

УДК 547:541.6:541.127

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В РЯДУ ДВУЯДЕРНЫХ МОСТИКОВЫХ СИСТЕМ

*Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, А. Ф. Попов*

На основании анализа данных по электронной проводимости в различных биарильных системах показано, что введение мостиковой группировки между двумя бензольными ядрами может привести как к ослаблению взаимодействия между заместителем и функциональным центром, находящимися в разных ядрах, так и к усилению этого взаимодействия. Рассмотрены природа и механизм проявления повышенной проводимости электронных влияний в мостиковых системах, названной положительным мостиковым эффектом (ПМЭ). Сформулированы основные условия проявления ПМЭ.

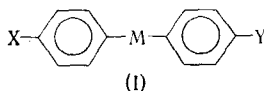
Библиография — 192 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1593
II. Система бифенила	1594
III. Системы с мостиковыми углеродсодержащими группировками	1598
IV. Системы с мостиковыми гетероатомами, способными к электронодонорному сопряжению	1604
V. Системы с однозвенными мостиковыми группировками, способными к электроноакцепторному сопряжению	1613

### I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, обработка которого позволила выявить некоторые общие зависимости между строением и свойствами органических веществ, имеющие большое значение для количественной теории органических реакций<sup>1-9</sup>. В случае производных бензола соответствующие закономерности установлены на базе большого количества данных<sup>1-6</sup>; более сложные системы изучены пока недостаточно. Для выяснения количественных закономерностей передачи электронных эффектов в протяженных молекулярных системах несомненный интерес представляет исследование таких ароматических соединений, которые можно изобразить в виде структур типа (I). Здесь X — заместитель,



оказывающий воздействие на функциональную группу Y, а M — мостик, представляющий собой либо углеродсодержащие группировки ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и др.), либо гетероатомные звенья ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{Se}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  и др.).

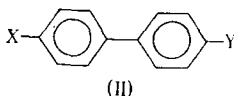
Эти соединения в настоящее время подвергаются самым разносторонним исследованиям, направленным как на выяснение особенностей

их тонкой структуры, так и электронной проводимости в них. Для решения этих задач привлекаются различные химические (определение термодинамических констант, кинетические измерения, полярография) и физические (электронография, спектроскопия УФ, ИК, КР, ЯМР, ЭПР) методы. Следует отметить, что и сами экспериментальные результаты, и их трактовка в разных работах иногда носят противоречивый характер. Поэтому, на наш взгляд, весьма желательно сопоставление и совместное обсуждение всего материала, посвященного рассматриваемой проблеме.

Важно отметить, что практическая органическая химия в настоящее время широко использует соединения типа (I) в самых разнообразных областях: в производстве полупроводниковых материалов<sup>10</sup>, красителей<sup>11</sup>, физиологически активных веществ и фармацевтических препаратов<sup>12-14</sup>, для получения полимерных материалов и их стабилизаторов<sup>15, 16</sup>, в синтезе реактивов для аналитической химии<sup>17</sup> и т. п.

## II. СИСТЕМА БИФЕНИЛА

Безмостиковая система бифенила (II) интересна в том отношении, что она может служить стандартом для сравнения передающей способности в ряду двуядерных мостиковых систем (I).



При рассмотрении вопроса о реакционной способности производных бифенила вначале считалось, что бензольные ядра в химическом отношении ведут себя независимо друг от друга: заместители, находящиеся в одном ядре, не влияют на химическую активность второго ядра<sup>18, 19</sup>. Этот вывод был сделан почти исключительно на основании изучения направляющего действия заместителей в бифениле и его производных при реакциях электрофильного замещения. Однако указанное положение было опровергнуто данными Берлинера и Бломмерса<sup>20</sup>, которые при исследовании диссоциации различных производных 4-бифенилкарбоновой кислоты показали, что между константой диссоциации карбоксильной группы, находящейся в одном бензольном ядре, и электронной природой заместителя в другом ядре имеет место зависимость, описываемая уравнением Гаммета.

Систематические исследования передающей способности бифенила и других протяженных молекулярных систем были проведены в работах<sup>21-32</sup>, где эта способность оценивалась по данным реакции соответствующих аминов (в (I) и (II)  $Y=NH_2$ ) с *p*-нитробензоилхлоридом (ПНБХ) и пикрилхлоридом (ПХ) в бензоле. Эти реакции интересны в том отношении, что они чрезвычайно чувствительны к структурным изменениям в молекуле аминопроизводного (величина  $\rho^0$  для замещенных анилинов в данных реакциях соответственно равна  $-3,10^{21, 22}$  и  $-4,98^{21, 33, 34}$ ).

Значения постоянных  $\rho$  для различных реакций с участием производных бифенила представлены в табл. 1. Там же для сравнения представлены аналогичные величины для однотипных реакций производных бензола. Сопоставление приведенных данных позволяет оценить изменение электронной проводимости системы при удлинении ее на одно бензольное ядро. Для количественной характеристики указанного из-

ТАБЛИЦА 1

## Электронная проводимость в системах бензола и бифенила

№ №	Реакционная серия <sup>а</sup>	Стандарт	Система (II)	
		$X-C_6H_4-Y$ Рст.	$\rho$	$\pi'$
1	$ArCOOH \rightleftharpoons ArCOO^- + H^+$ ; 20°, 50% бутилцеллозольв — вода <sup>20,35</sup>	1,32	0,49	0,37
2	$ArCOOH \rightleftharpoons ArCOO^- + H^+$ ; 25°, $H_2O$ <sup>36</sup>	1,00	0,32	0,32
3	$ArCOOH \rightleftharpoons ArCOO^- + H^+$ ; 25°, 50% EtOH — $H_2O$ <sup>36</sup>	1,69	0,48	0,28
4	$ArCOOEt + OH^- \rightarrow ArCOO^- + EtOH$ ; 25°, 88% EtOH — $H_2O$ <sup>37</sup>	2,57	0,62	0,24
5	$ArCOOH + Ph_2CN_2 \rightarrow ArCOOCHPh_2 + N_2$ ; 30°, EtOH <sup>38</sup>	0,95	0,22	0,24
6	$ArNH_2 + 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2Cl \rightarrow 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2NHA r + HCl$ ; 25°, $C_6H_6$ <sup>31,33,34</sup>	-4,98	-1,56	0,31
7	$ArC_6H_4NH_2 + 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2Cl \rightarrow 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2NHC_6H_4Ar + HCl$ ; 25°, $C_6H_6$ <sup>31,34</sup>	-1,56	-0,49	0,31 <sup>б</sup>
8	$ArNH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5CONHA r + HCl$ ; 25°, $C_6H_6$ <sup>34,39,40</sup>	-3,23	-1,07	0,33
9	$ArNH_2 + 4-NO_2C_6H_4COCl \rightarrow 4-NO_2C_6H_4CONHA r + HCl$ ; 25°, $C_6H_6$ <sup>22</sup>	-3,10	-1,40	0,45
10	$ArNH_2 + 4-NO_2C_6H_4SO_2Br \rightarrow 4-NO_2C_6H_4SO_2NHA r + HBr$ ; 25°, $C_6H_5NO_2$ <sup>41,42</sup>	-3,82	-1,44	0,38
11	$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+$ ; 25°, $H_2O$ <sup>43,44</sup>	2,60	0,89	0,34
12	$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+$ ; 20°, 50% EtOH — $H_2O$ <sup>35</sup>	-3,00	-0,72	0,24
13	$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ ; 20°, $H_2O$ <sup>45</sup>	2,11	0,62 <sup>в</sup>	0,29
14	$ArSi(CH_3)_3 + H_2O \rightarrow ArH + (CH_3)_3SiOH$ ; 50°, $CH_3COOH - H_2SO_4$ <sup>46</sup>	-4,35	-1,33	0,30
15	$ArCOCH_3 + C_2H_5OD \rightleftharpoons ArCOCH_2D + C_2H_5OH$ ; 20°, EtOH <sup>47</sup>	1,60	0,40	0,25
16	$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ ; 20°, 60% диоксан — вода <sup>48-49</sup>	2,81	0,76	0,27
17	$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ ; 20°, 60% EtOH — $H_2O$ <sup>49</sup>	2,88	0,81	0,28
18	$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ ; 20°, 60% ацетон — вода <sup>50</sup>	2,67	0,99	0,37
		$\pi'_{ср}$	0,31 ± 0,01	

<sup>а</sup> Здесь и далее подразумеваются реакции соединений  $Ar-Y$ , где в качестве  $Ar$  выступают различные производные стандартной и рассматриваемых систем (в данном случае  $X-C_6H_4$  и  $X-C_6H_4-C_6H_4-Y$ ).

<sup>б</sup> Коэффициент  $\pi'$  рассчитан для перехода от системы бифенила к системе  $p$ -терфенила.

<sup>в</sup> Определено по двум точкам при  $X$ , равном  $H$  и  $NO_2$ .

менения используется<sup>6, 51</sup> коэффициент электронной проводимости  $\pi'$ , равный  $\rho/\rho_{\text{ст.}}$  (или  $\rho^0/\rho_{\text{ст.}}^0$ ), где  $\rho$  ( $\rho^0$ ) — проводимость рассматриваемой, а  $\rho_{\text{ст.}}$  ( $\rho_{\text{ст.}}^0$ ) — стандартной систем. Оказалось, что независимо от характера реакционной серии и ее чувствительности к влиянию заместителя (величины  $\rho$  для производных бензола изменяются в пределах от +2,88, до -4,98) второе бензольное ядро неизменно уменьшает эффективность влияния заместителя приблизительно в 3 раза ( $\pi'_{\text{ср.}} = 0,31 \pm 0,01$ ). Такое же изменение электронной проводимости наблюдается и при введении третьего бензольного ядра (переход от бифенила к  $p$ -терфенилу; табл. 1, № 7).

Пространственное строение системы может существенно влиять на ее электронную проводимость. Убедительной иллюстрацией тому может служить исследование реакционной способности соединений (II) ( $Y = \text{NH}_2$ ), содержащих дополнительно по два постоянных заместителя в 3,3'- и 2,2'-положениях (реакции с ПНБХ в бензоле при 50°)<sup>22, 23, 25-30</sup>. Известно, что 3,3'-заместители мало воздействуют на пространственное расположение бензольных ядер в бифениле<sup>52-54</sup>, и поэтому величина  $\rho$  (-1,30) здесь оказывается практически равной таковой для системы (II) ( $\rho = -1,34$ ). Введение же 2,2'-заместителей различной природы увеличивает дегидральный угол  $\phi$  (угол между плоскостями бензольных ядер) от 35-40°<sup>55-59</sup> до ~90°<sup>52-54</sup>. Это приводит к уменьшению проводимости системы бифенила, содержащей такие 2,2'-заместители, как  $\text{Cl}-$ ,  $\text{Br}-$ ,  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3\text{OCO}-$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7-\text{OCO}-$ , примерно в 1,5 раза ( $\rho \approx 0,92$ ). Аналогичный результат получается и при введении в 2-положение одного объемного заместителя, о чем свидетельствуют данные по основности при 20° в 50%-ном водном этаноле производных 4-аминобифенила ( $\rho^0 = -0,52$ ) и 4-амино-2-фенилбифенила ( $\rho^0 = -0,35^*$ )<sup>60</sup>.

При исследовании в той же реакции однотипных производных аминифлуорена ( $Y$  в (II) равен  $\text{NH}_2$ ; 2,2'-положения связаны метиленовым звеном), где обеспечивается копланарность системы, было найдено, что электронная проводимость ( $\rho = -1,65$ ) здесь всего лишь на 20% выше, чем для соединений типа (II)<sup>22, 29</sup>. Это говорит о том, что уплощение системы почти не сопровождается увеличением ее проводимости, поскольку с учетом второго пути передачи электронного влияния (через метиленовое звено) следовало ожидать возрастания значения  $\rho$  примерно на 50% (см. проводимость системы дифенилметана\*\* в табл. 2). О незначительном влиянии планарности бензольных ядер в системе флуорена на ее электронную проводимость свидетельствуют и другие данные<sup>45, 46, 61</sup>.

Наряду с рассмотренными выше исследованиями, которые посвящены оценке проводимости электронных эффектов через молекулярную систему (II) по данным реакционной способности (табл. 1), имеют также работы, где предпринимаются попытки решить указанную проблему при помощи, например, измерения дипольных моментов, потенциалов полуволн полярографического восстановления (окисления), спектров ЭПР, ЯМР, УФ и ИК соответствующих соединений.

При сопоставлении дипольных моментов 4- и 4,4'-замещенных бифенила было обнаружено<sup>62-64</sup>, что между заместителями различной электронной природы существует заметное взаимодействие, несколько ослабленное по сравнению с таковым в бензоле. Однако на основании результатов этих работ указанное ослабление оценить количественно довольно трудно из-за сложности учета различного рода структурных

\* Значение  $\rho^0$  рассчитано нами по результатам<sup>60</sup> с использованием  $\sigma^0_p\text{-NO}_2 = 0,73$ .

\*\* В первом приближении принимается, что электронная проводимость 3,3'- и 4,4'-дифенилметановых систем примерно одинакова.

факторов (конфигурация системы, расстояние между заместителями), которые влияют на величину измеряемого дипольного момента. Еще более трудно это сделать в случае систем (I), которые будут рассматриваться ниже. Поэтому в настоящем обзоре мы не будем подробно останавливаться на таких работах.

Исследование полярографического восстановления различных 3'- и 4'-производных 4-нитробифенила до соответствующих анион-радикалов<sup>65, 66</sup> и их спектров ЭПР показало, что влияние заместителей на значения потенциала первой полуволны ( $E_{1/2}$ ) и на величины спиновой плотности удовлетворительно подчиняется уравнению Гаммета. Сопоставление с аналогичными результатами для производных нитробензола указывает на уменьшение электронной проводимости в двуйдерной системе по сравнению с одноядерной. Подобный вывод получен и при исследовании полярографического восстановления ряда 4'-производных 4-ацетилбифенила<sup>67</sup>. Однако к такого рода данным, на наш взгляд, необходимо относиться с определенной осторожностью, так как не совсем ясно, насколько здесь величина  $\rho$  может характеризовать электронную проводимость системы. Дело в том, что при полярографическом восстановлении электрон вступает на первую вакантную орбиталь всей молекулы и лишь потом локализуется на каком-то определенном ее фрагменте. Поэтому в качестве реакционного центра в данном случае должна рассматриваться вся система в целом<sup>68, 71</sup>. В связи с этим результаты экспериментов по полярографическому восстановлению (окислению), равно как и спектры ЭПР замещенных бифенилов, по-видимому, не будут однозначно характеризовать\* их электронную проводимость.

В такой же степени приведенные выше рассуждения относятся и к электронным спектрам рассматриваемых соединений. Хотя исследованию спектров бифенила и его различных производных посвящено большое количество работ<sup>72-78</sup>, на основании их можно сделать вывод лишь о наличии или отсутствии сопряжения между фрагментами системы, но не о характере передачи электронных эффектов через нее.

В то же время изучение ИК-спектров, как и спектров ЯМР, где «реакционный центр» четко фиксирован, в принципе может дать определенные сведения об электронной проводимости в рассматриваемых системах. Действительно, по значениям частот валентных колебаний N—H в (II) ( $Y=NH_2$ ) было установлено<sup>43</sup>, что система бифенила передает это влияние значительно хуже, чем система бензола. Коэффициенты  $\pi'$ , рассчитанные по сдвигу частот максимумов полос поглощения симметричных ( $\nu_s$ ) и асимметричных ( $\nu_{as}$ ) валентных колебаний, соответственно равны 0,31 и 0,37, т. е. близки к тем величинам, которые представлены в табл. 1. К сожалению, точность указанных исследований еще не всегда высока, в результате чего в некоторых случаях ошибки эксперимента оказываются соизмеримыми с изменениями определяемых величин. Например, при исследовании частот валентных колебаний  $NO_2$ -группы при переходе от 4-нитробифенила к его 4,4'-динитроаналогу было найдено<sup>77</sup>, что величина  $\Delta\nu$  равна всего лишь  $1\text{ см}^{-1}$ , что даже меньше погрешности в определении частот (обычно  $2\text{ см}^{-1}$ ). Вследствие этого выбор функциональной группы, достаточно чувствительной к указанному свойству, в подобного рода исследованиях является важной задачей<sup>43</sup>, так как от этого существенно зависит надежность получаемых результатов. Отсюда вытекает, что не все работы,

\* Сложность ситуации можно проиллюстрировать, например, следующим фактом. На корреляционном графике для 4'-замещенных 4-нитробифенила в координатах  $E_{1/2} - \sigma$  почему-то были получены<sup>65, 66</sup> две существенно отстоящие друг от друга прямые с разными наклонами.

посвященные изучению ИК-спектров, равноценны для количественного определения электронной проводимости в рассматриваемых системах.

При сопоставлении спектров ЯМР в ряду различных производных бензола и бифенила ослабляющее действие второго бензольного ядра прослеживается достаточно отчетливо. Так, по данным спектров ПМР для ОН-группы в производных фенола ( $\rho = 1,54^{78, 79}$ ) и 4-оксибифенила ( $\rho = 0,712^{80}$ ) это влияние находит свое отражение в величине  $\pi'$ , равной 0,46. В случае же химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ ) для соответствующих производных трудно однозначно определить коэффициент электронной проводимости второго бензольного ядра. Дело в том, что влияние 4'-заместителей здесь описывается двухпараметровым уравнением<sup>81-84</sup>:

$$\Delta\delta = \rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R. \quad (1)$$

Соотношение между постоянными  $\rho_I$  и  $\rho_R$ , характеризующими чувствительность серии соединений к индукционному влиянию и эффекту сопряжения со стороны заместителей, изменяется при переходе от одной серии к другой. Поэтому на основании таких данных<sup>85-87</sup> следует отдельно рассчитывать величины  $\pi'$  для индукционного и резонансного эффектов. Оказалось, что индукционная проводимость второго бензольного ядра в системе (II) ( $\pi'_I$ ) изменяется от 0,50 (в циклогексане) до 0,33 (в диметилсульфоксиде). Проводимость  $\pi'_R$  того же ядра оцененная при помощи величин  $\rho_R$ , практически не зависит от природы растворителя и равна 0,15.

Таким образом, данные по исследованию спектров ЯМР (и в ряде случаев ИК-спектров) производных бензола и бифенила свидетельствуют о том, что при переходе от первой системы ко второй происходит заметное ослабление взаимодействия между заместителем и функциональным центром. Это ослабление примерно равно ослаблению, найденному по результатам других исследований (табл. 1). Однако имеется одно обстоятельство, несколько ограничивающее применение спектральных данных для количественной оценки электронной проводимости протяженных молекулярных систем. Известно, что чувствительность реакционной серии к влиянию заместителей обычно определяется путем сопоставления измеряемых величин с  $\sigma$ -постоянными. Последние же по своей сути<sup>1-8</sup> характеризуют различия во влиянии заместителя на исходное и конечное (или переходное) состояние реакционного центра. Поэтому, несмотря на большое число удачных примеров (<sup>6</sup>, раздел VII), вопрос о возможности прямого сопоставления  $\sigma$ -постоянных со спектральными данными, характеризующими только одно (исходное, конечное или возбужденное) состояние функционального центра, остается пока открытым<sup>84, 88</sup>.

Учитывая все сказанное, мы впредь основное внимание будем уделять тем результатам, которые получены при изучении равновесий или скорости реакций, а результаты других исследований будем привлекать лишь по мере надобности.

### III. СИСТЕМЫ С МОСТИКОВЫМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППИРОВКАМИ

Весь материал, относящийся к электронной проводимости двуйдерных систем с углеродсодержащими мостиками, целесообразно распределить на две условные группы. К одной из них будут отнесены системы с мостиками, которые состоят из насыщенных углеводородных звеньев, а ко второй — системы с мостиками, включающими кратные связи.

## 1. Насыщенные группировки

Результаты исследования электронной проводимости в системах дифенилметана и дибензила, где бензольные ядра разделены группами  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , представлены в табл. 2. Здесь же приведены и рассчитанные для них относительно системы (II) коэффициенты  $\pi'$ , значения которых четко указывают на изолирующую роль углеводородных звеньев. При этом проводимость метиленового звена в дифенилметане (0,53 или 0,58, если исключить чрезвычайно малую величину  $\pi'$  для серии № 3) оказывается несколько выше, чем в алифатических системах (0,350<sup>94</sup>; 0,360<sup>3</sup>; 0,388<sup>7</sup>). Это, возможно, обусловлено некоторой долей участия  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения СН-связей метиленового звена с бензольными ядрами<sup>32, 95</sup>. Однако следует иметь в виду, что при оценке индукционной проводимости метиленового звена ( $Z_{\text{CH}_2}^*$ ) по данным для алифатических соединений, где в качестве реакционного центра выступает аминогруппа (как и в большинстве серий табл. 2), рассматриваемый коэффициент возрастает до 0,470÷0,554<sup>94, 96, 97</sup> и становится практически равным  $\pi'_{\text{ср}}$  в табл. 2. Найденная проводимость для одного метиленового звена в дибензиле практически не отличается от таковой в системе дифенилметана.

Рассматриваемые соединения исследовались и другими методами. Имеющиеся результаты по УФ-спектроскопии<sup>98-100</sup>, спектрам ЭПР и полярографии<sup>101, 102</sup> свидетельствуют об изолирующем действии метиленовых звеньев в этих системах. Однако такие данные по названным выше причинам могут дать лишь качественное представление об интересующих нас свойствах указанных соединений. Что же касается оценки электронной проводимости в них по данным ИК-спектров, то здесь, как и в случае производных бензола и бифенила, имеется полная аналогия\* с результатами, полученными при исследовании реакционной способности соответствующих соединений<sup>43</sup>.

Величины  $\pi'$  для  $M=-\text{CH}_2-$  в табл. 2 совпадают со значениями, которые определены по данным ЯМР в ряду производных дифенилметана ( $Y=^{19}\text{F}$ )<sup>86, 87, 103</sup>. Так, для  $M=-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CHPh}-$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})-$ ,  $-\text{CCH}_3(\text{OH})-$ ,  $-\text{CPh}(\text{OH})-$  и  $-\text{CCF}_3(\text{OH})-$  значения коэффициентов  $\pi'$ , рассчитанные по величинам  $\rho_i$ , находятся в пределах от 0,41 до 0,55, а по  $\rho_R$  — от 0,34 до 0,50. Если же проводимость оценивать путем непосредственного сопоставления химических сдвигов в соединениях (I) и (II), то для этих систем она находится в пределах от 0,30 до 0,62. В случае же двузвенной мостиковой группировки ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) величина  $\pi'$  (0,18), определенная по спектрам ЯМР ( $Y=^{19}\text{F}$ )<sup>87</sup>, оказывается значительно меньше той, что приведена в табл. 2.

## 2. Группировки, содержащие кратные связи

Общая сводка значений трансмиссионных коэффициентов  $\pi'$  для двуядерных систем с такими ненасыщенными мостиковыми звеньями, как  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-$  и  $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$  (реакционный центр находится справа, а заместитель — слева от мостика), приведены\*\* в табл. 3.

\* Исключение составляют лишь данные<sup>77</sup>, где в качестве функционального центра использовалась нитрогруппа. Здесь какие-либо выводы сделать практически невозможно из-за малой чувствительности указанного центра к эффекту заместителя<sup>43</sup>.

\*\* Система азобензола, не имеющая углеродных атомов в мостике, рассматривается здесь вследствие ее структурного сходства со стильбеном.

ТАБЛИЦА 2

## Электронная проводимость в системах (I) с насыщенными углеродсодержащими мостиками

№№	Реакционная серия	Система (II) $\sigma_{\text{ст.}}^0$	M = CH <sub>2</sub> в (I)		M = CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> в (I)	
			$\rho^0$	$\pi'$	$\rho^0$	$\pi'$
1	$\text{ArNH}_2 + 2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl} \rightarrow 2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NHA}r + \text{HCl}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_6^{21,89}$	-1,56	-0,95	0,61	-0,71 <sup>a</sup>	0,46
2	$\text{ArNH}_2 + 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHA}r + \text{HCl}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_6^{21,22,89}$	-1,40	-0,87 <sup>a</sup>	0,62	—	—
3	$\text{ArNH}_2 + 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHA}r + \text{HBr}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{41}$	-1,44	-0,39	0,27	—	—
4	$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHA}r + \text{HCl}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_6^{22,90-92}$	-1,07	-0,48 <sup>b</sup>	0,45	—	—
5	$\text{ArNH}_2 \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+; 25^\circ, \text{H}_2\text{O}^{43}$	-0,89	-0,65	0,73	—	—
6	$\text{HON}_2\text{ArN}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{HON}_2\text{ArN}_2\text{O}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + ^-\text{ON}_2\text{ArN}_2\text{O}^-; 18^\circ, \text{H}_2\text{O}^{93}$	-1,70 <sup>B</sup>	-0,80 <sup>B</sup>	0,47	-0,60 <sup>B</sup>	0,35
		$\pi'_{\text{ср}}$	0,53 ± 0,06		0,40 ± 0,06	

<sup>a,б</sup> Определено по двум точкам при X, равном H и NO<sub>2</sub> «а» или H и NH<sub>2</sub> «б». <sup>B</sup> Приведена разность  $\rho_{K_1} - \rho_{K_2}$ , пропорциональная величине  $\rho$ , поскольку последнюю вычислить нельзя из-за отсутствия значений  $\sigma$  для 4'-N<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> и 4'-N<sub>2</sub>O-групп.



Электронная проводимость в системах (I) с мостиками M, содержащими кратные связи

ТАБЛИЦА 3

№№ /	Реакционная серия	Система (II)	M=—C≡C—		M=—CH=CH—		M=—CH=N—		M=—N=CH—		M=—N=N—		M=—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —		M=—CH=N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )—		M=—N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )=CH—	
		Р <sub>ст.</sub>	ρ <sup>0</sup>	π'	ρ <sup>0</sup>	π'	ρ	π'	ρ	π'	ρ	π'	ρ <sup>0</sup>	π'	ρ	π'	ρ	π'
1	ArNH <sub>2</sub> + 2,4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl → → 2,4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> NHAr + HCl; 25°, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>31, 104—106</sup>	—1,55	—0,91 <sup>a</sup>	0,59	—0,97 <sup>a</sup>	0,62	—	—	—	—	—1,20 <sup>a</sup>	0,77	—0,49 <sup>a</sup>	0,31	—	—	—	—
2	ArNH <sub>2</sub> + 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCN → HCl + + 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHAr; 25°, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>22, 104—106</sup>	—1,40	—0,83	0,59	—0,94 <sup>a</sup>	0,67	—	—	—	—	—0,98 <sup>a</sup>	0,70	—	—	—	—	—	—
3	ArNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ⇌ ArNH <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> ; 25°, H <sub>2</sub> O <sup>43</sup>	0,89	—	—	0,52 <sup>a</sup>	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	ArNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ⇌ ArNH <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> ; 20°, 50% EtOH—H <sub>2</sub> O <sup>107—109</sup>	0,72	—	—	0,42	0,59	—	—	—	—	0,36	0,50	—	—	—	—	—	—
5	ArNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ⇌ ArN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> ; 20°, 50% EtOH—H <sub>2</sub> O ( <sup>2,6</sup> , стр. 59)	1,20 <sup>6</sup>	—	—	0,52 <sup>B</sup>	0,43	—	—	—	—	0,53	0,44	—	—	—	—	—	—
6	ArOH ⇌ ArO <sup>—</sup> + H <sup>+</sup> ; 25°, 98% MeOH—H <sub>2</sub> O <sup>110, 111</sup>	0,60 <sup>6</sup>	—	—	—	—	0,30	0,49	0,37	0,61	—	—	—	—	1,17	1,94	1,95	3,23
7	HON <sub>2</sub> ArN <sub>2</sub> OH ⇌ HON <sub>2</sub> ArN <sub>2</sub> O <sup>—</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ ⇌ 2H <sup>+</sup> + <sup>—</sup> ON <sub>2</sub> ArN <sub>2</sub> O <sup>—</sup> ; 18°, H <sub>2</sub> O <sup>93</sup>	—1,70 <sup>Г</sup>	—	—	—1,10 <sup>Г</sup>	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	ArCOOH ⇌ ArCOO <sup>—</sup> + H <sup>+</sup> ; 25°, 98% MeOH—H <sub>2</sub> O <sup>111</sup>	0,45 <sup>6</sup>	—	—	—	—	—	—	0,28	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—
		π' <sub>ср.</sub>	0,59		0,59±0,03		0,49		0,62		0,59±0,06		0,31		1,94		3,23	

<sup>a</sup> Определено по двум точкам при X, равном H и NO<sub>2</sub>. <sup>6</sup> Величина Р<sub>ст.</sub> оценена на основании значений ρ для производных бензола и коэффициента π'<sub>ср.</sub> из табл. 1. <sup>B</sup> Мостиком является группа —CH=C(CN)—, поэтому при вычислении π'<sub>ср.</sub> этот результат не учитывался. <sup>Г</sup> Приведена разность pK<sub>1</sub>—pK<sub>2</sub> (см. примечание «в» к табл. 2).

Сопоставление этих данных приводит к выводу, что любой незаряженный двузвенный мостик с кратной связью уменьшает электронную проводимость системы примерно в 1,7 раза. При этом мостики, содержащие только углеродные атомы, ведут себя практически так же, как и мостики, состоящие из одного или даже двух гетероатомов (ср. коэффициенты  $\pi'$  для мостиков  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-$  и  $-\text{N}=\text{N}-$ ).

Интересно, что при переходе от дибензила, где имеется двузвенный мостик  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (табл. 2), к системам стильбена и толана, у которых М соответственно  $-\text{CH}=\text{CH}-$  и  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  (табл. 3), интенсивность влияния заместителей увеличивается всего лишь в 1,5 раза, хотя в последних двух соединениях представлен классический случай  $\pi, \pi$ -сопряжения кратных связей, а в дибензиле оно нарушено насыщенной мостиковой группировкой.

По передающей способности системы стильбена и толана (табл. 3) в количественном отношении практически не отличаются от системы дифенилметана (табл. 2). На основании этого можно заключить, что известное правило винилологии, согласно которому в сопряженных системах электронное влияние заместителя передается к реакционному центру без заметного затухания (<sup>112</sup>, стр. 85), при количественном исследовании этого вопроса (по крайней мере, в ряду молекулярных систем, подобных здесь представленным) не получает подтверждения. Это связано, по-видимому, с определяющей ролью в рассматриваемых случаях индукционного механизма в передаче электронных эффектов.

Если сравнить строение толана со стильбеном и бифенилом, то в противоположность стильбену, имеющему *транс*-конфигурацию и некопланарное строение <sup>113-116</sup>, и в отличие от бифенила, где атомы водорода в 2,2'-положениях создают препятствия вращению бензольных ядер вокруг соединяющей их простой связи <sup>56-58, 117</sup>, система толана благодаря своей линейности и значительному расстоянию между 2,2'-атомами водорода <sup>118</sup> отличается наименьшими пространственными препятствиями для электронного взаимодействия между находящимися по разные стороны от ацетиленового мостика бензольными ядрами. Однако это взаимодействие в толане выражено менее заметно, чем в системе бифенила, и совпадает с таковым для случая стильбена. Причина последнего факта скорее всего состоит в том, что тройная углерод-углеродная связь в молекулах органических соединений, несмотря на ее большую ненасыщенность и меньшую длину по сравнению с однотипной двойной связью, все же не имеет особых преимуществ перед нею в отношении проводимости электронных эффектов.

Коэффициент  $\pi'$  для системы (I) при  $\text{M} = -\text{C}_6\text{H}_4-$  (система *p*-терфенила) (табл. 3) имеет наименьшее значение (0,31), что согласуется с наибольшей протяженностью указанного мостика. По величине этот коэффициент, как уже отмечалось, равен  $\pi'$  для случая перехода от системы бензола к системе бифенила (табл. 1).

Особо следует остановиться на данных по электронной проводимости в ряду двуядерных систем, содержащих заряженные мостики:  $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$  и  $-\text{CH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-$  (табл. 3). Величины  $\pi'$  здесь существенно больше единицы (соответственно 1,94 и 3,23), в то время как для аналогичных незаряженных мостиков  $-\text{CH}=\text{N}-$  и  $-\text{N}=\text{CH}-$  трансмиссионные коэффициенты малы и практически совпадают с их значениями для других двухатомных мостиков с двойной связью (табл. 3). Такое резкое увеличение проводимости азометиновых мостиков при кватернизации азота в них (в 4-5 раз) вначале объяснялось <sup>110, 111</sup> переходом от некопланарной структуры шиффовых оснований,

ТАБЛИЦА 4

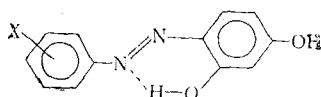
 Электронная проводимость в системе азобензола; R и R' — заместители в  
 $X - (2'-R') - C_6H_3 - N=N - C_6H_3 - (2-R) - OH-4$ 

№	Реакционная серия	Система (II)	R=R'=H		R=H, R'=Cl		R=OH, R'=H	
		Р <sub>ст.</sub>	ρ	π'	ρ	π'	ρ	π'
1	AgOH $\rightleftharpoons$ AgO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ; 20°, 60% EtOH—H <sub>2</sub> O <sup>48,49,123-125</sup>	0,81	0,84	1,03	0,93	1,15	2,18	2,68
2	AgOH $\rightleftharpoons$ AgO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ; 20°, 60% диоксан—вода <sup>48,49,123,124</sup>	0,76	0,93	1,22	0,98	1,28	1,89	2,48
3	AgOH $\rightleftharpoons$ AgO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ; 20°, 60% ацетон—вода <sup>50</sup>	0,99	0,91	0,92			2,28	2,31
		π' <sub>ср.</sub>	1,06±0,09		1,22±0,07		2,49±0,12	

обусловленной конкурентным взаимодействием π-электронов одного из бензольных ядер как с двойной связью, так и с неподеленными электронами азота<sup>119-122</sup>, к копланарной — в случае заряженных мостиков, где указанная конкуренция отсутствует и бензольное ядро вступает в сопряжение только с двойной связью. Однако этот факт вряд ли играет определяющую роль, поскольку в системах стильбена, толана и азобензола, где условия для сопряжения значительно лучше, чем в рассматриваемых системах (в последних отсутствует пространственное взаимодействие N-метильной группы с орто-водородными атомами бензольного ядра), электронная проводимость практически совпадает с проводимостью для систем бензальанилов (ср. величины π' в табл. 3).

Увеличение электронного взаимодействия заместителя с реакционным центром в системах (I), содержащих ненасыщенные двузвенные мостики, по сравнению с системой (II) наблюдалось также и Франковским с сотр., исследовавшими кислотность соответствующих производных фенола (табл. 4).

Впервые явление повышенной проводимости (π' > 1,0) было обнаружено при исследовании двуядерных систем, содержащих мостиковые гетероатомы (см. следующий раздел). Поэтому к объяснению результатов по «аномально» высокой проводимости (табл. 3 и 4) мы вернемся несколько позже. Здесь же следует отметить, что в производных фенола (табл. 4) введение по отношению к мостиковому звену 2- или 2'-заместителей (ОН или Cl), влияющих на пространственное строение рассматриваемых соединений, приводит к увеличению электронной проводимости. Особенно заметно это проявляется в случае производных 2,4-диоксиазобензола, где за счет образования внутримолекулярной водородной связи система становится более копланарной<sup>50, 124, 125</sup> и появляется еще один путь передачи влияния заместителя на активность реакционного центра:



Интересно сопоставить данные по электронной проводимости, приведенные в табл. 3 и 4, с результатами, которые получены при исследовании спектров ЯМР в ряду аналогичных соединений. Как следует из табл. 5, величина проводимости системы с мостиком  $-N=N-$  (№ 4), оцененная по химическим сдвигам протона гидроксильной группы, хорошо совпадает с величиной проводимости, определенной по различным

ТАБЛИЦА 5

Электронная проводимость, оцененная при помощи спектров ЯМР,  
в системах (I) с мостиками, содержащими кратные связи

№ п. п.	Мостик М в (I)	$Y=^{19}F$ 88,103			$Y=^{19}F$ 87	$Y=OH$ 50,80
		$\pi_I'$	$\pi_R'$	$n^a$	$\pi'$	$\pi'$
1	$-CH=CH-$	$0,67 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,01$	6	$0,74^b$	—
2	$-N=CH-$	$0,63 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	9	—	—
3	$-CH=N-$	$0,63 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,01$	9	—	—
4	$-N=N-$	$0,91 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,01$	3	—	$0,60^b$
5	$-CH=\overset{+}{N}H-$	$1,08^r$	$0,62^r$	1	—	—
6	$-\overset{+}{N}H=CH-$	$1,47^r$	$0,98^r$	1	—	—

<sup>a</sup> Число растворителей, в которых исследовались соединения типа (I) и (II) (для  $n > 1$  приведены средние значения  $\pi'$ ). <sup>b</sup> Оценено путем непосредственного сопоставления величин  $\Delta\delta$ . <sup>в</sup> Измерялся и сопоставлялся химический сдвиг протона гидроксильной группы. <sup>г</sup> Соединения типа (I) измерены в  $FSO_3H$ , а (II) — в  $CH_3OH$ .

химическим данным (табл. 3). В то же время проводимость указанного мостика по химическим сдвигам  $^{19}F$  оказалась в 1,5 раза выше и по своей величине приближается к приведенной в табл. 4. Отсюда следует, что электронная проводимость мостиковой системы существенно зависит от характера функционального центра. Причины этого будут рассмотрены несколько позже.

Сопоставляя данные табл. 5 по передающей способности систем (I) с различными мостиковыми звеньями, оцененные при помощи  $\pi_I'$  (для  $Y=^{19}F$ ), можно сделать заключение, что эта способность постепенно растет при переходе от мостиков  $-CH=CH-$ ,  $-CH=N-$  и  $-N=CH-$ , где она по существу не отличается от таковой, определенной на примере других реакционных серий (табл. 3), к  $-N=N-$ ,  $-CH=\overset{+}{N}H-$  и  $-\overset{+}{N}H=CH-$ . Полученный при этом ряд (указаны мостики) по значениям проводимости ( $-CH=CH- \approx -CH=N- \approx -N=CH- < -N=\overset{+}{N}- < -CH=\overset{+}{N}= < -\overset{+}{N}=CH-$ ) хорошо совпадает с найденными по данным диссоциации соответствующих гидроксилпроизводных (№ 6 в табл. 3 и табл. 4).

#### IV. СИСТЕМЫ С МОСТИКОВЫМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ, СПОСОБНЫМИ К ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОМУ СОПРЯЖЕНИЮ

##### 1. Положительный мостиковый эффект (ПМЭ)

При исследовании электронной проводимости в ряду систем (I) с мостиковыми гетероатомами по данным реакций ацилирования соответствующих аминоксидных ( $Y=NH_2$ ), рассматриваемое свойство сначала оценивалось величиной  $f^{21, 128}$ , равной отношению констант скорости для незамещенного амина и его нитропроизводного ( $X$  равно  $H$  и  $NO_2$ ). Полученные при этом данные (табл. 6) свидетельствуют о том, что введение между двумя бензольными ядрами мостикового гетероатома, обладающего неподеленными парами электронов (№№ 2—5), не только не ослабляет интенсивности электронного влияния заместителя на функциональную активность реакционного центра по сравнению с безмостиковой системой бифенила (№1), но даже существенно увеличивает его. Указанное явление было названо положительным мостиковым эффектом (ПМЭ) <sup>129</sup>.

ТАБЛИЦА 6

 Факторы  $f$  (при 25°) и  $\Delta pK_a$  для систем (I)  
с мостиковыми гетероатомами

№ п. п.	Мостик М в (I)	$f_{\text{ПНБХ}}$	$f_{\text{ПХ}}$	$\Delta pK_a^{43}$
1	— (бифенил)	10,6 <sup>31</sup>	13,6 <sup>22</sup>	0,54 <sup>a</sup>
2	—О—	12,4 <sup>127</sup>	15,8 <sup>127</sup>	—
3	—S—	23,8 <sup>128</sup>	30,7 <sup>128</sup>	0,81 <sup>a</sup>
4	—Se—	—	24,7 <sup>21</sup>	—
5	—NH—	—	43,3 <sup>106</sup>	0,82 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Приведена разность при X, равном Н и NO<sub>2</sub>.

Первые публикации, посвященные проявлению ПМЭ<sup>21, 126, 129, 130</sup>, вызвали оживленную дискуссию<sup>49, 131–138</sup>, так как противоречили установившимся к тому времени взглядам, что введение любого мостикового звена между заместителем и реакционным центром должно приводить к ослаблению электронных взаимодействий между ними. Более того, указанное явление вначале обнаруживалось только при исследовании некоторых свойств (нуклеофильная реакционная способность, основность) мостиковых аминоксоединений (табл. 6) и не подтверждалось при рассмотрении иных характеристик тех же веществ (например, спектров УФ, КР<sup>132, 133</sup>). Однако впоследствии оказалось, что повышенная проводимость обнаруживается не только для указанных в табл. 6, но и в случае других (табл. 4 и 5) мостиков при исследовании широкого круга соединений (I).

В табл. 7 (№№ 1—7) представлены данные по электронной проводимости аминоксоединений, оцененные на основании величин  $\rho^0$ . Полученные при этом закономерности в изменении  $\rho'_{\text{ср.}}$  хорошо согласуются с результатами, приведенными в табл. 6. Как и в предыдущем случае, максимальная передача электронных влияний наблюдается у производных дифениламина. Переход от системы бифенила к дифенил-N-метиламину сопровождается увеличением чувствительности реакционного центра к воздействию заместителя почти в два раза ( $\rho'_{\text{ср.}} = 1,73 \pm 0,13$ ). По своей проводимости исследованные системы располагаются в ряд (указаны мостики): —N(CH<sub>3</sub>)—>—NH—>—S—>—Se—>—O—. Это соответствует (см. ниже) способности данных мостиковых группировок вступать в электронодонорное сопряжение ( $\rho$ ,  $\pi$ -взаимодействие).

## 2. О природе и механизме проявления ПМЭ

Наряду с отмеченным фактом увеличения электронной проводимости в системах (I) с ростом электронодонорной способности мостикового гетероатома<sup>143</sup> большое значение имеет и то обстоятельство, что реакционная способность таких соединений лучше коррелирует с величинами  $\sigma^0$ <sup>43, 140, 143–145</sup>, характеризующими индукционное влияние замещенного фенила X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, чем с гамметовскими константами  $\sigma$ . На основании этого можно сделать вывод, что ПМЭ обусловлен комбинированной передачей электронного влияния, а именно — одновременно по индукционному механизму от одного ядра к другому и механизму сопряжения мостикового гетероатома с каждым из бензольных ядер. Причем, это сопряжение должно зависеть от индукционного влияния замещенного фенила. Возможность изменения эффекта сопряжения различных группировок под влиянием индукционного воздействия присоединенных к ним заместителей подтверждается многочисленными линейными корреля-

ТАБЛИЦА 7

## Электронная проводимость в системах (I) с мостиковыми гетероатомами (M)

№№	Реакционная серия	Система (II)	M=—O—		M=—Se—		M=—S—		M=—NH—		M=—N (CH <sub>3</sub> )—	
		$\rho_{\text{ст.}}^0$	$\rho^0$	$\pi'$	$\rho^0$	$\pi'$	$\rho^0$	$\pi'$	$\rho^0$	$\pi'$	$\rho^0$	$\pi'$
1	$\text{ArNH}_2 + 2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl} \rightarrow 2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NHA}r + \text{HCl}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_5^{34,128,129}$	-1,56	-1,64 <sup>a</sup>	1,05	-1,91 <sup>a</sup>	1,23	-1,96	1,26	-2,15	1,38	-2,82	1,81
2	$\text{ArNH}_2 + 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHA}r + \text{HCl}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_5^{104,127}$	-1,40	-1,48 <sup>a</sup>	1,06	—	—	-1,88 <sup>a</sup>	1,34	—	—	—	—
3	$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHA}r + \text{HCl}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_5^{34}$	-1,07	—	—	—	—	-1,70 <sup>b</sup>	1,59	-1,92	1,79	-2,22 <sup>b</sup>	2,07
4	$\text{ArNH}_2 + 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHA}r + \text{HBr}; 25^\circ, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{41}$	-1,44	—	—	—	—	-1,48	1,03	-1,67	1,16	-2,17	1,49
5	$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+; 25^\circ, \text{H}_2\text{O}^{43,139}$	0,89	1,12 <sup>г</sup>	1,26	—	—	1,13	1,27	1,12	1,26	1,40	1,57
6	$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+; 20^\circ, 50\% \text{ EtOH—H}_2\text{O}^{50,60,135}$	0,98	0,92	0,94	—	—	—	—	—	—	—	—
7	$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+; 25^\circ, \text{CH}_3\text{NO}_2^{140}$	0,92 <sup>г</sup>	0,79 <sup>г</sup>	0,86	—	—	1,28 <sup>г</sup>	1,39	1,17 <sup>г</sup>	1,26	—	—
8	$\text{ArCOCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{ArCONHC}_6\text{H}_5 + \text{HCl}; 35^\circ, \text{C}_6\text{H}_5^{141,142}$	0,32 <sup>д</sup>	0,37	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—
9	$\text{HON}_2\text{ArN}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{HON}_2\text{ArN}_2\text{O}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons ^-\text{ON}_2\text{ArN}_2\text{O}^- + 2\text{H}^+; 18^\circ, \text{H}_2\text{O}^{93}$	1,73 <sup>е</sup>	1,83 <sup>е</sup>	1,06	—	—	2,12 <sup>е</sup>	1,23	—	—	—	—
		$\pi'_{\text{ср.}}$	1,06±0,05		1,23		1,30±0,06		1,37±0,11		1,73±0,13	

а, б, в, г Определено по двум точкам при X, равном H и NO<sub>2</sub> (а); H и NH<sub>2</sub> (б); NH<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> (в); NH<sub>2</sub> и  $\text{NH}_3^+$  (г). д Величина  $\rho_{\text{ст.}}^0$  оценена на основании значения  $\rho^0$  для производных бензола и коэффициента  $\pi'_{\text{ср.}}$  из табл. 1. е Приведена разность  $\text{pK}_1 - \text{pK}_2$ .

циями между величинами, характеризующими указанные эффекты (<sup>6</sup>, стр. 375; <sup>81</sup>, <sup>146</sup>–<sup>150</sup>).

Некоторую информацию о характере сопряжения мостикового гетероатома с бензольными ядрами в соединениях (I) можно получить при рассмотрении их пространственного строения. Молекулы этих соединений нелинейны, так как валентные углы у мостикового гетероатома значительно меньше  $180^\circ$  <sup>151–155</sup>, а вследствие отталкивания орто-водородных атомов в бензольных ядрах последние развернуты друг относительно друга на некоторый дегидральный угол  $\phi$ . Их разворот может осуществляться двояким образом <sup>156, 157</sup>: 1) оба ядра относительно плоскости C—M—C повернуты на одинаковый угол  $\phi/2$ ; 2) одно из ядер лежит в этой плоскости, а другое развернуто по отношению к нему на угол  $\phi$ . Вопрос о том, какой вариант структуры реализуется, пока остается открытым. В ряде случаев <sup>152, 153, 158–161</sup>, более предпочтительным считается первый вариант. Произведенные при этом предположении расчеты некоторых свойств симметричных двуядерных мостиковых соединений достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными <sup>159–161</sup>.

В то же время привлекают внимание работы, в которых на основании исследования микроволновых <sup>156</sup>, ИК- и КР-спектров <sup>157</sup> и дипольных моментов <sup>156, 162, 163</sup> был сделан вывод, что в дифенилоксиде, дифенилсульфиде (и, возможно, дифениламин <sup>156</sup>), а также их производных оба ядра неравноценны, то есть реализуется второй случай. Естественно предположить, что при этом мостиковый гетероатом может вступать преимущественно в сопряжение то с одним, то с другим бензольным ядром, и этот переход должен быть достаточно быстрым. Поэтому те методы, в которых время измерения больше, чем время жизни одного из таких состояний молекул, будут давать усредненные результаты <sup>164</sup>, свидетельствующие как бы о равноценности сопряжения мостикового атома с бензольными ядрами. К таким методам относятся прежде всего электронографические и рентгеноструктурные измерения <sup>151</sup>. В тех же случаях, когда время измерения свойств вещества будет меньше времени жизни указанных «видов» молекул, результаты исследования должны указывать на их существование, что согласуется с некоторыми спектральными данными <sup>156, 157, 165, 166</sup>.

Хорошая корреляция реакционной способности различных мостиковых соединений с величинами  $\sigma^0$  (табл. 7) говорит об отсутствии прямого сопряжения между заместителем и реакционным центром в них. В то же время сопряжение в (I) между M и X и между M и Y вполне возможно. Поэтому приведенные в табл. 7 результаты согласуются, скорее всего, с той точкой зрения, что в системах (I) сопряжение мостикового гетероатома с бензольными ядрами осуществляется неодновременно.

Итак, проявление ПМЭ в мостиковых амидосоединениях в значительной степени обусловлено способностью неподеленных электронов гетероатома вступать в электронодонорное сопряжение с электронной системой бензольных ядер. Для количественной характеристики можно воспользоваться постоянными  $\sigma_R^+$  (табл. 8), которые отражают способность  $p$ -CH<sub>3</sub>-M-группы вступать в электронодонорное сопряжение через бензольное ядро с заместителями типа —R.

Из рис. 1 видно, что для систем с однозвенными мостиками существует определенная зависимость (коэффициент корреляции  $r$  равен 0,97) между их электронной проводимостью ( $\pi'_{cp.}$ ) и значениями  $\sigma_R^+$ . Интересно отметить, что точка для мостиковой CH<sub>2</sub>-группы, где нет неподеленных  $p$ -электронов, тоже удовлетворительно ложится на общую прямую. Это, скорее всего, указывает на однородный характер взаимодей-

ТАБЛИЦА 8

№№	Мостик М в (I)	Реакция <sup>а</sup> соединений Ag—NH <sub>2</sub>	$\alpha$	$\sigma_R^{+7,34}$ $p\text{-CH}_3\text{—M—}$	$\alpha-\alpha_0$
1	—(бифенил)	Взаимодействие с ПХ	0,47	—0,151	0,13
		» с БХ	0,44	—	0,10
		» с ПНБСБ	0,62	—	0,28
		Основность	0,40	—	0,06
2	—CH <sub>2</sub> —	Взаимодействие с ПХ	0,34	—0,200	0,21
		» с БХ	0,24	—	0,11
		» с ПНБСБ	0,14	—	0,01
		Основность	0,35	—	0,22
3	—O—	Взаимодействие с ПХ	0,64	—0,604	0,51
		Основность	0,66	—	0,53
4	—S—	Взаимодействие с ПХ	0,81	—0,841	0,68
		» с БХ	1,12	—	0,99
		» с ПНБСБ	0,80	—	0,67
		Основность	0,67	—	0,54
5	—NH—	Взаимодействие с ПХ	0,90	—1,09	0,77
		» с БХ	1,28	—	1,15
		» с ПНБСБ	0,91	—	0,78
		Основность	0,66	—	0,53
6	—N(CH <sub>3</sub> )—	Взаимодействие с ПХ	1,21	—1,26	1,08
		» с БХ	1,49	—	1,36
		» с ПНБСБ	1,22	—	1,09
		Основность	0,85	—	0,72

<sup>а</sup> Обозначения: ПХ — пикрилхлорид, БХ — бензилхлорид, ПНБСБ — *p*-нитробензолсульфобромид.

ствия рассматриваемых мостиков с бензольными ядрами в соединениях (I). Вероятно,  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение метиленовой группы, хотя и в значительно меньшей степени, может играть роль, аналогичную  $p$ ,  $\pi$ -сопряжению в системах с гетероатомами. Точка для сульфидного мостика на рис. 1 также укладывается на общую прямую, несмотря на то, что у атома серы имеются вакантные *d*-орбитали, которые могут принимать участие в сопряжении<sup>167–173</sup>. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что в данном случае указанное свойство атома серы практически не проявляется или каким-то образом вносит свой вклад в величину  $\sigma_R^+$  группы CH<sub>3</sub>—S—.

Наблюдаемая величина  $\rho^0$  для мостиковых систем с учетом комбинированной передачи электронного влияния в них должна быть связана с проводимостью  $\rho_1^0$  одноядерной системы (функциональная группа и условия реакции одинаковы) соотношением (<sup>7</sup>, стр. 231):

$$\rho^0 = \rho_1^0 (Z_p^* \cdot Z_M^* + \alpha Z_p^R). \quad (2)$$

Это уравнение количественно отражает, что воздействие заместителя в тех системах (I), где ПМЭ проявляется, осуществляется как по индукционному механизму ( $\rho_1^0 Z_p^* Z_M^*$ ), так и по механизму сопряжения ( $\rho_1^0 \alpha Z_p^R$ ). Величины  $Z_p^*$  и  $Z_M^*$  характеризуют проводимость индукционного эффекта *p*-фениленовой системой и мостиком М,  $Z_p^R$  — передачу эффекта сопряжения *p*-фениленовой системой, а  $\alpha$  — меру изменения эффекта сопряжения мостиковой группировки с бензольными ядрами под индукционным влиянием заместителя данной реакционной серии.

Значение  $\rho_1^0$  получается при обработке<sup>34,35,44,174</sup> данных по реакционной способности производных бензола по уравнению:



$$\lg k = \lg k_0 + \rho_1^0 \sigma^0 + \rho_R^+ \sigma_R^+ + \rho_R^- \sigma_R^- \quad (3)$$

Здесь  $\rho_R^+$  и  $\rho_R^-$  — постоянные, характеризующие чувствительность реакционной серии к эффекту сопряжения заместителей типа  $+R$  и  $-R$ , а  $\sigma_R^+$  и  $\sigma_R^-$  соответственно равны  $\sigma^+ - \sigma^0$  и  $\sigma^- - \sigma^0$ .

Рис. 1. Зависимость  $\pi'_{\text{ср.}}$  (табл. 2 и 7) для систем (I) от  $\sigma_R^+$  (табл. 8)

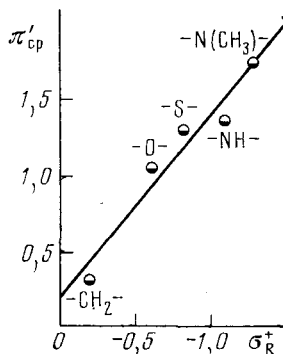


Рис. 2. Зависимость  $\alpha - \alpha_0$  от  $\sigma_R^+$  ( $r=0,99$ ) для реакц. пий аминов ( $Y=NH_2$  в (I)) с ПХ. Обозначение точек соответствует табл. 8

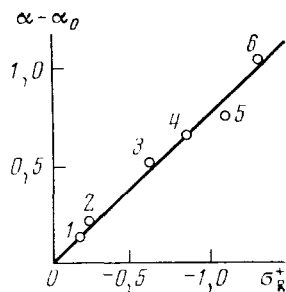


Рис. 1

Рис. 2

Справедливость уравнения (2) была показана на примере четырех реакционных серий, для которых имеются необходимые величины  $\rho^0$  (табл. 7, №№ 1, 3—5) и  $\rho_1^0$  (табл. 1, №№ 6, 8, 10 и 11). Здесь важно подчеркнуть, что в случае соответствующих одноядерных соединений (производные анилина) во всех этих сериях довольно значительно проявляется эффект электронодонорного сопряжения заместителей ( $|\rho_R^+| \gg \gg 0^{34, 35, 44}$ ). Величины  $\alpha$ , вычисленные при условии, что  $Z_p^+ = 0,11$ ;  $Z_p^R = 0,43^{175}$  и  $Z_M^+ = 0,40$  (7, стр. 231) для однозвенной мостиковой группировки\*, представлены в табл. 8. Там же приведены аналогичные данные для системы дифенилметана (вычислено по данным табл. 2) и безмостиковой системы бифенила ( $Z_M^+ = 1,00$ , по данным табл. 1).

Для однозвенных мостиков значения  $\alpha$  закономерно увеличиваются с ростом способности мостиковых группировок к электронодонорному сопряжению. Однако для непосредственного сопоставления этих величин с  $\sigma_R^+$  из них необходимо вычесть постоянную  $\alpha_0$ , обусловленную тем, что величины  $\sigma^0$  включают в себя некоторую резонансную составляющую, равную  $0,145 \sigma^*$  (7 стр. 236). Значение  $\alpha_0$ , равное  $0,145 \cdot Z_M^+ / Z_p^R$ , имеет численный показатель 0,34 для системы (II) и 0,13 — для систем (I) с однозвенными мостиками.

Сопоставление значений разности  $\alpha - \alpha_0$  со значениями  $\sigma_R^+$  (табл. 8) показывает, что для всех рассматриваемых реакционных серий наблюдаются прямолинейные зависимости (см. пример на рис. 2), проходящие через начало координат, т. е. выполняется закономерность, описываемая уравнением:

$$\alpha - \alpha_0 = \beta \sigma_R^+ \quad (4)$$

\* В первом приближении принимается, что индукционная проводимость мостиков не зависит от их природы (7 стр. 223). Этому противоречат данные по корреляции спектров ЯМР для фторпроизводных (табл. 5, 10 и 11), где величины  $\pi_1'$  заметно меняются в зависимости от природы мостика. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что в случае корреляции химических сдвигов  $^{19}F$  в таких соединениях величина  $\rho_1$  является более сложной, чем это вытекает из формального рассмотрения уравнения (1).

Следует отметить, что для системы (II) величина  $\alpha - \alpha_0$  больше нуля (табл. 8, № 1) и соответствующая точка на рис. 2 удовлетворительно ложится на общую прямую с мостиковыми системами. Причину такого факта объяснить пока трудно. Однако не лишено основания предположение о том, что индукционное воздействие заместителя сказывается на интенсивности сопряжения (в данном случае — электронодонорного) между бензольными ядрами.

Таким образом, полученные данные могут служить количественным подтверждением высказанного выше предположения о том, что влияние заместителей на функциональную активность реакционного центра в аминсоединениях типа (I) осуществляется как по индукционному механизму, так и по механизму электронодонорного сопряжения мостикового гетероатома с каждым из бензольных ядер. При этом, что особенно важно, в последнем случае основную роль играет не абсолютная величина этого сопряжения, а относительное его изменение<sup>178</sup> под воздействием заместителя, определяемое произведением  $\beta\sigma_R^+$  в уравнении (4).

### 3. Границы проявления ПМЭ

Так как способность мостиковой группировки к электронодонорному сопряжению небеспределельна, то по мере возрастания электроноакцепторных свойств заместителя X в (I) может создаться такое положение, когда эта способность будет исчерпана. В дальнейшем электронное воздействие на реакционный центр со стороны ядра, несущего заместитель, должно передаваться преимущественно по индукционному механизму. В таком случае график в координатах «lg  $k - \sigma^0$ » будет состоять из двух прямолинейных участков: с большим углом наклона (где ПМЭ проявляется) и со значительно меньшим (где ПМЭ отсутствует). Положение излома на оси абсцисс ( $\sigma^0$ ) можно обозначить как  $\sigma_{кр}^0$  (<sup>7</sup>, стр. 237).

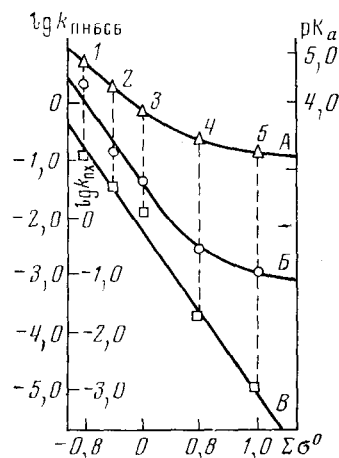
С этой точки зрения была рассмотрена реакционная способность производных 4-аминодифениламина с несколькими электроноакцепторными заместителями в не содержащем реакционного центра бензольном ядре<sup>177, 178</sup>. Полученная картина качественно согласуется с выше сказанным, но несколько осложняется возможностью образования внутримолекулярной водородной связи между мостиковой иминогруппой и орто-заместителем (нитрогруппой)<sup>179-181</sup>.

Более четкие данные получены при исследовании реакционной способности производных трифениламина с различными заместителями в 4', 4''-положениях<sup>178, 182, 183</sup>. Соответствующий корреляционный график по данным основности (рис. 3, А) полностью совпадает с предсказанным. Это говорит о том, что здесь при введении одной нитрогруппы способность мостикового азота к сопряжению оказалась уже исчерпанной. В то же время для реакции этих аминов с ПНБСБ такое положение достигается при введении двух нитрогрупп (рис. 3, Б), а для реакции с ПХ в исследованном диапазоне  $\Sigma\sigma^0$  его достичь не удалось (рис. 3, В).

Сравнение величин  $\rho^0$  для разных участков корреляционных графиков на рис. 3 с аналогичными значениями для производных аминобифенила (система (II)) в тех же реакционных сериях позволяет оценить электронную проводимость мостиковой группировки в различных ее состояниях. В тех случаях, когда способность мостикового атома азота к сопряжению еще не исчерпана (левые ветви А и Б, а также прямая В), отчетливо проявляется ПМЭ (величины  $\pi'$  соответственно равны 1,17; 1,29 и 1,24)<sup>34, 41, 182</sup>. После достижения  $\sigma_{кр}^0$  (правая ветвь А) электронная проводимость атома азота ( $\pi' = 0,21$ )<sup>178</sup> оказалась значительно мень-

ше, чем для метиленового звена в системе (I) (табл. 2). Более того, она почти в два раза ниже коэффициента только индукционной проводимости (0,388) этого звена. Полученное чрезвычайно низкое значение трансмиссионного коэффициента электронодефицитного атома азота хорошо совпадает с величиной  $\pi'$  для атома азота, несущего положительный заряд в N-протонированных производных N-арилглицина (0,22)<sup>183, 184</sup> и атома азота в амидной группе (0,23)<sup>185</sup>.

Рис. 3. Зависимость  $pK_a$  (A) производных трифениламина ( $4'-X-C_6H_4-N(Ar)-C_6H_4-NH_2$ ) в 45%-ном водном диоксане<sup>182</sup> и  $\lg k$  реакций этих аминов с ПНБСБ (Б) в нитробензоле и с ПХ (В) в бензоле<sup>186</sup> при 25° от величины  $\Sigma\sigma^0$ . Обозначение точек (указаны X и Ar): 4'-NH<sub>2</sub>, 4''-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1); 4'-NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2); H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3); H, 4''-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4); 4'-NO<sub>2</sub>, 4''-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (5)



Все это свидетельствует о том, что ПМЭ может проявляться только в тех случаях, когда исследуемая реакционная серия (на примере производных бензола) достаточно чувствительна к электронодонорному сопряжению ( $\rho_R^+$  в уравнении (3) существенно отличается от нуля) и мостиковая группировка М в соединениях (I) обладает неподеленными электронами, способными вступать в такое сопряжение.

\* \* \*

Опираясь на сформулированные выше принципы, интересно рассмотреть полученные по другим реакционным сериям ( $Y \neq NH_2$ ) данные по проводимости систем (I) с мостиковыми гетероатомами. Поскольку реакция производных бензоилхлорида с анилином является достаточно чувствительной к электронодонорному сопряжению заместителей<sup>186</sup>, то становится вполне понятным проявление ПМЭ в системе дифенилоксида в случае серии № 8 (табл. 7). По той же причине (высокая чувствительность к указанному сопряжению<sup>187</sup>) повышенная проводимость в системах (I) с  $M=O-$  и  $-S-$  обнаруживается в серии № 9 (табл. 7).

Интересно, что при исследовании электронной проводимости систем (I) по данным кислотной диссоциации ( $Y=OH$ ) Франковский с сотр.<sup>49, 50, 135-137</sup> сделали вывод об изолирующем действии мостиковых гетероатомов. Вместе с тем, полученные ими результаты (табл. 9) показывают, что и в этом случае проводимость рассматриваемых систем нарастает в ряду (указаны М):  $-O- < -S- < -NH-$ , и уже в случае  $N=-NH-$  она практически совпадает с проводимостью системы (II). Симбатность в изменении величин  $\pi'$  в табл. 9 и значений  $\sigma_R^+$  для  $CH_3-M$  групп (табл. 8) говорит о том, что и в данном случае способность мостикового атома к электронодонорному сопряжению играет существенную роль. Поскольку кислотная диссоциация фенолов практически не чувствительна к такому сопряжению ( $\rho_R^+ = 0$ )<sup>44</sup>, то отсюда следует, что превышение величин  $\pi'_{cp}$  в табл. 9 над коэффициентом чисто индукционной про-

ТАБЛИЦА 9

Электронная проводимость в системах (I) ( $Y=OH$ ) с мостиковыми гетероатомами

№№	Реакционная серия	Система (II)	M=—O—		M=—S—		M=—NH—	
		Рст.	$\rho$	$\pi'$	$\rho$	$\pi'$	$\rho$	$\pi'$
1	$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ ; 20°, 60% EtOH—H <sub>2</sub> O <sup>49, 50, 135, 137</sup>	0,81	0,39	0,48	0,55 0,57 <sup>a</sup>	0,68 0,70	0,77	0,95
2	$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ ; 20°, 60% диоксан—вода <sup>135—137</sup>	0,76	0,29	0,38	0,57 0,76 <sup>a</sup>	0,75 1,00	0,73	0,96
3	$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$ ; 20°, 60% ацетон—вода <sup>50</sup>	0,99	0,44	0,44	0,59 0,72 <sup>a</sup>	0,60 0,73	0,88	0,89
		$\pi'_{ср.}$	0,43±0,03		0,68±0,04 0,81±0,10 <sup>a</sup>		0,93±0,02	

<sup>a</sup> Рассматривается система  $X-(2'-Cl)-C_6H_3-S-C_6H_4-Y-4$ .

ТАБЛИЦА 10

Электронная проводимость, оцененная при помощи спектров ЯМР, в системах (I) с мостиковыми гетероатомами

№№	Мостик M в (I)	$Y=^{19}F^{88, 103}$			$Y=^{19}F^{87}$	$Y=OH^{50, 80}$
		$\pi'_I$	$\pi'_R$	$n^a$	$\pi'$	$\pi'$
1	—O—	1,00±0,01	1,08±0,01	9	1,10 <sup>b</sup>	0,52 <sup>b</sup>
2	—S—	1,21±0,01	1,42±0,01	9	1,51 <sup>b</sup>	—
3	—NH—	1,50	1,84	1	—	0,76 <sup>b</sup>
4	—CPh—	3,34	2,86	1	—	—
5	—N=C—	2,74	1,80	1	—	—

<sup>a</sup> Число растворителей, в которых исследовали соединения типа (I) и (II). <sup>b</sup> Оценено путем непосредственного сопоставления величин  $\Delta\delta$ . <sup>в</sup> Измеряли и сопоставляли химический сдвиг протона гидроксильной группы.

проводимости одноатомного мостика (0,388) обусловлено сопряжением мостикового гетероатома с бензольным ядром, содержащим заместитель, а не с тем, в котором находится реакционный центр. Это является прямым подтверждением того, что для проявления ПМЭ необходимо, чтобы мостиковая гетероатомная группировка вступала в электронодонорное сопряжение с каждым из бензольных ядер.

Сопоставление данных табл. 10 по химическим сдвигам в спектрах ЯМР соединений типа (I) показывает, что между двумя сравниваемыми здесь сериями, как и следовало ожидать, нет полного соответствия. В случае фторзамещенных, где химический сдвиг в производных бензола существенно зависит от эффекта электронодонорного сопряжения заместителей (<sup>6</sup> стр. 375), введение мостиковых гетероатомов между бензольными ядрами (табл. 10, №№ 1—3) приводит к увеличению воздействия заместителя на исследуемое свойство, т. е. здесь отчетливо проявляется ПМЭ. По данным же измерения химических сдвигов протона в гидроксильной группе проводимость мостиковых группировок, хотя и нарастает при переходе от кислорода к азоту, однако не превышает проводимость для системы (II). Причиной отсутствия ПМЭ здесь, как и в случае кислотной диссоциации указанных соединений (табл. 9), является

нечувствительность химических сдвигов протона в ряду производных фенола к электронодонорному сопряжению заместителей<sup>78</sup>.

Повышенная электронная проводимость гетероатома ( $\pi' > 1,0$ ) наблюдалась при исследовании спектров ЯМР также и в ряде других серий, когда мостиковый гетероатом включался между двумя  $\pi$ -электронными системами (например, бензольное ядро и винильная группа)<sup>171-173, 188</sup>. При этом всегда проводимость системы с  $M = -S-$  оказывалась больше, чем в случае  $M = -O-$ .

Полная аналогия в результатах, полученных при измерении реакционной способности аминсоединений (табл. 7) и химических сдвигов  $^{19}F$  (табл. 10) в соединениях типа (I) с мостиковыми гетероатомами, позволяет предположить, что в последнем случае будут применимы уравнения (2) и (4). Действительно, как следует из рис. 4, зависимость между величинами  $\alpha$ , вычисленными по данным табл. 10, и  $\sigma_R^+$  (табл. 8) выражается прямой, проходящей в соответствии с уравнением (4) через начало координат. На эту же прямую, как и на рис. 2, ложится точка для дифенилметана. Однако точка для системы (II) заметно отклоняется от общей прямой, что, по-видимому, связано с особенностями передачи электронных влияний в серии фторпроизводных (см. ниже).

Наибольшая проводимость в серии фторпроизводных наблюдается для мостика  $-\bar{C}Ph$  (табл. 10, № 4), который несет целый отрицательный заряд, вследствие чего его способность к электронодонорному сопряжению максимальна. Повышенная проводимость наблюдается также и для мостика  $-N=\bar{C}-$  (№ 5), способность которого к указанному сопряжению должна быть достаточно высока.

Анализ соответствующих данных по ИК-спектрам в ряду производных бензойной кислоты (частоты валентных колебаний  $C=O$ ) показывает их высокую чувствительность к электронодонорному сопряжению со стороны заместителей ( $\rho_R^+ \gg 0$ ). Именно поэтому при исследовании этим методом соединений типа (I) с  $Y = COOCH_3$  при  $M = -O-$  было обнаружено проявление ПМЭ<sup>145, 189</sup>.

Проявление ПМЭ было обнаружено и при исследовании частот валентных колебаний  $N-H$  в соединениях (I) при  $Y = NH_2$  для таких мостиков, как  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(CH)_3$ <sup>43</sup>. Это вполне согласуется с приведенными выше рассуждениями, поскольку эти частоты в случае производных анилина<sup>190</sup> существенно зависят от способности заместителей к электронодонорному сопряжению.

Таким образом, данные, полученные по спектрам ЯМР (табл. 10) и ИК-спектрам соединений типа (I), полностью подтверждают выводы о механизме и закономерностях проявления ПМЭ, полученные при исследовании реакционной способности соответствующих соединений (табл. 7 и 9).

## V. СИСТЕМЫ С ОДНОЗВЕННЫМИ МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ, СПОСОБНЫМИ К ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНОМУ СОПРЯЖЕНИЮ

Все рассмотренные выше данные по проявлению ПМЭ относились преимущественно к таким системам (I), где в качестве мостика выступали гетероатомы, способные вступать в электронодонорное сопряжение.

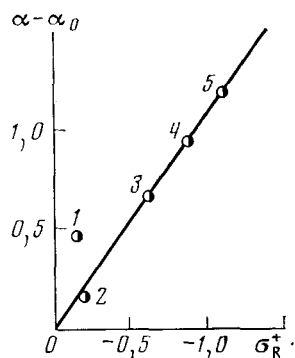


Рис. 4. Зависимость  $\alpha - \alpha_0$  от  $\sigma_R^+$  ( $r = 0,99$ ) для систем (I) при  $M = -CH_2-$  (2),  $-O-$  (3),  $-S-$  (4),  $-NH-$  (5) и для системы (II) (1) по данным спектров ЯМР ( $Y = ^{19}F$ )<sup>86, 103</sup>

Естественно предположить, что в тех случаях, когда реакционная серия будет характеризоваться высокой чувствительностью к электроноакцепторному действию заместителей ( $|\rho_R^-| \gg 0$ ), в системах (I) возможно проявление ПМЭ и для мостиковых группировок, способных к электроноакцепторному сопряжению.

Для реакций с участием замещенных анилинов величина  $\rho_R^-$  в уравнении (3) имеет довольно высокое значение. Именно поэтому при исследовании нуклеофильной реакционной способности 4'-производных 4-аминобензофенона<sup>21, 191</sup> была получена величина  $\rho'_{\text{ср.}}$ , равная 0,91 (по реакциям с ПНБХ и ПХ). Это свидетельствует о том, что система (I) с  $M = -\text{CO}-$  почти не отличается по электронной проводимости от системы (II), т. е. здесь впервые была обнаружена повышенная проводимость в двухядерных системах с мостиковыми группировками, способными к электроноакцепторному сопряжению.

Впоследствии повышенная проводимость систем (I) с рассматриваемыми мостиковыми группировками была обнаружена при исследовании кислотной диссоциации соответствующих оксисоединений (табл. 3 и 4) и спектров ЯМР фторпроизводных (табл. 5). Здесь важно подчеркнуть, что в рассмотренных случаях ПМЭ проявляется только для достаточно сильных электроноакцепторных мостиковых групп и изменяется в ряду  $-\dot{\text{N}}\text{R}=\text{CH}- > -\text{CH}=\dot{\text{N}}\text{R}- > -\text{N}=\text{N}-$ , т. е. в том же порядке, что и акцепторная способность этих мостиков. Для менее акцепторных группировок, таких как  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и  $-\text{CH}=\text{CH}-$  (табл. 3—5), величины  $\rho'$  оказываются значительно ниже единицы.

Повышенная электронная проводимость в системах (I) с указанными мостиками проявляется не в каждом случае (табл. 3—5), хотя все рассмотренные реакционные серии (кроме №№ 7 и 8 в табл. 3) чувствительны к влиянию электроноакцепторного сопряжения (при обработке по уравнению (3) соответствующих данных для производных бензола величины  $\rho_R^-$  не равны нулю). Это говорит о том, что ПМЭ проявляется только при достижении определенного значения способности мостиковой группировки вступать в электроноакцепторное сопряжение и при высокой чувствительности реакционного центра к нему. Подтверждением этому могут служить также результаты измерения проводимости систем (I) с  $M = -\text{SO}_2-$ . В то время как по данным диссоциации 4-оксипроизводных для системы дифенилсульфона  $\rho' = 1,24^{50}$  (т. е. отчетливо проявляется ПМЭ), при исследовании нуклеофильной реакционной способности соответствующих 4-аминопроизводных по отношению к ПХ в нитробензоле найдено, что  $\rho' = 0,68^{192}$  (ПМЭ не обнаруживается).

Поскольку спектры ЯМР для производных фторбензола достаточно чувствительны к проявлению как электронодонорного, так и электроноакцепторного сопряжения заместителей (\* стр. 375), то вполне естественно, что при исследовании указанных спектров соединений типа (I) ( $Y = ^{19}\text{F}$ ) проявление ПМЭ наблюдается как для электронодонорных (табл. 10), так и некоторых электроноакцепторных (табл. 5) мостиковых группировок. При этом, как уже отмечалось выше, в последнем случае ПМЭ обнаруживается не для всех, а только для наиболее акцепторных мостиков\*. Особенно наглядно это положение подтверждается данными табл. 11, в которой коэффициенты электронной проводимости дву-

\* Отклонение точки для системы (II) на рис. 4 (№ 1), по-видимому, обусловлено проявлением повышенной проводимости, в данном случае за счет способности бензольного ядра вступать в электроноакцепторное сопряжение.

ТАБЛИЦА 11

Электронная проводимость, оцененная при помощи спектров ЯМР, в системах (I) с однозвенными электроноакцепторными мостиками

№ п. п.	Мостик М в (I)	$\gamma = {}^{19}\text{F} 86, 103$		$\gamma = {}^{19}\text{F} 87$
		$\pi'_I$	$\pi'_R$	$\pi'$
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	—	—	0,48 <sup>a</sup>
2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	0,73	0,59	0,76 <sup>a</sup>
3	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	0,82	0,63	—
4	$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{BF}_3 \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	1,82	1,35	—
5	$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{BCl}_3 \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	2,23	1,56	2,44 <sup>a</sup>
6	$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{BBr}_3 \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	2,24	1,61	—
7	$-\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})-$	2,26	1,69	2,72 <sup>a</sup>
8	$-\overset{+}{\text{C}}\text{Ph}-$	3,14	2,40	—
9	$-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)-$	5,80	4,86	—
10	$-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-$	7,07	5,29	—
11	$-\overset{+}{\text{C}}(\text{CF}_3)-$	13,9	10,4	—

<sup>a</sup> Оценено путем непосредственного сопоставления величин  $\Delta\delta$ .

ядерных систем с однозвенными мостиками закономерно увеличиваются с ростом электроноакцепторности мостиковой группировки и способности ее к электроноакцепторному сопряжению, достигая максимального ( $\pi'_I = 13,9$ ) значения для такого сильного акцептора как  $-\overset{+}{\text{C}}(\text{CF}_3)-$  (№ 11).

К сожалению, из-за отсутствия значений постоянных  $\sigma_R^-$ , характеризующих способность группировок  $\text{CH}_3-\text{M}-$  к электроноакцепторному сопряжению, обработка рассматриваемых в настоящем разделе данных по уравнениям, аналогичным (2) и (4), оказалась невозможной.

Интересно, что параллельно с ростом значений  $\pi'_I$  (табл. 5, 10 и 11) увеличиваются и коэффициенты  $\pi'_R$ , вычисленные на основе соответствующих значений постоянных  $\rho_R$ . Причины наблюдаемого изменения этих постоянных при варьировании природы мостика М в (I) пока не совсем ясны. Все же следует отметить, что само появление величин  $\rho_R$ , обычно характеризующих взаимодействие между заместителем и функциональным центром по механизму сопряжения, в рассматриваемых случаях вряд ли обусловлено именно этим взаимодействием. Дело в том, что постоянные  $\rho_R$  не равны нулю даже в таких сериях, как  $p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-{}^{19}\text{F}$ ,  $p\text{-X}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-{}^{19}\text{F}$  и  $p'\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-{}^{19}\text{F}-p^{103}$ , где указанное сопряжение не должно иметь места.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что в двух ядерных мостиковых системах типа (I) электронное взаимодействие между заместителем и реакционным центром может не только ослабевать по сравнению с безмостиковой системой бифенила (II), но в некоторых случаях даже возрастать в несколько раз. Это увеличение взаимодействия — положительный мостиковый эффект (ПМЭ) — будет отчетливо проявляться только при соблюдении следующих условий:

1. Исследуемая реакционная серия ( $\text{Ar}-\text{Y}$ ) в случае производных бензола достаточно чувствительна к электронодонорному (или электроноакцепторному) сопряжению, т. е. постоянная  $\rho_{\text{R}}^+$  (или  $\rho_{\text{R}}^-$ ) в уравнении (3) заметно отлична от нуля.

2. Мостиковая группировка способна вступать в указанное сопряжение, т. е. величина  $\sigma_{\text{R}}^+$  (или  $\sigma_{\text{R}}^-$ ) для группы  $\text{CH}_3-\text{M}-$  много меньше (или больше) нуля.

3. Сопряжение мостиковой группировки осуществляется с каждым из бензольных ядер и изменяется под индукционным влиянием замещенного ядра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972.
2. H. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953).
3. Р. Тафт, в сб. Пространственные эффекты в орган. химии, ИЛ, М., 1960, гл. 13.
4. P. Wells, Chem. Revs., 63, 171 (1963).
5. J. Lefler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reaction, J. Wiley, N. Y., 1963.
6. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
7. В. А. Пальм, Основы количеств. теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
8. К. Риче, У. Сэджер, в сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 498.
9. Advances in Linear Free Energy Relationships, Ed. N. Chapman and J. Shorter, Plenum Press, L.—N. Y., 1972.
10. Д. Брофи, Органические полупроводники, «Мир», М., 1965.
11. М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, «Химия», М.—Л., 1964.
12. Р. Барлоу, Введение в химическую фармакологию, ИЛ, М., 1959.
13. A. Easson, J. Chem. Soc., 1961, 1029.
14. I. Niculescu-Duvaz, V. Feyns, E. Grant, E. Tarnauceanu, Canad. J. Chem., 44, 1102 (1966).
15. М. И. Гугешашвили, Б. Э. Давыдов, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1703.
16. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, И. Д. Певзнер, Л. А. Скрипко, ЖПХ, 39, 200 (1965).
17. L. Erdey, Chemist-Analyst, 48, 106 (1959).
18. D. Vorländer, Ber., 58, 1893 (1925).
19. Y. Mizuno, O. Simamura, J. Chem. Soc., 1958, 3875.
20. E. Berliner, E. Blommers, J. Am. Chem. Soc., 73, 2479 (1951).
21. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1737.
22. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, в сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 860.
23. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, С. В. Цукерман, Укр. хим. ж., 21, 510 (1955).
24. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Тр. хим. ф-та и ин-та химии ХГУ, 14, 165 (1956).
25. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Там же, 15, 105 (1956).
26. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, ЖОХ, 26, 3391 (1956).
27. Л. М. Литвиненко, С. В. Цукерман, А. П. Греков, Э. А. Слободкина, Укр. хим. ж., 23, 223 (1957).
28. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Там же, 23, 228 (1957).
29. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, ЖОХ, 27, 234 (1957).
30. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Там же, 27, 3332 (1957).
31. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, Б. М. Красовицкий, Н. И. Титаренко, Там же, 29, 2724 (1959).



32. Л. М. Литвиненко, Докт. диссерт., ИОХ АН УССР, Киев (1961).
33. Л. М. Литвиненко, И. Г. Сыроватка, Т. С. Скорописова, С. В. Островская, Укр. хим. ж., 25, 189 (1959).
34. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Р. С. Попова, Л. П. Снагощенко, Реакц. способн. орг. соед., 5, 774 (1968).
35. D. Byron, G. Gray, R. Wilson, J. Chem. Soc., C, 1966, 831, 837.
36. Wo Kong Kwok, R. O'Ferral, S. Miller, Tetrahedron, 20, 1913 (1964).
37. E. Berliner, L. Liu, J. Am. Chem. Soc., 75, 2417 (1953).
38. K. Bowden, Canad. J. Chem., 41, 2781 (1963).
39. F. Stubbs, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., Suppl. Issue, 1949, 71.
40. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Н. И. Пилюк, Укр. хим. ж., 25, 81 (1959).
41. Р. С. Попова, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, ЖОрХ, 6, 1049 (1970).
42. Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, В. Е. Кочкалда, Реакц. способн. орг. соед., 2, в. 4 (6), 101 (1965).
43. Л. М. Литвиненко, Е. В. Титов, Р. С. Чешко, М. В. Шавинская, В. И. Рыбаченко, ЖОрХ, 2, 1857 (1966).
44. И. А. Конпель, В. М. Маремяз, А. В. Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., 2, в. 3 (5), 39 (1965).
45. V. Kreiter, W. Bonner, R. Eastman, J. Am. Chem. Soc., 76, 5770 (1954).
46. R. Baker, R. Bott, C. Eaborn, P. Greasley, J. Chem. Soc., 1964, 627.
47. З. Н. Парнес, В. И. Зданович, Д. Н. Курсанов, ДАН, 132, 1322 (1960).
48. Ч. С. Франковский, Н. В. Меламед, ЖОрХ, 5, 108 (1969).
49. Ч. С. Франковский, В. А. Заплатина, Там же, 6, 1887 (1970).
50. Ч. С. Франковский, Докт. диссерт., ЛТИ, Ленинград (1973).
51. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 21, 415 (1953).
52. O. Bastiansen, Acta Chem. Scand., 3, 408 (1949).
53. O. Bastiansen, L. Smedvik, Там же, 8, 1593 (1954).
54. А. Х. Халилов, П. П. Шорыгин, ЖФХ, 27, 330 (1953).
55. H. Sutherland, T. Hay, Acta crystallogr., B24, 1207 (1968).
56. Л. Ингрехем, в сб. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 488.
57. T. Goodwin, D. Morton-Blake, Theor. chim. acta, 1, 458 (1963).
58. R. Grinter, Molecul. Phys., 11, 7 (1966).
59. K. Miller, J. Murrell, Trans. Faraday Soc., 63, 806 (1967).
60. E. Czerwinska-Fejgin, W. Polaczkowa, Roczn. chem., 41, 1759 (1967).
61. H. Brown, T. Inukai, J. Am. Chem. Soc., 83, 4825 (1961).
62. A. Littlejohn, J. Chem. Soc., 1953, 2456.
63. В. Н. Васильева, ЖОХ, 35, 218 (1965).
64. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Теор. эксп. хим., 3, 320 (1967).
65. Л. С. Дегтярев, Л. Н. Ганюк, А. М. Голубенкова, А. И. Бродский, ДАН, 157, 1406 (1964).
66. Л. С. Дегтярев, Ю. А. Кругляк, А. И. Бродский, Теор. эксп. хим., 1, 734 (1965).
67. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, И. А. Шкодина, Л. А. Мельник, ЖОХ, 34, 376 (1964).
68. G. Hoijtink, J. van Schooten, Rec. trav. chim., 72, 691, 903 (1953).
69. P. Rieger, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 609 (1963).
70. Л. И. Лагутская, В. А. Дадали, Реакц. способн. орг. соед., 4, 588 (1967).
71. Л. И. Лагутская, В. А. Дадали, Там же, 5, 722 (1968).
72. P. Everitt, D. Hall, E. Turner, J. Chem. Soc., 1956, 2286.
73. R. Berry, P. Brocklehurst, A. Burawoy, Tetrahedron, 10, 109 (1960).
74. E. Spletzer, H. Jaffe, Spectrochim. acta, A23, 1923 (1967).
75. А. Е. Луцкий, В. Д. Безуглый, А. С. Волченко, В. Е. Бондаренко, В. Н. Дмитриева, З. М. Каневская, Теор. эксп. хим., 2, 268 (1966).
76. Б. М. Красовицкий, В. Б. Смелякова, Ю. М. Винецкая, Укр. хим. ж., 33, 295 (1967).
77. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1371.
78. J. Traupham, G. Knesel, J. Org. Chem., 31, 3350 (1966).
79. R. Quелlette, Canad. J. Chem., 43, 707 (1965).
80. Ч. С. Франковский, Н. В. Старцева, Б. И. Ионин, Е. Ш. Элькис, В. А. Заплатина, ЖОрХ, 6, 1898 (1970).
81. R. Taft, E. Price, I. Fox, I. Lewis, K. Andersen, G. Davis, J. Am. Chem. Soc., 85, 709, 3146 (1963).
82. R. Brownlee, S. Dayal, J. Lyle, R. Taft, Там же, 94, 7208 (1972).
83. I. Ager, L. Phillips, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 1975.
84. I. Ager, L. Phillips, T. Tewson, V. Wray, Там же, 1972, 1979.
85. M. Dewar, A. Marchand, J. Am. Chem. Soc., 88, 3318 (1966).
86. S. Dayal, R. Taft, Там же, 95, 5595 (1973).
87. I. Ager, L. Phillips, S. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 1988.

88. J. Emsley, L. Phillips, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, vol. 7, 1971.
89. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, ЖОХ, 30, 1673 (1960).
90. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. ж., 21, 66 (1955).
91. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, ЖОрХ, 3, 718 (1967).
92. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, А. Ф. Попов, Реакц. способн. орг. соедин., 3, в. 4 (10), 17 (1966).
93. Б. А. Порай-Кошиц, А. Б. Томчин, ЖОрХ, 2, 2238 (1966).
94. И. А. Коппель, М. М. Карельсон, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 497 (1973).
95. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 132, 5 (1950).
96. С. В. Богатков, Е. Я. Борисова, Г. Р. Калинина, Т. Д. Соколова, Реакц. способн. орг. соедин., 5, 793 (1968).
97. J. McGowan, J. Appl. Chem., 10, 312 (1960).
98. В. А. Измаильский, В. А. Глушенков, ДАН, 139, 373 (1961).
99. В. А. Глушенков, В. А. Измаильский, Ю. Ш. Мошковский, ДАН, 153, 1363 (1963).
100. Р. С. Цеханский, ЖОХ, 35, 237 (1965).
101. J. Harriman, A. Maki, J. Chem. Phys., 39, 778 (1963).
102. Б. И. Шапиро, В. М. Козакова, Я. К. Сыркин, Ж. структ. хим., 6, 540 (1965).
103. S. Dayal, S. Ehrenson, R. Taft, J. Am. Chem. Soc., 94, 9113 (1972).
104. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, ЖОХ, 29, 924 (1959).
105. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, Там же, 29, 3770 (1959).
106. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, Там же, 30, 2704 (1960).
107. E. Sawicki, F. Ray, J. Org. Chem., 19, 1686 (1954).
108. E. Sawicki, D. Gerber, Там же, 21, 410 (1956).
109. H. Veschambre, A. Kergomard, Bull. soc. chim. France, 1966, 366.
110. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцева, ДАН, 159, 1330 (1964).
111. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцева, ЖОХ, 35, 1280 (1965).
112. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, М., 1964.
113. А. К. Атахождаев, Ф. Х. Тухватуллин, М. И. Рождественский, А. Эгамкулов, Г. Д. Ярмухаметов, Укр. физ. ж., 9, 552 (1964).
114. D. Beveridge, H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 87, 5340 (1965).
115. H. Gusten, M. Salzwedel, Tetrahedron, 23, 173, 187 (1967).
116. R. Gundall, Progress in Reaction Kinetics, vol. 2, Pergamon Press, N. Y.—L., 1964, p. 166.
117. К. Коулсон, в сб. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 66.
118. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 404.
119. В. И. Минкин, Е. А. Медянцева, А. М. Симонов, ДАН, 149, 1347 (1963).
120. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцева, Ю. А. Остроумов, в сб. Азотетины, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1967, стр. 72.
121. В. А. Измаильский, Ю. А. Федоров, Там же, стр. 96.
122. H. Bürgi, J. Dunitz, C. Züst, Acta crystallogr., B 24, 463 (1968).
123. Ч. С. Франковский, Н. В. Меламед, Л. Д. Ковальчук, ЖОрХ, 3, 1839 (1967).
124. Н. В. Старцева, Ч. С. Франковский, Н. Г. Чеботова, Там же, 7, 537 (1971).
125. Н. В. Меламед, О. Б. Шевчук, Ч. С. Франковский, Там же, 6, 1249 (1970).
126. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, С. В. Цукерман, ДАН, 118, 946 (1958).
127. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, А. Д. Гофман, ЖОХ, 27, 758 (1957).
128. Л. М. Литвиненко, С. В. Цукерман, Р. С. Чешко, Б. М. Колесникова, Там же, 27, 1663 (1957).
129. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, Там же, 30, 3682 (1960).
130. Е. В. Титов, Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, Н. А. Измайлов, Укр. хим. ж., 27, 87, 481 (1961).
131. K. Voček, A. Mangini, R. Zahradnik, J. Chem. Soc., 1963, 255.
132. З. Б. Алауне. Тр. АН ЛитССР, Б, 1964, № 3 (38), 91.
133. П. П. Шорыгин, З. Б. Алауне, ЖФХ, 34, 2299 (1960).
134. J. Nys, A. Dormael, Ind. Chim. Belge, 26, 1107 (1961).
135. Ч. С. Франковский, Е. Ш. Элькис, Л. Д. Бородкина, ЖОрХ, 6, 2305 (1970).
136. Ч. С. Франковский, Е. З. Кацнельсон, Там же, 4, 490 (1968).
137. Е. З. Кацнельсон, Ч. С. Франковский, Т. М. Тимофеева, Там же, 6, 1892 (1970).
138. Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, 28, 839 (1958).
139. Е. В. Титов, Н. Г. Корженевская, Р. С. Попова, Л. М. Литвиненко, Укр. хим. ж., 37, 790 (1971).
140. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 681 (1971).
141. Г. Д. Тицкий, И. В. Шпанько, Л. М. Литвиненко, В. М. Шулико, Там же, 8, 39 (1971).
142. В. М. Иванова, Е. Л. Вулах, С. С. Гитис, Н. В. Клевцова, Там же, 8, 673 (1971).
143. Р. С. Попова, Канд. диссерт., ДонГУ, Донецк (1970).

144. В. А. Пальм, Р. В. Визгер, ДАН, 142, 1091 (1964).
145. В. М. Иванова, А. Я. Камчинский, С. С. Гитис, И. М. Сосонкин, Э. Г. Каминская, Л. И. Хабарова, Г. П. Дорошина, С. И. Буга, Реакц. способн. орг. соед., 8, 731 (1971).
146. С. Meyers, B. Cremonini, L. Maioli, J. Am. Chem. Soc., 86, 2944 (1964).
147. D. McDaniel, J. Org. Chem., 26, 4692 (1961).
148. R. Taft, F. Prosser, L. Goodman, D. Davis, J. Chem. Phys., 38, 380 (1963).
149. R. Taft, J. Rakshys, J. Am. Chem. Soc., 87, 4387 (1965).
150. Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Д. Я. Народницкая, Е. С. Козлова, Реакц. способн. орг. соед., 6, 317 (1969).
151. С. Абрахамс, Усп. химии, 27, 107 (1958).
152. R. Le Fevre, A. Sundaram, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 690 (1962).
153. K. Higasi, Там же, 35, 692 (1962).
154. K. Toman, D. Ocenaskova, K. Huml, Acta crystallogr., 22, 32 (1967).
155. A. Hanson, Там же, 6, 32 (1953).
156. K. Higasi, C. Smith, J. Am. Chem. Soc., 82, 4759 (1960).
157. J. Katon, W. Fairheller, E. Lippincott, J. Molec. Spectrosc., 13, 72 (1964).
158. Л. И. Лагутская, В. И. Данилова, Ж. структ. хим., 6, 591 (1965).
159. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Теор. эксп. хим., 3, 253 (1967).
160. Н. А. Сысоева, В. И. Шевченко, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. хим., 9, 312 (1968).
161. R. Gupta, P. Narasimhan, J. Chem. Phys., 48, 2453 (1968).
162. M. Sanesi, M. Lazzarone, Ricerca scient., Parte 2, ser. A, 2, 138, 179 (1962).
163. M. Sanesi, M. Lazzarone, Ricerca scient. (Rendicontia), Parte 2-A, ser. 2, 3, 299 (1963).
164. Л. А. Блюменфельд, В. И. Гольданский, М. И. Подгорецкий, Д. С. Чернавский, Ж. структ. хим., 8, 854 (1967).
165. M. Kabachnik, Tetrahedron, 20, 655 (1964).
166. Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, Э. П. Лурье, М. И. Кабачник, ДАН, 172, 611 (1967).
167. Я. К. Сыркин, Усп. химии, 28, 903 (1959).
168. C. Price, S. Oae, Sulfur Bonding, Ronald Press, N. Y., 1962.
169. L. Goodman, R. Taft, J. Am. Chem. Soc., 87, 4385 (1965).
170. S. Macus, W. Reynolds, S. Miller, J. Org. Chem., 31, 1872 (1966).
171. T. Fueno, O. Kajimoto, K. Izawa, M. Masago, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1418 (1973).
172. O. Kajimoto, M. Kobayashi, T. Fueno, Там же, 46, 1422 (1973).
173. O. Kajimoto, M. Kobayashi, T. Fueno, Там же, 46, 1425 (1973).
174. В. А. Пальм, в сб. Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, т. 2, 1963, стр. 136.
175. В. А. Пальм, А. В. Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., 1, в. 1, 33 (1964).
176. В. А. Дадали, Канд. диссерт., ДонГУ, Донецк (1969).
177. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, А. Ф. Попов, ДАН, 193, 593 (1970).
178. А. Ф. Попов, Р. С. Попова, Л. М. Литвиненко, Н. И. Могила, В. А. Селищев, А. А. Яковец, Реакц. способн. орг. соед., 10, 95 (1973).
179. А. Е. Луцкий, В. Н. Конельская, ЖОХ, 30, 3773 (1960).
180. Р. Л. Авоян, Ю. Т. Стручков, В. Г. Дашевский, Ж. структ. хим., 7, 289 (1966).
181. E. Crison, Acta crystallogr., 2, 410, (1949).
182. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, А. Ф. Попов, Г. Б. Гороховский, ЖОрХ, 7, 800 (1971).
183. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Р. С. Попова, Л. А. Перельман, ДАН, 210, 357 (1973).
184. A. Bryson, N. Davies, E. Sergeant, J. Am. Chem. Soc., 85, 1933 (1963).
185. Л. А. Перельман, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Л. И. Ворошилова, Реакц. способн. орг. соед., 9, 953 (1972).
186. Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, А. С. Савченко, Там же, 5, 90 (1968).
187. В. А. Кетлинский, И. Л. Багал, Б. А. Порай-Кошиц, Там же, 8, 475 (1971).
188. A. Perjessy, M. Vida, P. Hrnčiar, M. Lácsa, Collect. Czech. Chem. Commun., 37, 1319 (1972).
189. А. Ф. Попов, Р. С. Попова, Реакц. способн. орг. соед., 9, 531 (1972).
190. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», М., 1971, стр. 117.
191. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, ЖОХ, 31, 562 (1961).
192. Р. С. Чешко, Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Нгуен Тхи-Тхань, Укр. хим. ж., 39, 184 (1973).

Донецкое отделение физико-органической химии  
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук Украинской ССР,  
Донецкий государственный университет