

УДК 547.622 : 541.127 : 541.6

СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ  
И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИФЕНИЛА

А. П. Зарайский

Критически рассмотрены данные работ по структуре, конформациям и реакционной способности бифенила в растворах. Значимость конформационного фактора для реакционной способности бифенила отвергается.

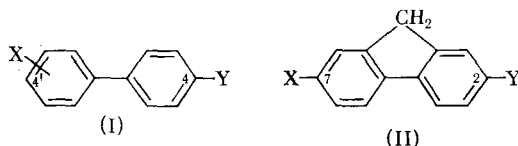
Библиография — 103 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	847
II. Конформационный анализ бифенила	848
III. Структурные факторы и сопряжение в бифениле	849
IV. Строение и реакционная способность бифенила в растворах	851

## I. ВВЕДЕНИЕ

Для бифенила широко изучены реакции электрофильного замещения и вытеснения (*displacement*) уже имеющегося заместителя в положении 4. Как показало обстоятельное исследование Стока и Брауна<sup>1</sup>, в этих реакциях бифенил не подчиняется соотношениям ЛСЭ для серии монозамещенных бензола. Поведение бифенилиленовых систем (I) при передаче электронных влияний заместителей к реакционному центру в положении 4 тоже своеобразно. Их проводимость заметно понижена по сравнению с соответствующими фениленовыми и некоторыми мостиковыми структурами, где ароматические ядра разделены атомом с неподеленной парой электронов<sup>2, 3</sup>.



Причиной большей части этих специфических явлений признавали<sup>1, 2</sup> некопланарность ароматических ядер бифенила в растворе, из-за которой могло заметно нарушиться сопряжение между ними. Существенной считали возможность копланаризации системы в переходном состоянии<sup>1, 2</sup>. Подтверждение этого тезиса видели, в частности, в большей реакционной способности положения 2 плоского флуорена ((II), X=Y=H) с учетом возможного влияния метиленового звена, а также в, казалось бы, хорошем подчинении флуорена соотношениям ЛСЭ в серии монозамещенных бензола<sup>1</sup>. С другой стороны, для бифенила допускали возможность различной степени сопряжения между неатакуемым ядром и реакционным центром в зависимости от меры электрофильности реагента<sup>4-6</sup>. При этом конформационный фактор не считали определяющим<sup>5, 6</sup>, однако доказательств этому, вероятно, было недостаточно<sup>1, 6</sup>.

## II. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ БИФЕНИЛА

Вопросу о пространственном строении бифенила посвящено большое число работ. В кристаллическом состоянии фенильные ядра расположены в одной плоскости<sup>7-15</sup>. Ядра молекулы бифенила, переведенного в парообразное состояние, расположены не в одной плоскости; двугранный угол между плоскостями ядер составляет  $42-45^\circ$ <sup>16-19</sup>. Неплоская конформация изолированной молекулы объяснена теоретически как следствие отталкивания атомов, не связанных силами валентности<sup>20-31</sup>.

Прямые методы рентгено- и электронографии, эффективные при установлении конформации в случаях кристаллического и парообразного состояний бифенила, непригодны для его растворов. Результаты, полученные другими методами, противоречивы, однако причины этого, по существу, не обсуждались. Значительно меньшая степень депланизации или даже отсутствие таковой для молекулы в растворах по сравнению с парообразным состоянием легко объяснимы. Невысокий энергетический барьер вращения ядер бифенила от равновесного до плоского расположения, составляющий по различным оценкам  $0,4-4,0$  ккал/моль<sup>21-23, 26, 27, 29, 31-34</sup>, очевидно, преодолевается при упаковке молекул в кристаллы. Поскольку эффективный объем молекулы с копланарным расположением колец меньше, чем с некопланарным, первому должен способствовать фактор внутреннего давления растворителя<sup>35</sup>. В работе<sup>36</sup> подчеркнута зависимость конформации бифенила, определенной по колебательным спектрам, от характера растворителя. Плоская конформация молекул растворенного вещества преобладает в водородносвязывающем, структурном растворителе, вероятно вследствие упорядоченности частиц окружения или за счет невыясненных специфических эффектов. Таким образом, характер среды может обуславливать неоднозначность результатов конформационного анализа.

В ряде работ, относящихся к колебательным спектрам бифенила в растворах и расплаве, сделан качественный вывод о некоторой степени некопланарности молекул<sup>37-42</sup>. По сдвигам или изменениям интенсивностей колебательных полос при переходе бифенила из кристаллического в расплавленное или растворенное состояние величины угла скручивания молекулы оценена в  $22-45^\circ$ <sup>43-48</sup>. С другой стороны, колебательные спектры бифенила или его дейтероаналогов в растворе или расплаве интерпретированы<sup>32, 49-52</sup> на основе предположения о плоской конформации.

По данным УФ-спектроскопии, бифенил показывает интенсивную ( $\epsilon=17000-19000$ ) полосу сопряжения около  $250$  нм, соответствующую первому  $\pi-\pi^*$ -электронному переходу, этот факт связывали как с плоской конформацией<sup>53-55</sup>, так и со значительно меньшими, чем  $45^\circ$ , углами между фрагментами ( $\leq 20^\circ$ )<sup>56-63</sup>. На основании измерений анизотропии электрической поляризуемости<sup>64</sup> и диамагнитной восприимчивости<sup>65</sup> сделано заключение, что ядра молекул бифенила в растворах расположены в одной плоскости.

Конформация бифенила в растворенном состоянии изучалась на примере бифенила, как и его производных, также методами дипольных моментов<sup>66</sup>, рассеяния света<sup>67-69</sup>, электронного парамагнитного резонанса анион-радикалов<sup>70, 71</sup>, ЯМР-спектроскопии в нематической фазе<sup>72</sup>. Были проведены полумпирические квантовохимические расчеты конформации бифенила на основе реакционной способности при нитровании<sup>73</sup>. В части этих работ величина двугранного угла между плоскостями ядер оценивается как меньшая или равная  $30^\circ$ <sup>66, 68, 69, 71, 72</sup>; в других

работах указывается на близость ядер к копланарному расположению<sup>67, 70, 73</sup>.

Таким образом, теоретические и экспериментальные работы (их около 50) по изучению конформаций бифенила в растворах не дают однозначного решения вопроса. Однако, как отмечалось выше, обычно принято считать бифенилиленовые системы и сам бифенил в растворах некопланарными, подобно последнему в газовой фазе, и определять на основе этого характер их реакционной способности<sup>1, 2</sup>. Как будет показано ниже, такой подход, по крайней мере в отношении бифенила, не является оправданным.

### III. СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ И СОПРЯЖЕНИЕ В БИФЕНИЛЕ

Несмотря на то, что неоднозначность результатов определения конформации бифенила в растворах и может в какой-то мере быть отнесена к самой природе явления (см., например,<sup>36</sup>), в совокупности имеющихся литературных данных можно заметить определенную закономерность, касающуюся методов исследований. На плоскую или близкую к ней конформацию бифенила указывают методы, измеряющие физические параметры, прямая зависимость которых от сопряжения (в данном случае между фенильными фрагментами) несомненна: положение и интенсивность длинноволновой полосы поглощения в УФ-области спектра<sup>59a, 56</sup>, анизотропия электрической поляризуемости молекул (электрооптический эффект Керра<sup>64</sup>) и их диамагнитной восприимчивости (эффект Коттона — Мутона<sup>65</sup>).

В бифениле, представляющем собой слабо сопряженную систему, двух ароматических ядер<sup>41, 74</sup>, сопряжение зависит от угла между их плоскостями и от длины центральной связи. Что касается соотношения между этими двумя факторами, то до последнего времени в теоретических работах длина межъядерной связи принималась постоянной при различных углах поворота или считалось, что с увеличением угла между плоскостями колец уменьшается сопряжение и соответственно удлиняется эта связь<sup>25, 62, 73, 75</sup>. Однако эксперимент свидетельствует об обратном: при депланаризации молекулы бифенила, т. е. при переходе бифенила из кристаллического в парообразное состояние, длина межкольцевой связи уменьшается<sup>12, 13, 17–19</sup> примерно на 0,008—0,018 Å вследствие быстрого уменьшения силы отталкивания между валентно не связанными атомами. В самое последнее время этот факт начали учитывать в квантовохимических расчетах молекулы бифенила<sup>27, 29, 30</sup>, что вполне правомерно, поскольку обычная точность установления длины связей между атомами углерода равна 0,002 Å<sup>76</sup>.

Из сказанного становится понятной еще одна причина противоречивости результатов определения угла скручивания центральной связи бифенила в растворах. Методы, фиксирующие сопряжение фрагментов, не показывают или почти не показывают различия между плоской молекулой (кристаллическое состояние) и молекулой бифенила в растворе, что было бы возможно, если бы, во-первых, сопряжение практически не зависело от типа конформации, или, во-вторых, если бы в тех и других условиях молекула была плоская. Вторую возможность в общем случае надо отвергнуть согласно результатам исследований, проведенных с помощью других методов. Так, тщательный анализ симметрии молекулы на основании ИК- и СКР-спектров в расклаве и растворах бифенила, т. е. метод, не находящийся в связи с сопряжением колец, приводит к группе симметрии  $D_2$ , или к неплоской конформа-

ции<sup>39</sup>; такой же вывод делают авторы ряда других работ, упомянутых выше. Остается, следовательно, первая возможность.

Расчеты показывают, что сопряжение колец в бифениле действительно может не зависеть от величины углов между их плоскостями в том случае, если эти углы невелики (последнее вероятно, и характерно для бифенила в растворе). Найденная различными авторами энергия сопряжения колец составляет 5—7 ккал/моль<sup>74</sup>. Как обычно считают, эта величина равна увеличению энергии центральной связи за счет ее  $\pi$ -компоненты по сравнению с энергией простой связи между тригональными атомами углерода. При развороте колец на угол  $\varphi = 30\text{--}45^\circ$  энергия сопряжения убывает пропорционально  $\cos^2\varphi$ <sup>77</sup>, т. е. на 1,5—3,0 ккал/моль. Однако это было бы справедливо при неизменной длине центральной связи, что в действительности сокращается. Прирост энергии за счет сокращения связи можно оценить, например, используя пропорциональность между порядком и длиной связи с одной стороны, и между порядком и ее энергией — с другой<sup>78a, 79</sup>. Более правильные величины должны получиться при использовании уравнения трактрисы Дьюара и Шмайзинга<sup>80</sup> для зависимости между длиной и энергией подобной связи. Обоим способам подсчета отвечают близкие интервалы значений: 1,8—3,9 и 1,5—3,4 ккал/моль соответственно. Для того чтобы определить увеличение энергии  $\pi$ -компоненты, необходимо ввести поправку на изменение  $\sigma$ -составляющей положительную или отрицательную в зависимости от того, какое значение принять для равновесной длины «простой»  $C_{sp^2}\text{--}C_{sp^2}$  связи — большее или меньшее, чем в бифениле. Однако определенного ответа на вопрос о длине этой связи в настоящее время не имеется: мнения исследователей расходятся, и интервал вероятных значений 1,48—1,53 Å<sup>27, 28, 59b, 78b, 81b</sup>. Все же если, пользуясь гармоническим приближением к кривой Морзе<sup>82a</sup>, рассчитать поправку на изменение  $\sigma$ -составляющей для различных вероятных значений длины  $\sigma$ -связи, то получаются величины, не превышающие 0,3—0,6 ккал/моль; в нашем рассмотрении их можно не учитывать. Близкое к полученным выше величинам упрочнение  $\pi$ -компоненты межкальцевой связи, зависящее от ее сокращения — до 3,0 ккал/моль, можно вывести из зависимости «спектроскопического» резонансного интеграла от расстояния между углеродными атомами<sup>59c</sup>.

Мы, видим, что уменьшение энергии сопряжения за счет разворота колец бифенила может компенсироваться одновременным сокращением длины межкальцевой связи, тем более если учесть, что угол разворота может быть значительно меньше, чем  $30\text{--}45^\circ$ , а существенное сокращение длины связи между ядрами бифенила должно наступать уже при малых углах их разворота вследствие быстрого падения несвязывающих взаимодействий в подобных системах<sup>27, 59d</sup>.

Изменения энергии  $\pi$ -компоненты связи можно приравнять к изменениям  $\pi$ -электронной энергии молекулы<sup>82b</sup>, и если таковые весьма малы или отсутствуют, то для методов, фиксирующих сопряжение, естественно, исчезает различие между плоскими и слегка развернутыми молекулярными системами. Поэтому следует согласиться с утверждением, что «оценка углов скручивания по УФ-спектрам в таких системах очень сомнительна и опасна, поскольку ... расчетные спектры из данных конформационного анализа почти не зависят от угла скручивания»<sup>83</sup>. Обсуждаемое явление, таким образом, можно рассматривать как экспериментально и теоретически обоснованное.

Это утверждение может показаться не вполне верным, ввиду того, что в ряде работ<sup>56-63</sup> по данным УФ-спектров получены небольшие, но значимо отличные от нуля величины угла скручивания центральной связи бифенила в растворах, а именно 18—23°. Однако при сопоставлении положения первой УФ-полосы бифенила в спектрах, относящихся к раствору и кристаллическому состоянию, требуется введение поправки на «красное смещение» в спектре кристаллов. Собственно для бифенила ее значение неизвестно, а произвол в выборе таких поправок<sup>59e</sup> почти допускает сведение к нулю разницы в положении полос. Если небольшое различие (1,5—3 нм или 0,7—1,4 ккал/моль) между энергиями  $\pi$ — $\pi^*$ -переходов обоих состояний и остается после внесения поправки, оно может быть вызвано искажением скелета молекулы бифенила в кристаллическом поле<sup>12-15</sup>, что должно приводить к bathochromному сдвигу полосы сопряжения<sup>59, 84, 85</sup>.

Определение экстинкции полосы  $\pi$ — $\pi^*$ -перехода в кристалле бифенила невыполнимо из-за технических трудностей<sup>57</sup>. При оценке же угла скручивания межкольцевой связи путем сравнения экстинкций этой полосы в растворах бифенила и плоского флуорена все различие между ними приписывалось<sup>56</sup> единственно некопланарности ядер первого. Однако в молекуле флуорена центральная связь короче, чем в бифениле. Это следует как из экспериментальных данных<sup>86</sup>, так и из сопоставления результатов полуэмпирических квантовохимических расчетов с константами  $\sigma_{Ar}^+$  для указанных соединений<sup>87</sup>. Повышение интенсивности полосы во флуорене, кроме того, может быть вызвано специфическим влиянием мостиковой группы<sup>88</sup>. В связи с этим интересно отметить, что бифенил в растворе показывает несколько более интенсивную полосу сопряжения, чем 9,10-дигидрофенантрен ( $\varphi=20^\circ$ , согласно модели)<sup>89</sup>.

Количественный учет названных корректирующих факторов весьма затруднителен или невозможен. Однако без него примеры применения к бифенилу в целях конформационного анализа методов УФ-спектроскопии могут иметь только иллюстративное значение.

Вопрос о роли сопряжения ядер при исследовании колебательных спектров бифенила, вероятно, менее определен, ввиду сложности взаимодействий между электронными и колебательными уровнями. Эта роль варьирует в зависимости от выбора тех или иных полос, и надо думать, правильность отнесений полос не всегда гарантирует надежность конечных выводов, поскольку также неясно, в какой мере кристаллическое состояние молекулы может быть адекватной моделью плоской конформации. Следовательно, трудно отдать предпочтение результатам одной работы перед другой. Наиболее значимыми представляются поэтому лишь качественные заключения о типе конформации, сделанные из анализа симметрии молекулы в растворе.

#### IV. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИФЕНИЛА В РАСТВОРАХ

Сказанное выше заставляет серьезно усомниться в правильности ряда нашедших некоторое распространение положений о том, что:

1) низкая величина трансмиссионного коэффициента  $n$ -бифенилиленовой системы  $\pi' = \rho_{n-C_6H_4-C_6H_5} / \rho_{n-C_6H_5} \approx 0,3$  объясняется ее некопланарностью<sup>2</sup>;

2) неподчинение бифенила соотношениям ЛСЭ в серии монозамещенных бензола объясняется некопланарностью его молекулы<sup>1</sup>;

3) флуорен в соотношениях ЛСЭ ведет себя иначе, чем бифенил (утверждение, вызвавшее в свое время дискуссию)<sup>90, 6, 1</sup>;

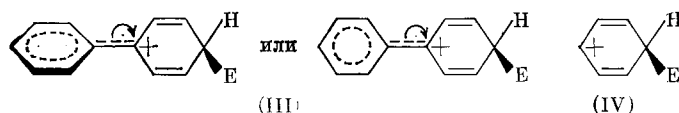
4) реакционная способность флуорена при электрофильном замещении в положении 2, с учетом активирующего влияния мостикового звена, превышает реакционную способность бифенила в положении 4 вследствие некопланарности молекул последнего<sup>1</sup>.

Имея в виду изложенное в предыдущем разделе, рассмотрим подробнее эти положения.

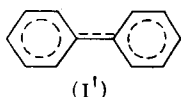
1. Низкая величина трансмиссионного коэффициента  $\pi'$  для бифенилиленовой молекулярной системы (I) не может быть объяснена ее некопланарностью, поскольку для аналогичной флуорениленовой системы (II) величины  $\pi'$  по существу такие же<sup>91, 3</sup>. Мы не нашли в литературе

данных, на которых можно было бы основать иное утверждение, и **вы-**нуждены заключить, что противоположные взгляды<sup>2</sup> вызваны, по всей видимости, недоразумением.

2. Реакционная способность бифенила повышена по сравнению с бензолом вследствие сопряжения колец<sup>92</sup>, благодаря чему подача электронов к реакционному центру облегчается (ионы (III) и (IV), где E — электрофил).

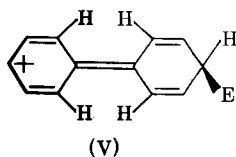


Эффекты сопряжения наиболее важны в высокоселективных реакциях, имеющих большие значения констант  $\rho^+$ ; в таких именно реакциях, согласно современным воззрениям, переходные состояния наиболее близки по структуре к карбокатионным  $\sigma$ -комплексам. Для самой селективной из известных реакций — реакции молекулярного бромирования ( $\rho^+ = -12,1$ ) — положение 4 бифенила реакционноспособнее одного положения бензольного ядра в 2920 раз<sup>1</sup>. Это эквивалентно разнице в свободных энергиях активации, равной  $\Delta\Delta F^\ddagger = (RT \lg 2920) / \lg e \approx 5$  ккал/моль, что отвечает величине энергии сопряжения через центральную связь. Вероятно, совпадение здесь не случайно, и в этом подходе намечается интересный аспект сопоставления кинетических и термодинамических (структурных) факторов реакционной способности. Особенность строения молекулы бифенила (I')



заключающаяся в том, что межкольцевая связь (как и атомы, ее образующие) несет определенную дополнительную плотность  $\pi(p)$ -электронов, находит проявление в соответствующей стабилизации переходного состояния, которая очевидна из сравнения ионов (III) и (IV). При таком подходе нет оснований постулативно включать в координату реакции<sup>1</sup> поворот и сближение колец. Очевидно, конформационный фактор сразу исключается из рассмотрения, если исходное состояние в растворе представлено по преимуществу плоской конформацией. Рассмотрения требует как раз противоположный случай.

Бифенил не подчиняется соотношениям ЛСЭ для монозамещенных бензола, что видно из сопоставления с толуолом на рис. 1. В реакциях умеренной и высокой селективности в случае бифенила линейная зависимость  $\lg f_{4-\text{Ph}}$  от  $\rho^+$  ( $f$  — фактор парциальной скорости) не проходит через начало координат и имеет больший наклон, чем аналогичная зависимость для толуола. В наиболее селективной реакции — молекулярном бромировании — *пара*-положение бифенила даже активнее, чем в толуоле. Объяснение этих явлений с привлечением в качестве модели переходного состояния гипотетического карбониевого иона (V)



представляется мало правдоподобным, как и утверждение, что в таком ионе степень стабилизации увеличивается посредством укорочения межкольцевой связи<sup>1</sup>. Действительно, сравнение иона (V) не только с (III), но и с (IV) указывает на дополнительные энергетические затраты в его строении, необходимые для разрушения второго ароматического секстета  $\pi$ -электронов, преодоления барьера вращения и возросшего отталкивания валентно не связанных атомов, всего около 60 ккал/моль (36+4+20 ккал/моль соответственно; несвязывающее отталкивание оценено по известным потенциальным функциям<sup>28</sup>). Труд-

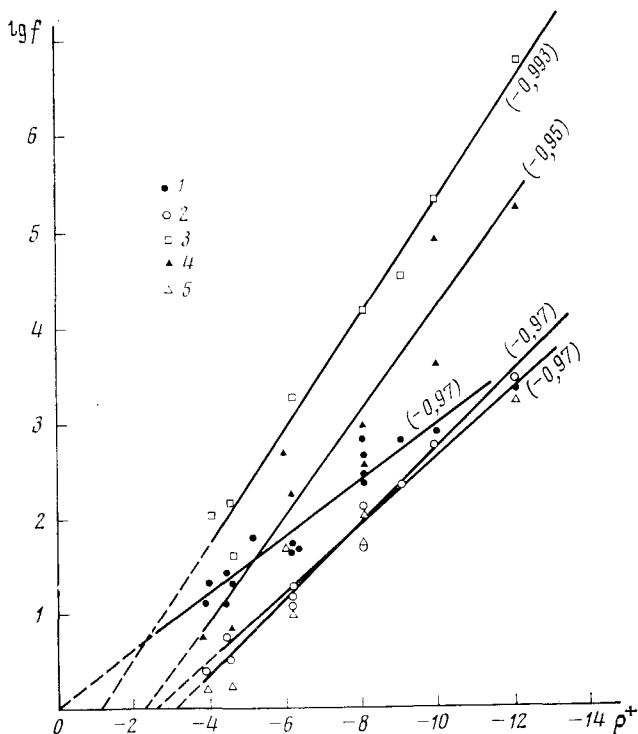


Рис. 1. Зависимости логарифмов факторов парциальных скоростей от величин  $\rho^+$  в реакциях умеренной и высокой селективности<sup>1</sup> (в скобках приведены величины коэффициентов корреляции): 1 — *p*-толил; 2 — 4-бифенилил; 3 — 2-флуоренил; 4 — 1-нафтил; 5 — 2-нафтил

но назвать источник компенсации этих затрат. С другой стороны, очевидно, что структуре (III) отвечает вполне определенный энергетический выигрыш.

Понижение реакционной способности бифенила в сравнении с толуолом для большинства реакций (рис. 1) также нет необходимости объяснять наличием некоторого энергетического барьера, определяющего возможность вращения колец<sup>1</sup>. Используя современные представления о переходном состоянии в электрофильном ароматическом замещении как о продукте совокупного вклада  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексных структур<sup>93, 94</sup>, легко найти этому приемлемое объяснение. Для ионных или сильно полярных реагентов (малые величины  $\rho^+$ ) переходные состояния ближе по структуре к  $\pi$ -комплексам, и важную роль здесь начинают играть отрицательный индукционный эффект фенильного заместителя и положительный индукционный эффект метильной группы.

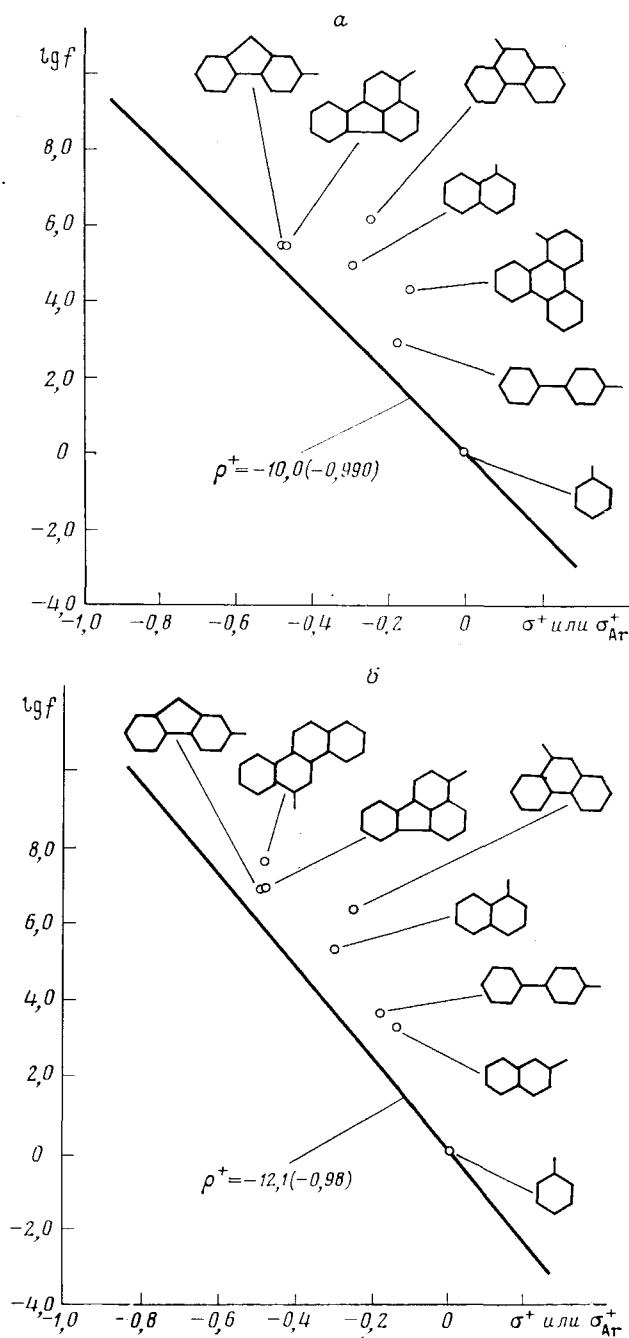
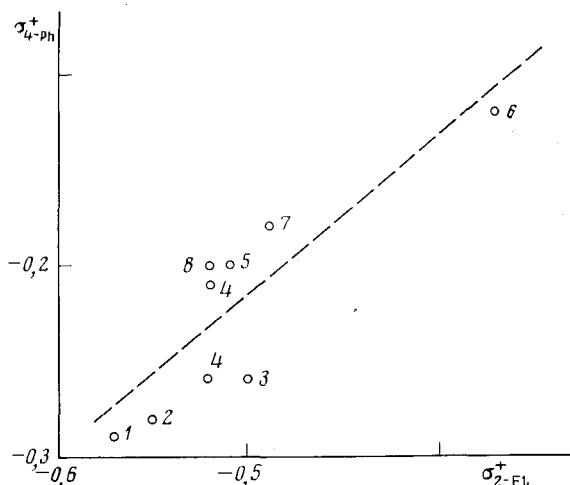


Рис. 2. Соотношения ЛСЭ для монозамещенных бензола (прямая линия) и для полициклических углеводородов (точки): а — молекулярное хлорирование в уксусной кислоте<sup>1, 81б</sup>; б — молекулярное бромирование в уксусной кислоте<sup>1, 96</sup>. Значения величин  $\sigma^+_{Ar}$  взяты из работ<sup>97-99</sup> или вычислены согласно<sup>99</sup> по данным<sup>81в</sup>; в скобках даны коэффициенты корреляции для монозамещенных бензола



Таким образом, рассмотрение реакционной способности бифенила не связано с необходимостью копланаризации его молекулярной системы в переходном состоянии. Здесь нужно отметить существенный факт — равенство энтропий активации для бифенила, флуорена и 9, 10-дигидрофенантрена в одной из наиболее селективных реакций — молекулярном хлорировании<sup>95</sup>. Поскольку бифенил в растворах должен иметь некоторую свободу вращения ядер вокруг центральной связи (исходное состояние), этот факт свидетельствует не в пользу модели (V) для переходного состояния.

Рис. 3. Вариации величин  $\sigma_{4-Ph}^+$  и  $\sigma_{2-Fl}^+$  в реакциях<sup>1</sup> (в скобках приведены константы  $\rho^+$ ): 1 — бромирования (—12,1); 2 — хлорирования (—10,0); 3 — ацетилирования (—9,1); 4 — протодетритиирования (—8,1); 5 — нитрования (—6,2); 6 — протодесилилирования (—4,6); 7 — сольволиза *трет*-кумилхлоридов (—4,5); 8 — меркурирования (—4,0); тангенс угла наклона пунктирной прямой равен 0,83



Характер реакционной способности бифенила наводит на мысль о том, что он лишь формально может быть причислен к серии монозамещенных бензола, а по существу тяготеет к группе полициклических углеводородов (см. рис. 1 и рис. 2). Их отличительные черты — значительные пространственная протяженность и сопряжение  $\pi$ -электронных систем. Это в общем случае создает лучшие условия для делокализации положительного заряда в акте замещения, чем в обычных производных бензола. В высокоселективных реакциях наблюдаемые скорости реакций для таких соединений много выше, чем следует из соотношений ЛСЭ для монозамещенных бензола. Изложенное иллюстрирует рис. 2 для случая реакций молекулярного хлорирования и бромирования. Аналогичное явление наблюдается и для реакции сульфирования серной кислотой в нитробензоле ( $\rho^+ = -10$ )<sup>99</sup>. Очевидно, у бифенила больше сходства в поведении с флуореном, нафталином и другими полициклическими углеводородами, чем с монозамещенными бензола. Характерно, что реакционная способность 1- и 2-положений нафталина по отношению к умеренно селективным агентам в несколько раз ниже, чем *пара*-положения толуола, тогда как в высокоселективных реакциях хлорирования и бромирования нафталин на несколько порядков активнее толуола<sup>1</sup>. Этот факт, пока только качественно, может быть объяснен на основе тех же предположений, что и для бифенила.

3. Один из главных доводов Стока и Брауна<sup>1</sup> против возражения Ньюмена<sup>6</sup> на их вывод о различии в поведении бифенила и флуорена при электрофильном замещении — это большая, на первый взгляд, вариация констант  $\sigma_{4-Ph}^+$  в различных реакциях по сравнению с величинами  $\sigma_{2-Fl}^+$ . Однако, по нашему мнению, говорить здесь можно толь-

ко о вариациях свободных энергий, т. е. об абсолютных, а не об относительных вариациях констант. Рисунок 3 наглядно показывает, что вариации свободной энергии активации в реакциях флуорена в среднем даже превышают соответствующие вариации для бифенила. Вопрос о причинах таких вариаций не является предметом настоящей статьи (см. <sup>99, 100</sup>). Мы оставляем в стороне также вопрос о существовании для полициклических углеводородов единой шкалы констант типа Гамметта — Брауна, применимой ко всем реакциям электрофильного замещения. В связи со специфической природой полициклических ароматических систем они не могут быть помещены в одни рамки с монозамещенными бензола. Это обстоятельство с большой степенью вероятности должно лежать в основе рассмотренного явления.

4. Отсутствует необходимость в привлечении конформационного фактора и при трактовке различий реакционной способности флуорена и бифенила. Во флуорене по сравнению с бифенилом межкольцевая связь короче на 0,011—0,021 Å <sup>86, 12, 13</sup>. Беря среднее значение 0,016 Å, определяем (см. главу III), что оно отвечает дополнительной энергии сопряжения, равной 2,5 ккал/моль или ускорению высоко селективной реакции в  $\approx 70$  раз. Если учесть влияние мостиковой метиленовой группы <sup>1</sup>, то получается хорошее согласие с опытом. Этот результат особенно интересен тем, что квантовохимические методы не давали адекватной опыту интерпретации реакционной способности флуорена и необходимо было обращаться к гипотезе напряженных циклов <sup>101–103</sup>.

Таким образом, характерное поведение бифенила в реакциях электрофильного замещения едва ли правомерно объяснить некопланарностью его молекулы в растворе.

Бифенил является особым случаем субстрата, промежуточного по своей структуре между монозамещенными бензола и полициклическими углеводородами. В отличие от последних связь ароматических фрагментов в его молекуле значительно ослаблена. Центральную связь иногда считают даже существенно ординарной <sup>78a</sup>. Это обстоятельство немаловажно для понимания совокупности данных, известной под названием положительного мостикового эффекта, условия проявления которого недавно рассмотрены в обзоре <sup>3</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. M. Stock, H. C. Brown, in ed. *Advances in Physical Organic Chemistry*, ed. V. Gold, v. 1, Acad. Press, London — N. Y., 1963, p. 35.
2. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, *Корреляционный анализ в органической химии*, Изд. Ростовского ун-та, Ростов, 1966, стр. 65.
3. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, А. Ф. Попов, *Успехи химии*, **44**, 1593 (1975).
4. P. B. D. de la Mare, J. H. Ridd, *Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation*, Butterworths Sci. Publ., London, 1959, p. 158.
5. C. Eaborn, R. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1012.
6. R. C. Neuman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3025 (1962).
7. J. Hengstenberg, H. Mark, *Z. Kristallogr.*, **70**, 283 (1929).
8. J. Dhar, *Indian, J. Phys.*, **7**, 43 (1932).
9. D. H. Saunderson, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **188**, 31 (1946).
10. J. Toissant, *Acta Cryst.*, **1**, 43 (1948).
11. J. Dhar, *Proc. Nat. Inst. Sci. India*, **15**, 11 (1949); *C. A.*, **43**, 4655 (1949).
12. G. B. Robertson, *Nature*, **191**, 593 (1961).
13. J. Trotter, *Acta Cryst.*, **14**, 1135 (1961).
14. A. Hargreaves, R. S. Hosan, J. Trotter, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 122.
15. A. Hargreaves, S. Hasan-Rizvi, *Acta Cryst.*, **15**, 365 (1962).
16. J. L. Karle, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1974 (1944).
17. O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 926 (1950).
18. A. Almendingen, O. Bastiansen, *Kgl. Norske Vidensk. Selskabs Skrifter*, **4**, 1 (1958).
19. O. Bastiansen, M. Traetteberg, *Tetrahedron*, **17**, 147 (1962).

20. С. Самойлов, М. Дяткина, Ж. физ. химии, 22, 1294 (1948).
21. K. E. Howlett, J. Chem. Soc., 1960, 1055.
22. F. J. Adrian, J. Chem. Phys., 28, 608 (1958).
23. J. Fischer-Hjalmars, Tetrahedron, 17, 235 (1962).
24. T. H. Goodwin, D. A. Morton-Blake, Theor. Chim. Acta, 1, 458 (1963).
25. A. Golebiewski, A. Parczewski, Там же, 7, 171 (1967).
26. В. Г. Дашевский, А. Н. Кутайгородский, Теор. эксперим. химия, 3, 43 (1967).
27. G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Mol. Phys., 15, 339 (1968).
28. M. J. S. Dewar, A. J. Harget, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 315, 443 (1970).
29. A. Golebiewski, A. Parczewski, Z. Naturforsch., 25a, 1710 (1970).
30. A. Gamba, G. F. Tantardini, M. Simonetta, Spectrochim. Acta, Pt. A, 28, 1877 (1972).
31. A. Tapiri, S. Takagi, M. Hatano, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1067 (1973).
32. J. E. Katon, E. R. Lippincott, Spectrochim. Acta, 15, 627 (1959).
33. J. Kurland, W. B. Wise, J. Am. Chem. Soc., 86, 1877 (1964).
34. R. E. Mayo, J. H. Goldstein, Mol. Phys., 10, 301 (1966).
35. R. J. Ouellette, S. H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 93, 466 (1971).
36. I. J. Wilk, J. Mol. Struct., 2, 420 (1968).
37. J. Dale, Acta Chem. Scand., 11, 640 (1957).
38. D. Steele, E. R. Lippincott, J. Mol. Spectrosc., 6, 238 (1961).
39. B. Pasquier, J. M. Lebas, J. chim. phys., 64, 765 (1967).
40. G. Zerbi, S. Sandroni, Spectrochim. Acta, Pt. A, 24, 483 (1968).
41. G. Zerbi, S. Sandroni, Там же, Pt. A, 24, 511 [1968].
42. А. В. Бобров, Б. Жумажанова, В. П. Гунта, Ж. прикл. спектр., 18, 327 (1973).
43. А. В. Бобров, Х. Е. Стерин, Оптика и спектроскоп., 15, 130 (1963).
44. А. В. Бобров, В. П. Гунта, Там же, 23, 634, (1967).
45. R. M. Barrett, D. Steele, J. Mol. Struct., 11, 105 (1972).
46. E. D. Schmid, B. Brosa, J. Chem. Phys., 56, 6267 (1972).
47. A. Sournia, G. Fleury, V. Tabacik, B. Tinland, S. Suzuki, Compt. rend., B, 276, 361 (1973).
48. V. J. Eaton, D. Steele, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 1601 (1973).
49. D. A. Aziz, Indian. J. Phys., 13, 247 (1939).
50. М. А. Ковнер, Оптика и спектроск., 1, 742 (1956).
51. Г. В. Перегудов, Там же, 9, 295 (1960).
52. S. Sandroni, F. Geiss, Spectrochim. Acta, 22, 235 (1966).
53. C. Weigand, E. Merkel, Ann., 557, 242 (1947).
54. E. Merkel, C. Weigand, Naturwiss., 34, 122 (1947).
55. E. Merkel, C. Weigand, Z. Naturforsch., 3b, 93 (1948).
56. E. A. Braude, W. F. Forbes, J. Chem. Soc., 1955, 3776.
57. J. Dale, Acta Chem. Scand., 11, 650 (1957).
58. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1340 (1959).
59. H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Acad. Press, New York — London, 1967: a) chapter 12; b) p. 181; c) p. 241; d) p. 261; e) pp. 117, 268; f) p. 385.
60. R. Grinter, Mol. Phys., 11, 7 (1966).
61. B. Tinland, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 25, 111 (1968).
62. B. Tinland, Theor. Chim. Acta, 11, 452 (1968).
63. B. Tinland, J. Mol. Struct., 3, 513 (1969).
64. J. Y. H. Chau, C. G. Le Fevre, R. J. W. Le Fevre, J. Chem. Soc., 1959, 2666.
65. C. L. Cheng, D. S. N. Murthy, G. L. D. Ritchie, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 68, 1679 (1972).
66. A. C. Littlejohn, J. W. Smith, J. Chem. Soc., 1953, 2456.
67. A. Rousset, A. Pacault, Compt. rend., 238, 1705 (1954).
68. И. А. Богданов, М. Ф. Вукс, Вестник ЛГУ, 1965, № 16, стр. 46.
69. Unanue, P. Bothorel, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 1640.
70. A. D. McLachlan, Mol. Phys., 3, 233 (1960).
71. K. Möbius, Z. Naturforsch., 20a, 1117 (1965).
72. A. d'Annibale, L. Lunazzi, A. C. Boicelli, D. Macciantelli, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 396.
73. В. В. Зверев, Г. П. Шарнин, И. Д. Морозова, Ж. орг. химии, 4, 1236 (1968).
74. Л. И. Егорова, Л. А. Боровинский, Теор. эксперим. химия, 9, 741 (1973).
75. B. Tinland, Theor. Chim. Acta, 11, 385 (1968).
76. D. H. Whiffen, Chem. Brit., 7, 57 (1971).
77. Дж. Бранд, Г. Эглинтон, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», 1967, стр. 216.
78. М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1972: а) стр. 216; б) стр. 221; в) стр. 270.
79. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967, стр. 32.
80. M. J. S. Dewar, C. de Llano, J. Am. Chem. Soc., 91, 789 (1969).

81. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. «Мир», М., 1965: а) стр. 156; б) стр. 304; в) стр. 350.
82. М. В. Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, «Химия», М., 1969; а) стр. 69; б) стр. 101.
83. A. Camba, E. Rusconi, M. Simonetta, Tetrahedron, 26, 871 (1970).
84. H. H. Jaffe, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons, N. Y.—London, 1962, p. 449.
85. Л. Ингрехем, в сб. Пространственные эффекты в органической химии, ред. М. С. Ньюмен, ИЛ, М., 1960, стр. 504.
86. D. M. Burns, J. Iball, Nature, 173, 635 (1954).
87. В. В. Зверев, Ж. структ. химии, 12, 197 (1971).
88. G. Hohlneicher, F. Dörr, N. Mika, S. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 1144 (1968).
89. G. H. Beaven, D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. E. Turner, J. Chem. Soc., 1952, 854.
90. L. M. Stock, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 84, 1242 (1962).
91. R. Baker, R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, J. Chem. Soc., 1964, 627.
92. В. В. Зверев, Г. П. Шарнин, И. Д. Морозова, Реакц. способн. орг. соед., 5, 235 (1968).
93. H. C. Brown, R. A. Wirkkala, J. Am. Chem. Soc., 88, 1453 (1966).
94. G. A. Olah, M. Tashiro, S. Kobayashi, Там же, 92, 6369 (1970).
95. P. B. D. de la Mare, J. S. Lomas, J. Chem. Soc., 1965, 5739.
96. L. Altschuler, E. Berliner, J. Am. Chem. Soc., 88, 5837 (1966).
97. H. C. Brown, T. Inukai, Там же, 83, 4825 (1961).
98. L. Verbit, E. Berliner, Там же, 86, 3307 (1964).
99. О. И. Качурин, Докт. дис., ОГУ, Одесса, 1975.
100. А. П. Зарайский, Канд. дис., ДонГУ, Донецк, 1973.
101. A. Streitwieser, P. C. Mowery, R. G. Jesaitis, A. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 92, 6529 (1970).
102. В. И. Данилова, О. К. Базыль, Изв. ВУЗов, Физика, 1968, № 5, 124.
103. R. Taylor, J. Chem. Soc., B, 1968, 1559.

Институт физико-органической химии и углехимии  
АН УССР, Донецк