  могло бы дать информацию о  $p$ - $\pi$ -взаимодействии  $\text{CF}_3$ - и  $\text{C}_6\text{F}_5$ -групп. Значение  $\sigma_I$ -константы для  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы (и других групп), выведенное из химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  пентафторфенильного кольца, как правило, ниже на 0,1 аналогичных данных, получаемых методом Тафта<sup>66</sup>. В то же время метод Тафта для оценки  $\sigma$ -констант заместителя, имеющий дело с химическими сдвигами ЯМР  $^{19}\text{F}$  монофторпроизводных бензола<sup>104</sup>, дает значения, близкие значениям  $\sigma$ -констант, определяемых по другим реакционным сериям.

По различным реакционным сериям значение  $\sigma_m$ -константы меньше значений  $\sigma_p$ -константы, хотя казалось бы, что ситуация должна быть обратной, так как резонансный эффект  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы в виде  $\sigma_R^0$ -константы очень невелик. Однако  $\sigma_R^0$ -константа не учитывает прямое полярное сопряжение заместителя с реакционным центром, которое для  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы очень существенно, как показано из предыдущего обсуждения, например, для реакций электрофильного и нуклеофильного ароматического замещения. Вероятно, что нельзя ожидать постоянного эффекта  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы из пара-положения бензольного кольца, выражющегося в виде узкого интервала значений  $\sigma_p$ -константы. Скорее можно ожидать значительного интервала значений  $\sigma_p$ -константы  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы в зависимости от условий стабилизации переходного состояния или промежуточного соединения в различных реакциях. Если значения  $\sigma_m$ ,  $\sigma_m^+$ -констант находятся в интервале 0,22—0,34, то  $\sigma_p$ ,  $\sigma_p^+$  и  $\sigma_p^-$ -константы — в интервале 0,255—0,66. Значение  $\sigma_m^+ > \sigma_p^+$ , что отражает эффективное резонансное участие  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы в распределении положительного заряда в электрофильных реакциях<sup>57</sup>.

Очень низкие значения  $\sigma_m$ - и  $\sigma_p$ -констант, выведенные из ионизации бензойных кислот в 75%-ном водном метаноле, а также уменьшение  $\sigma_p$ -константы, полученной из корреляции с константами скоростей при нуклеофильном ароматическом замещении в метаноле<sup>92, 93</sup>, обусловлено, как уже отмечалось выше (см. стр. 1650), сольватацией спиртом атомов фтора  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы, приводящей к уменьшению ее акцепторности.

\* \* \*

Таким образом, рассмотрение влияния пентафторфенильного кольца на реакционную способность различных функциональных групп показало интересную комбинацию акцепторных и донорных свойств атомов фтора, специфически взаимодействующих с различными функциональными группами. Особый интерес представляют эффекты  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы, связанные преимущественно с  $p$ - $p$ -взаимодействием атомов фтора и реакционного центра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. У. Шеппард, К. Шартс, Органическая химия фтора, «Мир», М., 1972.
2. Н. Н. Ворожцов мл., ЖВХО, им. Д. И. Менделеева, 15, 52 (1970).
3. В. Д. Штейнгарц, Г. Г. Якобсон, Там же, 15, 72 (1970).
4. R. G. Plevy, J. C. Tatlow, Sci. Progr., 58, 481 (1970).
5. S. C. Cohen, A. G. Massey, в книге Advances in fluorine chemistry, ed by. J. C Tatlow, R. D. Peacock, Н. Н. Нутман, London, 1970, т. 6, стр. 83.
6. В. М. Власов, Г. Ф. Гребенщикова, А. Я. Львова, Г. Г. Якобсон, Синтезы фторорганических соединений, под ред. И. Л. Кнунианца и Г. Г. Якобсона, «Химия», М., 1973, стр. 86.
7. О. Палета, Усп. химии, 40, 855 (1971).
8. R. Filler, см. <sup>5</sup>, стр. 23.
9. В. П. Петров, В. А. Коптиюк, Реакционная способность орг. соединений (Тарту), 3, вып. 1, 135 (1966).
10. А. И. Штатенштейн, Advan. Phys. Org. Chem., 1, 187 (1963).
11. A. Streitwieser, мл., F. Mares, J. Am. Chem. Soc., 90, 644 (1968).
12. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967, стр. 71.
13. A. Streitwieser, мл., J. A. Hudson, F. Mares, J. Am. Chem. Soc., 90, 648 (1968).
14. A. Streitwieser, мл., P. J. Scannon, H. M. Niemeyer, Там же, 94, 7936 (1972).
15. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, А. Н. Кашин, О. А. Рейтров, ДАН, 175, 1055 (1967).
16. К. Р. Butin, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, L. S. German, V. R. Polishchuk, J. Organometal. Chem., 25, 11 (1970).
17. R. Harper, E. Soloski, Ch. Tamborski, J. Org. Chem., 29, 2385 (1964).
18. E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, The Chemistry of Organometallic Compounds, J. Wiley, Inc., N. Y., 1957, стр. 93.
19. R. G. Coombes, D. H. G. Crout, J. G. Hoggett, R. B. Moodie, K. Schofield, J. Chem. Soc. (B), 1970, 347.
20. В. Д. Штейнгарц, О. И. Осина, Г. Г. Якобсон, Н. Н. Ворожцов, мл., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 115 (1966).
21. P. Coe, A. Jukes, J. Tatlow, J. Chem. Soc. (C), 1966, 2323.
22. C. W. F. Kort, H. Cerfontain, Rec. trav. chim., 88, 1298 (1969).
23. O. Paleta, V. Skala, J. Kuthan, Coll., 36, 3527 (1971).
24. P. L. Coe, A. E. Jukes, Tetrahedron, 24, 5913 (1968).
25. C. Eaborn, J. A. Treverton, D. R. M. Walton, J. Organometal. Chem., 9, 259 (1967).
26. A. Streitwieser, мл., H. F. Koch, J. Am. Chem. Soc., 86, 404 (1964).
27. A. Streitwieser, мл., J. H. Hammons, Progr. Phys. org. Chem., 3, 62 (1965).
28. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, J. Chem. Soc., 1963, 2342.
29. J. Hine, L. G. Mahone, C. L. Liotta, J. Am. Chem. Soc., 89, 5911 (1967).
30. H. G. Adolph, M. J. Kamlet, Там же, 88, 4761 (1966).
31. H. G. Adolph, M. J. Kamlet, J. Org. Chem., 34, 45 (1969).
32. И. Л. Кнунианц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1062.
33. A. Streitwieser, мл., F. Mares, J. Am. Chem. Soc., 90, 2444 (1968).
34. K. J. Klabunde, D. J. Burton, Там же, 94, 5985 (1972).
35. K. J. Klabunde, D. J. Burton, Там же, 94, 820 (1972).
36. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Вторая всес. конф. по химии фторорганических соединений, Тезисы докладов, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 33.
37. I. P. Beletskaya, K. P. Butin, O. A. Reutov, Organometal. Chem. Rev. (A), 7, 59 (1971).
38. A. Streitwieser, E. Ciuffarin, J. Hammons, J. Am. Chem. Soc., 89, 63 (1967).
39. C. Ritchie, R. Uschold, Там же, 89, 2752 (1967).
40. R. Filler, C.-S. Wang, Chem. Commun., 1968, 287.
41. S. Andreades, J. Am. Chem. Soc., 86, 2003 (1964).
42. E. C. Steiner, J. M. Gilbert, Там же, 87, 382 (1965).
43. K. Bowden, R. Stewart, Tetrahedron, 21, 261 (1965).
44. J. J. Brooks, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 94, 7333 (1972).
45. R. Hoffmann, R. Bissell, D. G. Farnum, J. Phys. Chem., 73, 1789 (1969).
46. A. Streitwieser, мл., J. H. Hammons, Progr. Phys. org. Chem., 3, 54 (1965).
47. A. F. Cockerill, J. F. Lamper, J. Chem. Soc. (B), 1971, 503.
48. K. Bowden, A. F. Cockerill, J. R. Gilbert, J. Chem. Soc. (B), 1970, 179.
49. T. A. Babushkina, E. V. Bryukhova, G. K. Semin, V. M. Vlasov, G. G. Yakobson, J. Fluorine Chem., 4, 1 (1974).
50. В. М. Власов, Е. Д. Кривоусова, Г. Г. Якобсон, ЖОрХ, 6, 758 (1970).
51. В. М. Власов, Е. Д. Кривоусова, Г. Г. Якобсон, Там же, 7, 986 (1971).
52. В. М. Власов, Г. Г. Якобсон, Там же, 10, 573 (1974).
53. В. М. Власов, Т. Д. Петрова, Г. Г. Якобсон, см. <sup>36</sup>, стр. 27.
54. H. Zook, W. Kelly, I. Posey, J. Org. Chem., 33, 3477 (1968).
55. M. G. Hogben, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc., 91, 283 (1969).

56. R. Taylor, J. Chem. Soc. (B), 1971, 255.
57. R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin II, 1973, 253.
58. R. Filler, C.-S. Wang, M. A. McKinney, F. N. Miller, J. Am. Chem. Soc., 89, 1026 (1967).
59. Т. Н. Герасимова, А. Г. Бадашкеева, Э. Г. Лубенец, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов, м.л. ЖОРХ, 5, 2199 (1969).
60. S. V. Kulkarni, R. Schure, R. Filler, J. Am. Chem. Soc., 95, 1859 (1973).
61. N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, Там же, 77, 3044 (1955).
62. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 116.
63. M. T. Ryan, K. J. Berner, Spectrochimica Acta, 25A, 1155 (1969).
64. R. Chambers, F. Drakesmith, W. Musgrave, J. Chem. Soc., 1965, 5045.
65. J. Dippy, S. Hughes, Tetrahedron, 19, 1527 (1963).
66. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 92, 5419 (1970).
67. D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Org. Chem., 23, 420 (1958).
68. A. Fischer, B. Mann, J. Vaughan, J. Chem. Soc., 1961, 1093.
69. E. Bennett, C. Niemann, J. Am. Chem. Soc., 72, 1804 (1950).
70. K. Yates, S. A. Shapiro, Canad. J. Chem., 50, 581 (1972).
71. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 87, 2410 (1965).
72. J. Birchall, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1961, 3719.
73. А. В. Подольский, Л. С. Герман, И. Л. Кнуянц, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 1134.
74. A. Biggs, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1961, 388.
75. J. Birchall, R. Haszeldine, Там же, 1959, 3653.
76. R. Robinson, R. Bates, J. Res. Nat. Bur. Stand., 70A, 553 (1966).
77. M. Rapoport, K. Hancock, E. Meyers, J. Am. Chem. Soc., 83, 3489 (1961).
78. S. Takahashi, L. A. Cohen, H. K. Miller, E. G. Peake, J. Org. Chem., 36, 1205 (1971).
79. P. Ballinger, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., 82, 795 (1960).
80. И. Л. Кнуянц, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 923.
81. I. S. Chang, J. T. Price, A. J. Tomlinson, C. J. Willis, Canad. J. Chem., 36, 512 (1972).
82. W. J. Middleton, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 86, 4948 (1964).
83. J. Miller, H. W. Yeung, Austr. J. Chem., 20, 379 (1967).
84. С. М. Шейн, Л. А. Козорез, Реакционная способность орг. соединений (Тарту), 3, вып. 4, 45 (1966).
85. K. C. Ho, J. Miller, Austr. J. Chem., 19, 423 (1966).
86. J. Burdon, W. B. Hollyhead, C. R. Patrick, K. V. Wilson, J. Chem. Soc., 1965, 6375.
87. В. А. Соколенко, Л. В. Орлова, Г. Г. Якобсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 11, 113.
88. J. Burdon, W. B. Hollyhead, J. Chem. Soc., 1965, 6326.
89. J. Burdon, Tetrahedron, 21, 3373 (1965).
90. C. Beavan, G. Bye, J. Chem. Soc., 1954, 3091.
91. R. Parker, T. Read, Там же, 1962, 3149.
92. С. М. Шейн, П. П. Родионов, Реакционная способность орг. соединений (Тарту), 8, вып. 4, 959 (1971).
93. П. П. Родионов, Канд. диссерт., НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
94. Л. С. Кобрина, Г. Г. Фурин, В. Ф. Коллегов, В. С. Черточ, Г. Г. Якобсон, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1972, № 4, 93.
95. R. J. de Pasquale, Ch. Tamborski, J. Org. Chem., 32, 3163 (1967).
96. С. М. Шейн, П. П. Родионов, Реакционная способность орг. соединений (Тарту), 7, № 4, 1150, 1168 (1970).
97. J. Birchall, M. Green, R. Haszeldine, A. Pittes, Chem. Commun., 1967, 338.
98. А. В. Кашкин, Ю. Л. Бахмутов, Н. Н. Марченко, ЖВХО им. Менделеева, 15, 591 (1970).
99. В. П. Петров, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1966, № 11, 74.
100. Г. Г. Якобсон, В. П. Петров, Там же, 1965, № 7, 75.
101. Л. В. Власова, Кандид. диссерт., НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1973.
102. S. A. Reines, J. R. Griffith, J. G. O'Rear, J. Org. Chem., 36, 1209 (1971).
103. M. Charlton, Там же, 29, 1222 (1964).
104. R. W. Taft, E. Price, I. P. Fox, I. C. Lewis, K. K. Anderson, G. T. Davis, J. Am. Chem. Soc., 85, 709, 3146 (1963).
105. M. J. Barlow, M. Green, R. N. Haszeldine, H. G. Higson, J. Chem. Soc. (B), 1966, 1025.
106. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, «Химия», Л., 1972, стр. 120.