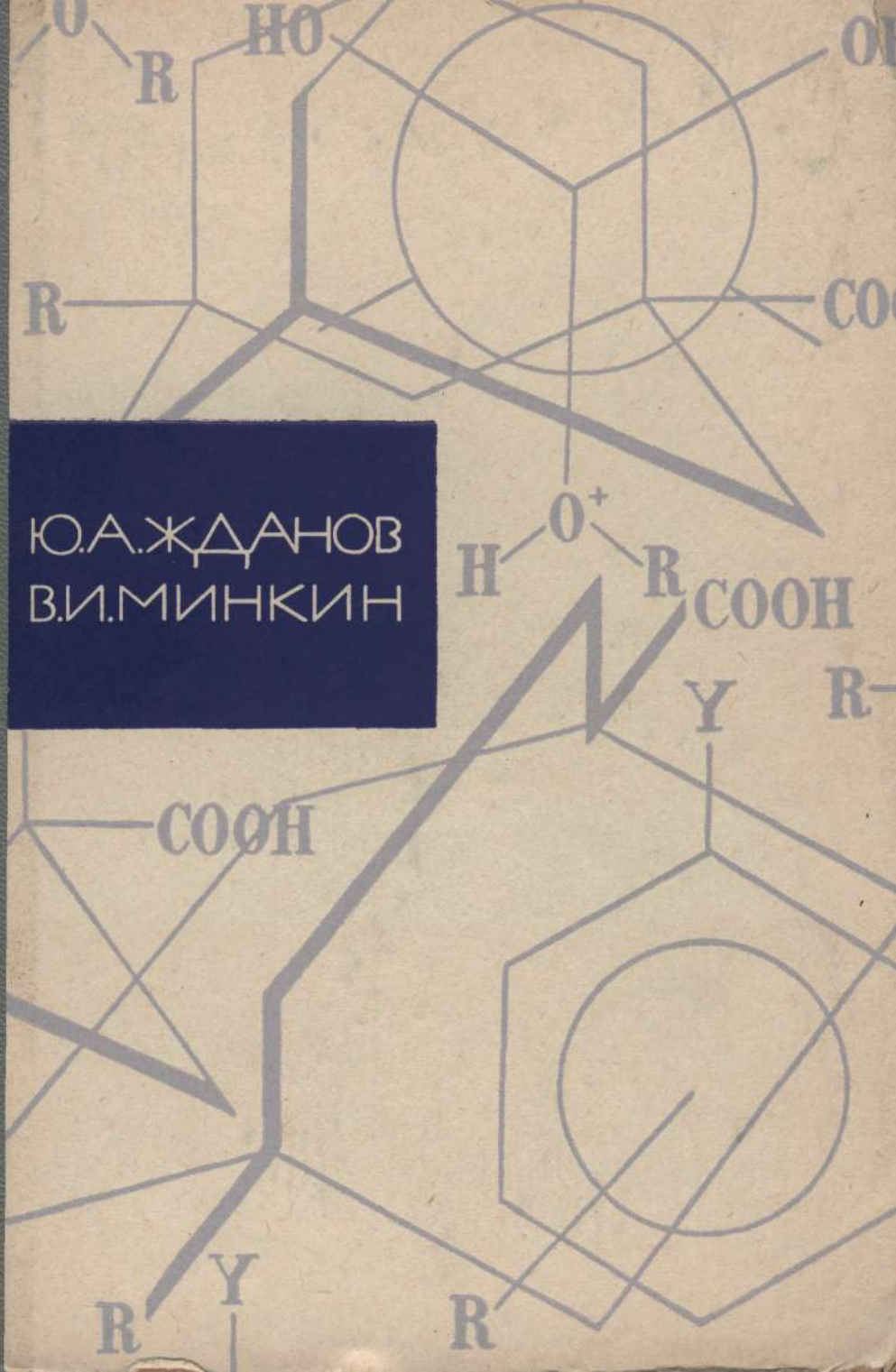


Ю.А.ЖДАНОВ  
В.И.МИНКИН



Ю. А. ЖДАНОВ, В. И. МИНКИН

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ  
АНАЛИЗ  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО РОСТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1966

Одним из важнейших достижений современной физической органической химии является построение и теоретическое обоснование корреляционных соотношений типа строение — реакционная способность, обещающих стать той платформой, на базе которой возможно перейти от качественного описания реакционной способности органических соединений к количественному рассмотрению. Настоящая книга написана для химиков-органиков и физико-химиков, желающих ближе познакомиться с основными принципами и приложениями корреляционных соотношений — корреляционным анализом

На многочисленных примерах авторы стремились показать, насколько существенными могут быть выводы корреляционного анализа для выяснения особенностей механизма различных реакций, строения реагирующих соединений и переходных состояний реакции. Отдельные разделы посвящены изложению количественной теории электронных эффектов заместителей, основанной на методах корреляционного анализа; применению корреляционных уравнений к описанию реакционной способности многоядерных, гетероциклических, элементоорганических и координационных соединений, корреляционным соотношениям в биохимии и др.

В последнем разделе рассмотрены корреляции физических характеристик органических соединений. По просьбе авторов глава о корреляции спектров ЯМР в этом разделе написана канд. физ.-мат. наук В. Ф. Быстровым.

Книга не содержит исчерпывающего обзора, однако авторы старались отразить в той или иной степени все наиболее принципиальные работы в области корреляционного анализа в органической химии. Литература просмотрена вплоть до 1965 г.

В книге собран обширный справочный материал, представленный в таблицах и на рисунках.

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Таблица обозначений . . . . .	9
Введение . . . . .	11

### Раздел I. УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА

Глава 1. Основные понятия . . . . .	14
История вопроса . . . . .	14
Вычисление константы $\rho$ и корреляционных параметров . . . . .	18
Понятие о реакционной серии. Пределы приложимости уравнения Гаммета . . . . .	20
Физический смысл и условия выполнения уравнения Гаммета и родственных соотношений. Принцип линейности свободных энергий (ЛЭСЭ) . . . . .	22
Примеры практического применения уравнения Гаммета . . . . .	26
Глава 2. Реакционная константа $\rho$ . . . . .	27
Константа $\rho$ и механизм реакции . . . . .	28
А. Знак константы реакции (28). Б. Абсолютная величина реакционной константы (36). В. Константа $\rho$ и изменение реакционного механизма в пределах реакционной серии (45)	
Передача электронных эффектов заместителей на реакционный центр . . . . .	56
А. Структура мостиковых групп и константа $\rho$ . Трансмиссионные факторы $\pi'$ (56) Б. Количественная оценка $\pi'$ и $\rho$ по структуре мостиковой группы (66)	
Константа $\rho$ и условия протекания реакции . . . . .	69
А. Зависимость $\rho$ от температуры. ИзокINETическое соотношение (69) Б. Константа $\rho$ и влияние растворителя (76)	
Значения констант $\rho$ и применимость уравнения Гаммета для корреляции сложных реакций . . . . .	77

Глава 3 Константы заместителей $\sigma$ . . . . .	82
Определения . . . . .	82
Факторы, определяющие величину $\sigma$ -константы . . . . .	90
А. Константа $\sigma$ как мера влияния заместителя на распределение электронной плотности в реакционном центре (90).	
Б. Зависимость $\sigma$ от растворителя (92) В. Зависимость величины $\sigma$ от типа реакционного центра (94)	

## Раздел II. РАЗВИТИЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА

Глава 1. Множественность значений $\sigma$ -констант заместителей . . . . .	106
Нуклеофильные константы заместителей $\sigma^-$ . . . . .	106
Электрофильные константы заместителей $\sigma^+$ . Уравнение Брауна . . . . .	110
Уравнение Юкава—Суно. Константы $\Delta\sigma_c^+$ . . . . .	119
Использование нуклеофильных и электрофильных констант заместителей в целях изучения механизма реакций и строения реагирующих соединений . . . . .	123
Глава 2. Количественная обработка реакций электрофильного замещения в ароматическом ядре . . . . .	128
Константы селективности и их связь с принципом ЛСЭ . . . . .	128
Энтропия информации как мера специфичности в реакциях ароматического замещения . . . . .	140

## Раздел III. СООТНОШЕНИЯ ЛСЭ КАК ОСНОВА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 1. Основные понятия . . . . .	153
Принцип аддитивности и независимости влияния отдельных структурных факторов на реакционную способность . . . . .	158
Классификация механизмов передачи электронных эффектов заместителей на реакционный центр . . . . .	169
А. Индукционный механизм передачи электронных влияний (159). Б. Передача электронных эффектов по механизму сопряжения (161)	
Глава 2. Разделение влияний различных электронных факторов на реакционную способность. Полярное сопряжение . . . . .	163
Отделение эффекта прямого полярного сопряжения . . . . .	165
А. Нормальные константы заместителей Венстера (165).	
Б. Константы заместителей Тафта, свободные от прямого полярного сопряжения (169). В. $\sigma^p$ -константы Пальма (170)	

Реакционные серии, коррелируемые $\sigma^+$ - и $\sigma^H$ -константами. Сравнение $\sigma^+$ - и $\sigma^0$ -констант	172
Количественная характеристика эффекта прямого полярного сопряжения	175
<b>Глава 3. Разделение и количественные оценки индукционного эффекта и эффектов сопряжения</b>	179
Количественная характеристика $\sigma$ -индукционного эффекта и эффекта поля. Определение индукционных констант заместителей	179
<p>А. Метод модельных соединений (180). Б. Определение индукционных констант заместителей по реакционной способности алифатических соединений (184). В. Вычисление индукционных констант заместителей по данным о реакционной способности ароматических соединений (187). Г. Определение индукционных констант заместителей с помощью исследования спектров ЯМР (190). Д. Определение индукционных констант заместителей по константам ионизации <math>\alpha</math>-замещенных <math>\nu</math>-толуиловых кислот (190)</p>	
Сравнение способов определения констант $\sigma_f$	190
Значение корреляций с помощью индукционных констант заместителей для анализа механизма реакционных превращений и строения реагирующих соединений	191
Расчетные $\sigma$ -констант заместителей на составляющие	199
Использование $\sigma_c$ - и $\sigma_c'$ -констант при исследовании механизмов реакций и строения реагирующих соединений	203
Количественное разделение индукционного эффекта и эффектов сопряжения по Тафту и Льюису	204
О соотношении между $\sigma_f$ и $\sigma_c$ константами	206
О природе индукционного эффекта и относительной роли $I_p$ - и F-эффектов в определении индукционных констант заместителей	208
Разделение индукционного эффекта и эффекта сопряжения по Дьюару и Грисдейлу (F, M-метод)	212

**Раздел IV. ПРИМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ ЛСЭ  
К НЕНАСЫЩЕННЫМ, МНОГОЯДЕРНЫМ,  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМ  
СИСТЕМАМ И К НЕКОТОРЫМ ОСОБЫМ СЛУЧАЯМ**

<b>Глава 1. Развитие уравнения Гаммета применительно к некоторым специальным случаям</b>	227
Множественное замещение в бензольном ядре	227
Соединения с несколькими замещенными бензольными ядрами	230
Соединения с реакционным центром, занимающим в бензольном ядре два положения	231
Соединения с двумя реакционными центрами	232

**Глава 2. Приложение ЛСЭ к ненасыщенным, многоядерным, гетероциклическим и элементарноорганическим системам . . . . . 234**

Олефины и ацетилены . . . . .	234
Нафталины . . . . .	236
Многоядерные ароматические соединения . . . . .	240
Небензойдные системы . . . . .	252

А. Азулены, катион тропиля (252). Б. Ферроцен (252)  
В. Сидноны (256)

Пятичленные гетероциклы . . . . .	256
Конденсированные системы с пятичленными гетероциклическими ядрами . . . . .	261
Пиридины, хинолины . . . . .	263
Электронная проводимость непредельных, ароматических и гетероциклических систем . . . . .	269
Фосфорорганические соединения . . . . .	270
Другие элементарноорганические соединения . . . . .	275
Комплексные соединения металлов с органическими лигандами . . . . .	277

**Глава 3. Радикальные реакции и реакции полимеризации . . . . . 280**

Корреляция свободнорадикальных реакций . . . . .	280
А. Реакции замещения (281). Б. Радикальное присоединение (288). В. Гомолитический разрыв связей (289)	
Реакции сополимеризации . . . . .	290

**Раздел V. СООТНОШЕНИЯ ЛСЭ В АЛИЦИКЛИЧЕСКОМ И АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДАХ. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ**

**Глава 1. Алициклические системы . . . . . 300**

Бицикло [2.2.2] октаповая система . . . . .	300
Циклогексановая система . . . . .	302
1,3-адамантановая система . . . . .	304
Циклогексеновая система . . . . .	305
Циклопропановая система . . . . .	305

**Глава 2. Соотношения ЛСЭ в алифатическом ряду. Уравнение Тафта**

Алифатические индукционные константы заместителей . . . . .	307
Связь между строением заместителя и его $\sigma^*$ -константой . . . . .	317
Уравнение Тафта . . . . .	319
Применение уравнения Тафта при исследовании механизмов реакции . . . . .	321
Критический анализ метода определения индукционных констант заместителей . . . . .	323

**Глава 3. Пространственные эффекты заместителей . . . . . 325**

Стерические константы заместителей  $E_s$  . . . . . 325

Стерические константы и строение заместителя . . . . . 329

Стерические константы, свободные от эффектов гиперконъюгации 330

А. Принципы метода отделения гиперконъюгационной составляющей (330). Б. Влияние эффектов гиперконъюгации на скорости реакций (332). В. Стерические константы, свободные от гиперконъюгации с  $\alpha$ -водородными атомами (337). Г. Чистые стерические константы Пальма (339)

**Глава 4. Электронные и стерические параметры  $\rho$ -заместителей . 343**

Общие положения . . . . . 343

Методы определения  $\sigma_0$ -констант . . . . . 345

Стерические константы  $\rho$ -заместителей . . . . . 351

**Глава 5. Количественный учет специфических электронных и пространственных эффектов . . . . . 353**

Сопряжение между  $\pi$ -связями . . . . . 353

*Дипольные (лондоновские) силы взаимодействия между заместителем и реакционным центром . . . . . 354*

Другие эффекты . . . . . 357

**Раздел VI. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ В БИОХИМИИ 361**

**Раздел VII. КОРРЕЛЯЦИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**Глава 1. Корреляция химических сдвигов ядерного магнитного резонанса с  $\sigma$ -константами Гаммета—Тафта . . . . . 375**

Магнитный резонанс на ядрах  $F^{19}$  . . . . . 379

А. Основные соотношения (379). Б. Теоретическое обоснование корреляции между химическим сдвигом  $F^{19}$  и  $\sigma$ -константами заместителей (383). В. Роль среды (392). Г. Некоторые частные корреляции между  $\delta^F$ - и  $\sigma$ -константами (403)

Протонный магнитный резонанс . . . . . 409

А. Химические сдвиги ароматических протонов (410). Б. Химические сдвиги протонов боковой цепи замещенных бензолов (416) В. Химические сдвиги протонов неароматических соединений (418)

Магнитный резонанс на ядрах  $C^{13}$  . . . . . 423



Глава 2. Корреляция колебательных спектров органических молекул $\sigma$ -константами . . . . .	426
Корреляция частот колебательных полос . . . . .	426
Корреляция интенсивностей колебательных полос . . . . .	435
Глава 3. Корреляция электронных спектров поглощения . . . . .	438
Монозамещенные бензола . . . . .	438
Дизамещенные бензола . . . . .	443
Гетероциклические соединения . . . . .	445
Неароматические соединения . . . . .	446
Использование корреляций в электронных спектрах для установления строения молекул и природы электронных переходов . . . . .	446
Приложение корреляционных соотношений к возбужденным состояниям молекул . . . . .	451
Глава 4. Корреляция дипольных моментов . . . . .	455
Глава 5. Корреляции других физических свойств органических молекул . . . . .	462