

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НУКЛЕОФИЛЬНУЮ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

*Дж. О. Эдвардс и Р. Дж. Пирсон **

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	248
II. Общая нуклеофильная реакционная способность	249
III. Влияние субстрата на порядок нуклеофильности	254
IV. Обсуждение результатов	259

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в литературе имеется большое количество данных о скоростях главным образом бимолекулярных реакций замещения:



Здесь N — нуклеофильный реагент (или лиганд в неорганической химии) и SX — субстрат, содержащий способную замещаться группу X и электрофильный атом. С S, конечно, могут быть связаны и другие группы. Нуклеофильная реакционная способность нуклеофила N измеряется скоростью реакции (1) для данного субстрата¹. Часто мерой реакционной способности служат соответствующие скорости по отношению к стандартным нуклеофилам, например, к воде. Хорошо известно, что субстрат SX определяет не только величины скоростей, но и порядок в ряду нуклеофилов. Имеются сведения о случаях, где S-атом углерода, тетраэдрический или тригональный, фосфор, кислород, бор, азот или сера, а также атом или ион металла в комплексе. При наличии большого количества фактических данных в этой области нам казалось желательным обсудить, насколько возможно более основательно, следующие вопросы: какие факторы обуславливают высокую нуклеофильность реагентов N вообще, и какие специфические факторы в SX будут склонны оказывать влияние на реакционную способность внутри различных классов нуклеофилов.

Для того чтобы до некоторой степени ограничить проблему, мы умышленно опускаем при обсуждении некоторые факторы. Мы исключаем эффекты сольватации, так как известно, что в различных растворителях различается и порядок реакционной способности²⁻⁵. Мы опускаем также стерические факторы, например, напряжения в переходном состоянии реакции (1), равно как и влияние водородной связи или циклических структур в переходных состояниях. Это означает, что мы не рассматриваем энтропии активации, а делаем упор на электронные факторы, которые определяют энергии основных состояний N и SX и активного комплекса N—S—X.

* Перев. с англ. И. А. Ильичевой под ред. А. П. Сергеева, J. Am. Chem. Soc., 84, 16-24 (1962).

II. ОБЩАЯ НУКЛЕОФИЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Для того чтобы установить нормальную шкалу реакционной способности, можно воспользоваться несколькими путями. Например, можно пользоваться стандартным субстратом, как в работе Суэйна и Скотта¹. Можно также попытаться сопоставить величины скоростей с независимыми свойствами нуклеофила, как, например, в уравнении Эдвардса⁶, в котором реакционная способность N сопоставляется с его способностью к окислению (нормальный потенциал) и склонностью присоединять протон (основность). Ранее⁷ была дана связь нуклеофильности с основностью и поляризуемостью в виде:

$$\log (k/k_0) = \alpha P + \beta H \quad (2)$$

здесь (k/k_0) — отношение констант скоростей реакций данного нуклеофила и воды, P есть $\log (R_N/R_{H_2O})$, где R — значение молекулярной рефракции* и H — функция основности ($H = pK_a + 1,74$).

Коэффициенты α и β определяют экспериментальным путем для каждого субстрата; при соответствующем выборе их значений уравнение может оказаться пригодным для большого количества данных по скоростям реакций. Недавно было показано⁸, что некоторые классы нуклеофилов, по-видимому, реагируют при скоростях, неизменно более высоких, чем рассчитанные по уравнению (2). Эти нуклеофилы можно представить формулой YN , где N — нуклеофильный атом, а Y — электроотрицательный атом, который содержит одну пару неподеленных электронов или более. Примерами могут служить NH_2OH , ClO^- и $R_2C=NO^-$.

Для фундаментального обсуждения нуклеофильной реакционной способности важны три свойства: основность, поляризуемость и наличие неподеленной пары у соседнего атома. Каждое из этих свойств мы рассмотрим теперь детально, также как и механизм их участия в стабильности переходного состояния в реакции замещения.

1. *Основность.* Связь основности с нуклеофильным характером заключается в том, что реакции замещения являются кислотно-основными реакциями в расширенном смысле.

Реакция (1), где S — протон, служит примером наиболее общего класса и, следовательно, N всегда является основанием. Основность измеряют в соответствии со значениями констант равновесия для реакции типа (3) или (4). В идеальном случае желательно было бы воспользоваться величинами сродства к протону в газовой фазе (g) для того, чтобы избежать осложнений, обусловленных сольватацией⁹.



Ввиду отсутствия большинства значений сродства к протону обычно пользуются константой основности в воде (j)



Большое количество таких констант и точность их определения делают их ценными для сопоставления скоростей. Константы скорости таких реакций, как (3) и (4), для отдельных случаев известны, но они не более надежны, чем константы равновесия.

* В этом уравнении есть некоторое несоответствие, так как теория предсказывает для него форму $P = R_N - R_{H_2O}$. Логарифм оказывается более пригодным чисто эмпирически, вероятно, потому, что лишь часть общей рефракции связана с нуклеофильным центром.

В случае сродства к протону N, разумеется, взаимодействует с положительным центром. В реакциях замещения N взаимодействует с S в большинстве случаев непосредственно. В основном состоянии SX может оказаться, что S имеет отрицательный заряд. Однако в переходном состоянии для реакции (1) можно допустить, что у S возникает положительный заряд некоторой величины, так как уходящий X должен всегда уносить отрицательный заряд от S. Мы теперь попытаемся установить связь между зарядом S в переходном состоянии, сродством N к протону и скоростью реакции замещения.

Во-первых, необходимо более подробно исследовать процесс связывания протона основанием. Рассмотрим основное состояние N — основания. Определенное размещение ядер и электронов характеризуется волновой функцией ψ_0 , квадрат которой представляет пространственную плотность электронного облака. Теперь в эту систему вводится протон. Он находит в молекуле положение, которое несет самый большой отрицательный потенциал. Этот отрицательный потенциал будет частично результатом первоначального распределения общего заряда и частично результатом перераспределения, вызванного введением протона. Следует, однако, заметить, что для электроотрицательных атомов, нуклеофильность которых мы обсуждаем, деформация облака первоначального заряда, вызываемая входящим протоном, невелика. Например, ряд расчетов величин сродства к протону простых молекул и ионов был сделан недавно квантово-механическим путем^{10, 12}. Неожиданно хорошие результаты удалось получить введением протона в облако заряда основания, без какого-либо изменения электронно-волновой функции^{13, 14}. Лучшие результаты можно получить, если волновую функцию ψ_0 модифицировать для случая смещения электронного облака в направлении к протону. Возможны два пути, учитывающих эти искажения электронного облака. Первый путь заключается в наложении на ψ_0 волновой функции ψ_N , которая центрируется на протоне. Это обычная линейная комбинация метода атомных орбит в приложении к полярным ковалентным связям. Другой метод состоит в добавлении к ψ_0 одного или больше членов, которые представляют собой поправки к волновой функции, центрированной на нуклеофильном атоме N, но искаженной в направлении протона. Например, в HF используются только волновые функции, центрированные у фтора. Возможность успешного применения и этого метода обусловлена тем, что окончательная волновая функция для HF не слишком отличается от функции для F^- *.

Из вышеупомянутого можно заключать, что основность определяется главным образом начальным распределением заряда и лишь в меньшей степени перераспределением заряда, вызываемым протоном. Высокий отрицательный потенциал может быть вызван значительным суммарным отрицательным зарядом N вообще и электроотрицательным атомом, который концентрирует большую часть заряда вблизи себя, и (или) благоприятным размещением прочих ядер и электронов. Это последнее обстоятельство заключается в присутствии повышающих основность или снижающих кислотность диполей в молекуле N.

В качестве простого примера некоторых из упомянутых положений напомним, что фторид-ион является значительно более основным в водном растворе, чем иодид-ион. В газовой фазе основность фторид-иона

* Существуют основания, в которых электронное распределение заметно изменяется при присоединении протона. Псевдокислоты, например нитрометан, по-видимому, образуют подобные анионы.

больше на 50 ккал/моль (различие в сродстве к протону). Общий заряд такой же, но в случае F концентрируется вблизи ядра, а в случае J распределен в значительном объеме. Благодаря этому плотному заряженному облаку вблизи ядра фтора возникает высокий отрицательный потенциал. Размытое облако заряда иода обуславливает меньший отрицательный потенциал. Перераспределение заряда, вызываемое протоном, более значительно для менее электроотрицательного, более поляризуемого иодид-иона. Однако выигрыш энергии при перераспределении недостаточен для компенсации низкого уровня энергии, обусловленной первоначальным диффузным распределением заряда.

Влияние благоприятного распределения ядер доказывается тем, что основности ионов F^- , OH^- , NH_2^- и CH_3^- заметно возрастают в указанном порядке.

На основании таких представлений о природе основности можно дать ответ на вопрос о связи между зарядом атома S субстрата, основностью N и скоростью реакции. Высокий положительный заряд на S в переходном состоянии вызывает сильное взаимодействие с высоким отрицательным потенциалом имеющего основной характер реагента N. Это должно снижать энергию активированного комплекса и вызывать высокую скорость реакции. Следовательно, влияние основности на скорость реакции замещения будет прогрессивно возрастать с увеличением положительного заряда на электрофильном атоме субстрата. Таким образом, коэффициент β в уравнении (2) будет увеличиваться при возрастании заряда на субстрате.

Однако этими выводами можно пользоваться лишь со значительным ограничением. Для того чтобы при электростатическом взаимодействии происходило сильное понижение энергии, необходимо, чтобы или положительный заряд был расположен в области отрицательного потенциала, или наоборот — отрицательный заряд — в области положительного потенциала. Только протон может во всех случаях находиться в самой благоприятной области без ограничений. Для любого другого атома S ограничения создают окружающие его электроны. Отталкивание между этими электронами и электронами N будет увеличивать энергию быстрее, чем между S и N в целом. Следует заметить, что это отталкивание является результатом запрета Паули, и оно намного больше, чем простое электростатическое отталкивание.

Значение этого отталкивания в том, что равновесное расстояние связи протона с ближайшими атомами, содержащимися в N, составляет $\sim 1,0$ Å, тогда как расстояние между S и имеющим основной характер атомом N в переходном состоянии обычно порядка 1,5—2 Å. Большое расстояние частично компенсируется некоторым сдвигом электронного заряда N в направлении к S. Однако, как указано выше, это вызывает частичное понижение основности N.

2. *Поляризуемость.* Известно, что поляризуемые молекулы и ионы, например, тиомочевина, иодид-ион и ненасыщенные системы нуклеофильны в большей степени, чем это может обусловить их основность. Действительно, часто такие виды соединений обладают незначительной основностью. Причина благоприятного действия высокой поляризуемости на скорость оставалась до сих пор неясной. Различные авторы рассматривали два фактора. Один состоит в том, что поляризация связывающих электронов происходит в направлении от N к S. Это допускает лучшее электростатическое взаимодействие (независимое от запрета Паули), обуславливаемого остальной частью молекулы N, как было указано выше. Другим фактором¹ является поляризация несвязывающих электронов N в направлении, противоположном S. Этот фактор ока-

зывает желаемое уменьшение электростатического отталкивания между N и уходящей группой X. Однако, так как одновременно происходит уменьшение электростатического взаимодействия между N и S, заранее неясно, благоприятным ли будет общий баланс. Более важно учитывать, что такое удаление несвязывающих электронов из области связи S—N уменьшает отталкивание, обусловленное запретом Паули. Это делает возможным более тесное сближение S и N.

Квантово-механические расчеты поляризуемости заключаются во введении атома или молекулы в слабое однородное электрическое поле и расчете энергии при нарушениях второго порядка¹⁵. Понижение энергии в поле пропорционально поляризуемости. Расчет состоит в наложении волновой функции ψ_0 основного состояния и волновых функций возбужденного состояния, которые в соединении с ψ_0 дают результат, соответствующий сдвигу электронного заряда к более положительному потенциалу. Например, атомная p -орбита может образовать с s -орбитой основного состояния гибридную, сдвиг центра электронного облака которой направлен от ядра. Атомная d -орбита может быть сопряжена с p -орбитой основного состояния и т. д.

Из этих расчетов можно сделать следующий вывод: *высокая поляризуемость вытекает из наличия низших состояний возбуждения, которые, налагаясь на основное состояние, обуславливают полярность*. Затрагиваются лишь электроны на атомных или молекулярных орбитах основного состояния, обладающих высокой энергией. Слабо связанные электроны смешаются значительно легче, так как энергия, требуемая для возбуждения их, мала. Можно заметить, что основность и поляризуемость вообще изменяются не параллельно друг другу, так как они зависят от совершенно различных факторов. Эти факторы, действительно, до некоторой степени противоречивы, как можно видеть из различия свойств F^- и J^- , однако, возможно, что в одной и той же молекуле будут наличествовать оба фактора, как, например, в случае сульфид-иона S^{2-} .

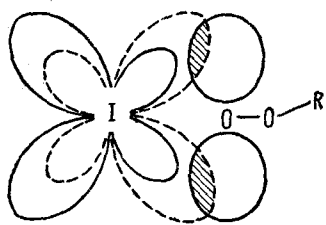


Рис. 1. Поляризация гибридных pd -орбит при реакции иодид-иона с перекисью. Орбиты, очерченные сплошной линией, заполнены, пунктирной — незаполнены

Для понимания природы нуклеофильной реакционной способности важен следующий результат из вышеприведенного рассуждения: некоторые высоко реакционноспособные нуклеофилы характеризуются наличием незанятых орбит, имеющих относительно низкую энергию. Эти незанятые орбиты могут быть использованы для размещения некоторых электронов молекулы N в переходном состоянии. Дополнительная возможность заключается в том, что в отдельных случаях эти незанятые орбиты используются для удержания некоторых электронов субстрата S. Можно, например, рассмотреть случай иодид-иона, атакующего субстрат, в котором электрофильным атомом служит кислород (как в перекисях). Здесь будут иметь место отталкивание вследствие запрета Паули между несвязанными p -электронами кислорода и иода. Благодаря p - d -гибридизации у иода образуются две новые орбиты: ориентированная в направлении, противоположном кислороду, и удерживающая электронную пару кислорода, как показано на рисунке. Суммарная энергия ниже, чем если бы обе пары электронов пытались занять одно и то же место в пространстве.

Высокая поляризуемость ненасыщенных систем подтверждается

экзальтацией молярной рефракции. Это можно объяснить, если принять, что разрыхляющие молекулярные орбиты π -системы накладываются на связывающие орбиты. Так возникает полярная структура, например, $\text{>C=C<} \leftrightarrow \text{>}\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}\text{<}$. Грубо говоря, возникает частично незаполненная атомная орбита. Следует заметить, что поляризация в молекулярных системах обуславливает различие свойств в различных направлениях. Это способствует возможности использования незаполненных возбужденных орбит в переходном состоянии.

Влияние высокой поляризуемости в нуклеофиле на понижение энергии активированного комплекса должно являться функцией природы субстрата S. Поляризуемость всегда будет обуславливать некоторое понижение энергии благодаря подвижности, которую она сообщает системе. В случае связывания протона это не очень эффективно, как уже обсуждалось выше. Поляризуемость будет оказывать наибольшее влияние в случае субстрата, который имеет много электронов на внешних орбитах S, особенно, если эти орбиты сильно выдаются наружу и создают препятствия более тесному сближению с N.

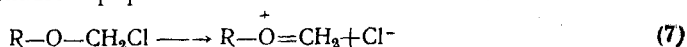
3. *Неподеленная пара при соседнем атоме; альфа-эффект.* Если в качестве критерия пользоваться основностью, можно видеть, что некоторые классы нуклеофилов реагируют с рядом субстратов более быстро, чем можно ожидать. Такими нуклеофильными реагентами являются гидроксилламин, гидразин, гидроксамовые кислоты, N-оксифталиимид, изонитрозоацетон, анионы перекисей и перекиси водорода, гипохлорит-ион, анионы оксимов и др. В числе субстратов, обнаруживающих этот эффект, находятся активированные сложные эфиры⁸, перекиси¹⁶, нитрилы¹⁷, соединения тетраэдрического фосфора¹⁸⁻²⁰, соединения с активированной двойной связью²²⁻²³ и, по-видимому, также гидрат ацетальдегида²⁴ (в реакциях переноса протона).

Одна общая особенность, которая отличает эти нуклеофилы, заключается в присутствии по соседству с нуклеофильным атомом электроотрицательного атома, содержащего одну или несколько пар неподеленных электронов. По причинам, которые будут указаны далее, было предложено избыточную реакционную способность указанного ряда реагентов называть « α -эффектом», так как неподеленные пары электронов находятся при α -атоме.

Способ, которым эти α -электроны могут оказывать влияние на скорость, уже подвергался обсуждению⁸, однако нельзя утверждать, что в этом вопросе существует полная ясность. Удовлетворительное объяснение может быть дано путем рассмотрения предельного случая нуклеофильного замещения. Представим себе пару электронов, переходящую от нуклеофила к субстрату и преодолевающую значительное расстояние. Таков, например, случай отщепления иона галогена от органического галогенида с образованием иона карбония. Любой фактор, стабилизирующий ион карбония R^+ , должен аналогично стабилизировать и соленный нуклеофил Nm^{+2} .



Это предполагает наличие неподеленной пары электронов у соседнего атома. Примером стабилизированного иона карбония могут служить α -галогенированные эфиры:



Подобным же образом можно написать



В той степени, в которой в переходном состоянии происходит некоторое смещение электронных пар от реагирующего атома, π -связь в уравнении (8) должна принимать известное участие в стабилизации системы. Подобным же образом удаление хлорид-иона в переходном состоянии по уравнению (7) не является полным, но увеличение скорости, обусловленное атомом кислорода, на несколько порядков выше в сравнении с метиленовой группой²⁵.

Поскольку избыточную реакционную способность таких реагентов, как NH_2OH , мы относили к основности, как некоему стандарту, следует обсудить возможность стабилизации сопряженной кислоты, например, NH_3OH^+ или HOCl . Так как протон поляризует некоторые электроны по направлению к себе, следует учитывать влияние π -связывания. Для повышения нуклеофильной реакционной способности необходимо, чтобы сдвиг σ -электронов в активном комплексе нуклеофильной реакции был более полным, чем в нормальном состоянии кислоты. С точки зрения того, что было сказано ранее относительно малых искажений электронного облака основания, вызванных протоном, это, по-видимому, имеет место всегда. Во всяком случае имеющиеся данные по скоростям не обнаруживают какого-либо субстрата, в котором эти особые классы нуклеофилов не вызывали бы увеличения реакционной способности. Ряд важных субстратов, например насыщенный углерод, не был до сего времени исследован количественно.

Дальнейший вывод из теории, выдвинутой выше, заключается в том, что и другие факторы, могущие стабилизировать ион карбония, должны способствовать созданию более эффективных нуклеофильных реагентов^{* 27, 28}. Такими факторами могут быть замещение на алкил и арил и ненасыщенность. Для того чтобы замещающая группа была эффективной, она должна находиться при α -атоме; однако тогда возможны осложнения другими влияниями. Повышенное стерическое напряжение и заметное перераспределение электронов при присоединении протона к нуклеофилу — факторы, которые могут обесценить указанные выводы.

III. ВЛИЯНИЕ СУБСТРАТА НА ПОРЯДОК НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ

В реакции замещения порядок нуклеофильности заметно определяется природой субстрата. Цель этого раздела обсудить порядок активности нуклеофилов для ряда субстратов. В большинстве случаев мы лишены возможности дать количественную характеристику ввиду неполноты данных; однако мы приводим ссылки на источники, из которых заимствованы результаты. Данные, представленные в этом разделе, будут обсуждены ниже в связи с выводами предыдущего раздела.

1. *Водород*. Обычно скорости нуклеофильного замещения водорода (на основании катализируемых основаниями реакций) следуют равновесной шкале основности сравнительно удовлетворительно. Однако имеются значительные исключения, частью уже подвергнутые обсуждению Беллом^{24, 29, 30}. Например, ион гидроксила часто оказывается

* Подобным же образом можно предвидеть, что любой фактор, способствующий стабилизации свободных радикалов, будет обуславливать более сильную нуклеофильность. Это происходит благодаря связи между нуклеофилами и восстановителями²⁶.

кинетически менее реакционноспособным, нежели можно ожидать из графика Бренстеда²⁹, тогда как оксимин-ион реагирует более быстро, чем можно было ожидать²⁴; последний является нуклеофилом, имеющим свободную пару электронов у α -атома. Белл^{24, 29} указал на неблагоприятное влияние, которое может оказывать на скорости сильная делокализация электронов в анионах; на это следует особенно обратить внимание в случае анионов псевдокислот, например нитрометана.

2. Карбонильный углерод. Дженкс и Карриуоло⁸ обсуждали реакцию *n*-нитрофенилацетата (НА) с большим числом нуклеофилов. Степень нуклеофильности в широких пределах симбатна основности, хотя имеются и некоторые отклонения^{8, 30}, как можно видеть из табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Скорости нуклеофильного замещения^а

Нуклеофил	<i>pK</i> НА	Субстрат		Нуклеофил	<i>pK</i> НА	Субстрат	
		карбонильный углерод ^б	тетраэдрический фосфор ^в			карбонильный углерод ^б	тетраэдрический фосфор ^в
НОО ⁻	11,5	2·10 ⁵	1,0·10 ⁵	CN ⁻	10,4	11	—
Ацетоксимин	12,4	3,6·10 ³	—	C ₆ H ₅ S ⁻	6,4	—	7,4·10 ⁻³
Салицилаль- доксимин	9,2	3,2·10 ³	1,5·10 ³	C ₆ H ₅ NH ₂	4,6	1,5·10 ²	—
ОН ⁻	15,7	9·10 ²	4,6·10 ³	C ₆ H ₅ N	5,4	0,10	—
C ₆ H ₅ O ⁻	10,0	1·10 ²	34	NO ₂ ⁻	3,4	1,3·10 ⁻³	—
NH ₂ OH	6,0	1·10 ²	1,3	CH ₃ COO ⁻	4,8	5·10 ⁻⁴	—
OSi ⁻	7,2	1,6·10 ³	7·10 ²	F ⁻	3,1	1·10 ⁻³	Очень реакционно- способен ^г
CO ₃ ²⁻	10,4	1,0	75	S ₂ O ₃ ²⁻	1,9	1·10 ⁻³	Нереакционно- способен
NH ₃	9,2	16	—	H ₂ O	—1,7	6·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶

^а *K* в л·моль⁻¹ мин⁻¹.

^б *n*-Нитрофенилацетат как субстрат (см.⁹)

^в Зарин (фторангидрид изопропилового эфира метилфосфиновой кислоты) как субстрат.

^г Оценка по аналогичным субстратам.

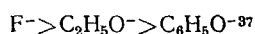
Влияние свободной пары электронов у α -атома можно видеть на примере пергидроксил-иона, гипохлорит-иона и др. Было найдено также, что поляризуемые нуклеофилы, не обладающие основным характером, как иодид-ион и тиомочевина, нереакционноспособны по отношению к *n*-нитрофенилацетату. Полученные результаты были объяснены возникновением тетраэдрического промежуточного соединения^{31, 32}, которое может давать конечный продукт реакции или снова исходное соединение, однако не может быть никакого сомнения в том, что нуклеофильный характер в этом случае зависит главным образом от основности. Брус и Лапинский³³ нашли наклон бренстедовского графика в реакции *n*-нитрофенилацетата с несколькими рядами нуклеофилов, равным примерно 0,8, даже, если каждая серия укладывалась на особую линию. Высокое численное значение наклона означает, что основность является существенным фактором.

Это заключение не ограничивается только активированными сложными эфирами или сложными эфирами вообще. Из литературы известно, что у обычных эфиров наблюдается даже большая зависимость от основности^{31, 32}. Ацилгалогениды и ангидриды кислот в их реакциях с нуклеофилами³¹ также показывают высокую чувствительность к основности последних.

3. *Четырехвалентный фосфор.* Литературные данные о замещении в нейтральных координационных соединениях четырехвалентного фосфора очень разбросаны, поэтому трудно составить список нуклеофилов в порядке их относительной эффективности. Некоторые численные данные представлены в табл. 1^{18-20, 34-36}; порядок в воде, по-видимому, следующий:



В этаноле найден следующий порядок



Нуклеофилы, содержащие серу, например $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$, по-видимому, не особенно реакционноспособны. Вывод о том, что степень нуклеофильности по отношению к координационно-четырехвалентному фосфору преимущественно определяется основностью, по-видимому, справедлив. Реакционная способность фторид-иона оказывается неожиданно столь же высокой, как и реакционная способность нуклеофилов с неподеленными электронами при α -атоме.

Степень, в которой основность оказывает влияние на нуклеофильность, для различных соединений фосфора колеблется в широких пределах. Наклон кривой $\log K_2 - pK_a$ (кислоты, сопряженной с нуклеофилом) составляет соответственно 0,9, 0,7 и 0,5 для зарина (фторангидрид изопропилового эфира метилфосфиновой кислоты), ТЭПФ (тетраэтилпирофосфат) и табуна (этиловый эфир диметиламида цианфосфорной кислоты) при реакции с замещенными гидроксамовыми кислотами¹⁸⁻²⁰.

Этот порядок не вытекает из порядка их реакционной способности: табун > ТЭПФ > зарин. Подобным же образом было показано³⁵, что для соединений типа R_3PX влияние основности в нуклеофиле понижается, если алкил R заменить на алкоксил OR. Подобные изменения понятны с точки зрения возрастания π -связывания (оттягивание электронов от кислорода алкоксила к фосфору), что приводит к уменьшению положительного заряда на фосфоре. Тем не менее, даже для систем с сильным π -связыванием нет достаточно убедительного доказательства, что поляризуемые, но не обладающие основным характером нуклеофилы будут достаточно реакционноспособны.

4. *Треугольный атом бора.* Имеющиеся данные немногочисленны. В ряде реакций R_2BX с различными реагентами, был найден³⁸ следующий порядок скоростей: $\text{OH}^- > \text{OR}^- > \text{NH}_3 > \text{R}_2\text{NH} \simeq \text{SR}^-$. По-видимому, основность здесь играет более важную роль, чем поляризуемость.

5. *Тетраэдрический атом бора.* Было найдено, что разрыв связи B—N в H_3NBF_3 катализируется анионами³⁹. Порядок нуклеофильности, по-видимому, следующий: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O}$; Cl^- не оказывает никакого влияния. Хотя данные и недостаточны, мы считаем, что нуклеофильная атака тетраэдрического атома бора определяется преимущественно основностью.

6. *Тетраэдрический атом серы.* В нашем распоряжении нет данных, на основании которых можно было бы построить количественную шкалу нуклеофильности. Однако можно составить некоторое представление о порядке нуклеофильности на основании имеющихся данных по конкурирующим реакциям⁴⁰⁻⁴². Баннет и Бассет⁴⁰ обрабатывали *п*-нитрофенил-*п*-толуолсульфонат различными нуклеофильными агентами и выделили продукты реакции с высоким выходом. Наиболее поразителен тот результат, что нуклеофилы сильно основного характера предпочитают атаковать тетраэдрический атом серы, тогда как большин-

ство сильно поляризующихся (хотя и обладающих слабо основным характером) нуклеофилов атакует ароматический атом углерода. Подобные результаты были найдены в реакциях неопентил-*n*-толуол-сульфоната⁴¹, в которых нуклеофил вынужден выбирать между насыщенным атомом углерода и тетраэдрическим атомом серы. Из этих данных можно сделать вывод, что в основном правильным будет следующий порядок нуклеофильности при атаке тетраэдрического атома серы: $\text{OH}^- \cong \text{CH}_3\text{O}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{RNH}_2 > \text{пиперидин} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$.

Следовательно, и в этом случае порядок нуклеофильности в первую очередь определяется основностью, хотя возможна известная зависимость также и от поляризуемости.

7. *Двухвалентная сера*. Паркер и Караш⁴³ в своем обзоре о прочности связи S—S составили сводки, из которых можно установить порядок нуклеофильности. Поскольку многие данные являются чисто качественными и поскольку необходимо учитывать и скорость, и данные по равновесию, предлагаемый нами следующий порядок является лишь ориентировочным: $\text{RS}^- > \text{R}_3\text{P} > \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- \cong \text{CN}^- > \text{S}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SC}(\text{NH}_2)_2 > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Из этого видно, что при нуклеофильной атаке двухвалентной серы играют роль как поляризуемость, так и основность нуклеофила.

Существует доказательство, что поляризуемость оказывает более сильное влияние, чем основность, по крайней мере в одном случае, когда сера находится в растворе в форме S_8 и S_6 . Бартлетт^{44, 45} показал, что трифенилфосфин, HS^- и HSO_3^- оказываются мощными нуклеофилами по отношению к атому серы, тогда как третичные амины ими не являются.

8. *Ароматически связанный углерод*. Исследования Баннета^{40, 46} и Хейсгена⁴⁷ позволяют написать нуклеофилы в порядке их относительной силы. Наблюдаемый порядок таков: $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- \cong \text{CH}_3\text{O}^- > \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}^- > > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{OH}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{OH}$. Известен, кроме того и следующий ряд: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{J}^- > \text{Br}^-$. По-видимому, нуклеофильная атака определяется как поляризуемостью, так и основностью. Нуклеофилы по своему отношению к субстрату широко различаются, например, метоксид-ион в 10^4 раз реакционноспособнее анилина, который, в свою очередь, в 10^9 раз реакционноспособнее, чем метанол, применяемый в качестве растворителя.

9. *Насыщенный атом углерода*. Реакции нуклеофилов с тетраэдрическим углеродным атомом изучали многочисленные исследователи, и они по крайней мере в основных чертах представляются понятными. Порядок нуклеофильности следующий: $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > > \text{SC}(\text{NH}_2)_2 > \text{J}^- > \text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{OH}^- > \text{N}_3^- > \text{Br}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{Cl}^- > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{O}$. Эти данные почерпнуты из ряда источников^{1, 6, 7, 48} и относятся главным образом к реакциям в водном растворе при комнатной температуре. Этот порядок неожиданно близко соответствует величинам окислительных потенциалов нуклеофилов².

В табл. 2 представлены вычисленные константы скорости для реакций замещения при насыщенном атоме углерода при помощи различных нуклеофильных агентов.

Наблюдаемый порядок можно объяснить соединенным влиянием поляризуемости и основности, причем первому следует отвести более значительную роль. Преобладающая роль поляризуемости доказывается тем фактом, что малонат-ион реагирует с бромистым этилом в несколько раз быстрее, чем этоксид-ион, несмотря на то, что основность последнего в 500 раз выше⁵². Высокая скорость реакции анионов псевдокислот в общем заслуживает внимания ввиду медленности переноса

протона с участием этих анионов. Подобным же образом трехзамещенные фосфины более реакционноспособны в реакциях замещения при углеродном атоме, чем трехзамещенные амины, хотя последние являются сильными основаниями^{53, 45}.

10. *Трехвалентный азот*. Соединения типа NH_2X реагируют с нуклеофилами с замещением при атоме азота^{55, 56}, если X — легкоподвижная группа, например, Cl^- или SO_4^{2-} . К таким нуклеофилам относятся,

ТАБЛИЦА 2

Скорости нуклеофильного замещения^а

Нуклеофил	Насыщенный атом углерода ^б	Кислород в перекисях ^в	Платина (II) ^г
SO_3^{2-}	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-1}$	—
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Очень быстро	$8 \cdot 10^{-1}$
I^-	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
CN^-	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—
SCN^-	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-1}$
NO_2^-	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-3}$
OH^-	$1,2 \cdot 10^{-6}$	д	д
N_3^-	$8 \cdot 10^{-7}$	—	$8 \cdot 10^{-3}$
Br^-	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$(5 \cdot 10^{-3})^e$
NH_3	$2,2 \cdot 10^{-7}$	—	$(8 \cdot 10^{-4})^e$
Cl^-	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	$9 \cdot 10^{-8}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$
H_2O	$1 \cdot 10^{-10}$	д	$5 \cdot 10^{-7}$

^а Константа скорости в $\text{л/моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$

^б Субстрат — гипотетическое метильное соединение, скорость реакции которого с Cl^- та же, что и скорость реакции перекиси с Cl^- .

^в Субстрат — перекись водорода^в (см. 49, 50).

^г Субстрат — $\text{Pt}(\text{dien})\text{Br}^+$, где *dien* — диэтилентриамин (см. 51).

^д Скорость слишком мала для измерений.

^е Оценено на аналогичных субстратах.

нуклеофилами. Наблюдения приводят к выводу, что нуклеофильные замещения у кислорода близко следуют шкале поляризуемости, причем основность, если и играет, то лишь ничтожную роль. Недавно было дано объяснение^{49, 50} наблюдаемого порядка нуклеофильной реакционной способности.

12. *Соединения платины (II)*. В недавнем исследовании Грей⁵¹ нашел, что нуклеофилы реагируют со многими соединениями платины (II) плоскостного строения совершенно определенно по механизму нуклеофильного замещения. Количественные данные приведены в табл. 2. Порядок таков же, как и в случае перекисного кислорода: эта аналогия подтверждается тем, что олефины и фосфины являются сильными нуклеофилами, тогда как гидроксил-ион и этоксид-ион — лишь слабые нуклеофилы⁵⁹. Соответственно у платины (II) доминирует поляризуемость, а основность, по-видимому, не играет значительной роли.

Однако природа платинового комплекса также до некоторой степени определяет порядок нуклеофильности. В случае PtCl_4^{2-} и $\text{PtNH}_3\text{Cl}_3^-$ нитрит-ион в 1000 раз реакционноспособнее хлорид-иона. Для $\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}^+$, как показано в табл. 2, отношение реакционноспособностей

например, NH_3 , RNH_2 , R_3N , R_3As , R_2S , OH^- и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Фосфины реагируют умеренно быстро⁵⁷, амины — с измеримой скоростью⁵⁸, а кислородные основания — не сколько более медленно. Таким образом, поляризуемость играет здесь большую, а основность — меньшую роль.

1). *Двухвалентный кислород*. Есть сводка данных для нуклеофильного замещения при атоме кислорода в перекиси^{49, 50}. Порядок, наблюдаемый с перекисью водорода, представлен в табл. 2. Известны также следующие факты: а) триалкилфосфины реагируют быстро даже при низких температурах; б) олефины и органические сульфиды реагируют как нуклеофилы и в) кислородные анионы (за исключением перекисей, имеющих неподеленные электроны у α -атома) являются чрезвычайно слабыми

этих же ионов примерно равно 5. Исходя из этого и других наблюдений, можно допустить, что поляризуемость усиливает нуклеофильный характер по отношению к платине (II) в большей степени, чем когда уменьшается положительный заряд на платине. Если не учитывать этот эффект, общий порядок реакционной способности по отношению к платине (II) должен быть, по-видимому, следующий: $R_3P \approx \text{тиомочевина} \approx SCN^- \approx J^- > N_3^- > NO_2^- > \text{пиридин} > \text{анилин} > \text{олефин} \approx NH_3 \approx Br^- > Cl^- > \text{глицин} \approx OH^- \approx H_2O \approx F^-$.

13. *Соединения галогенов.* Возможность нуклеофильного замещения у атома фтора представляется несколько неожиданной, однако, по-видимому, это имеет место в случае перхлората фтора $FClO_3$. Енолят и нитронат-ионы, енамины, виниловые эфиры и родственные органические соединения (каждое из которых имеет каноническую форму со свободной электронной парой у углерода) атакуют фтор в перхлорате фтора с образованием продуктов, содержащих связи углерод — фтор⁶¹. Основания, например этоксид-ион и аммиак, атакуют хлор с образованием замещенных перхлоратов, но нет доказательств того, что эти нуклеофилы основного характера будут атаковать фтор.

Мы делаем отсюда вывод, что действие на ковалентный фтор требует нуклеофила с высокой поляризуемостью, а основность здесь не имеет значения. Напротив, атака тетраэдрического атома хлора, как кажется, зависит от основности.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основность, поляризуемость и α -эффект — три источника, обуславливающие высокую нуклеофильность, как это упоминалось в первом разделе. Они, по-видимому, в значительной степени независимы друг от друга. Насколько известно в настоящее время, α -эффект является общим для всех субстратов, хотя следует ожидать, что величина его должна варьировать в широких пределах. Из примеров, приведенных в предыдущих разделах, можно видеть, что различные субстраты обнаруживают заметные различия в отношении чувствительности к основности и поляризуемости. Другими словами, значения коэффициентов α и β в уравнении (2) обнаруживают широкие колебания в зависимости от природы субстрата. В частных случаях карбонильного углерода, тетраэдрического атома фосфора, тетраэдрического атома серы, тригонального атома бора и протона, по-видимому, налицо зависимость почти исключительно от основности. Для кислорода, двухвалентной серы, фтора и платины, по-видимому, существует зависимость почти целиком от поляризуемости, наконец, для алифатического тетраэдрического атома углерода, ароматического углерода и трехвалентного азота существует зависимость от обоих факторов, причем поляризуемость все же несколько преобладает. Теоретические рассуждения в первом разделе дают возможность удовлетворительно истолковать эти различия. В той мере, в какой взаимодействие между S и N в переходном состоянии при реакции (I) будет напоминать взаимодействие протона с N, следует ожидать, что основность будет определяющим фактором. Для протона характерны высокий положительный заряд и отсутствие внешних электронов. Именно для тех субстратов, которые ближе всего удовлетворяют этим требованиям, доминирующее влияние принадлежит основности. В случае гидролиза сложных эфиров в переходном состоянии существует структура $>C^+-O^-$. В ней налицо атом углерода, более положительный по отношению к вступающему нуклеофилу и, что не менее важно, углерод удерживает на одну электронную пару менее, по срав-

нению с таким субстратом, как, например, алкилгалогенид. В соединениях тетраэдрических фосфора и серы налицо как высокий положительный заряд, так и сравнительно устойчивые незаполненные *d*-орбиты у центрального атома. Когда при π -связывании кислорода с центральным атомом понижается положительный заряд, и эти орбиты заполняются, то, как и следует ожидать, чувствительность к основности уменьшается. Трехвалентный бор положителен по своей природе и также имеет незаполненную *p*-орбиту. Во всех этих случаях функция свободных орбит двоякая: они понижают число отталкивающих электронных пар на атоме субстрата и обеспечивают место для размещения электронов, оттягиваемых от N.

Случаи, когда главным фактором является поляризуемость, построены по общему образцу. Центральный элемент — электроотрицателен, нередко отрицательно заряжен в основном состоянии и имеет ряд внешних электронов. Первые два фактора обуславливают то обстоятельство, что основность играет лишь подчиненную роль, а последний способствует возрастанию значения поляризуемости. Напомним, что важнейшим свойством высоко поляризуемых нуклеофилов является наличие незаполненных орбит с низкой энергией, служащих для размещения электронов, оттягиваемых от субстрата. В случае кислорода, двухвалентной серы и фтора центральный атом субстрата S имеет полный набор *p*-электронов. В случае платины (II) налицо полный набор *d*-электронов и одна незаполненная *d*-орбита в плоскости комплекса. Восемь *d*-электронных облаков простираются во всех направлениях, по которым нуклеофил может приблизиться к центральному атому.

Двойственная природа поляризуемого нуклеофила, заключающаяся в возможности отдачи электронов атому субстрата с образованием σ -связи и акцептировании электронов от атома субстрата в π -связи, привела к мысли, что такие нуклеофилы следует называть «бифильными» реагентами⁶².

Существует много данных, хотя и несколько отрывочного характера, свидетельствующих о том, что бифильность играет важную роль в комплексах ионов переходных металлов, несущих сравнительно низкий положительный заряд и имеющих несколько *d*-электронов. Например, в карбонилах металлов только такие бифильные реагенты, как сама окись углерода, триалкилфосфины и тому подобные, оказываются в состоянии легко замещать связанные молекулы окиси углерода. Это может быть обусловлено термодинамическими факторами, однако в некоторых случаях было доказано, что в этих системах происходит простое нуклеофильное замещение⁶³. Ион гидроксила как реагент иногда оказывается неожиданно очень слабым. Например, в случае *цис*- и *транс*- $\text{Rh(en)}_2\text{Cl}_2^+$ скорость реакции с гидроксильным ионом едва ли больше, чем с водой⁶⁴. Это несколько неожиданно ввиду высокого положительного заряда родия (III). Данные для платины (II), приведенные ранее, также подтверждают, что гидроксил-ион является слабым реагентом. Для атомов металлов, не имеющих внешних *d*-электронов и обладающих высоким зарядом, гидроксил-ион становится хорошим реагентом. Это справедливо для хрома (VI), кремния (IV), германия (IV) и олова (IV).

Бифильный реагент — не то же самое, что амбидентный⁶⁵. Последний имеет два различных нуклеофильных участка в самой молекуле, как, например, атомы кислорода и азота в нитрит-ионе. В каком-либо данном переходном состоянии активным является только один из этих участков. Вообще в амбидентном реагенте один нуклеофильный атом является более основным, а другой более поляризуемым и обладает

структурой с незаполненной орбитой. Как объяснил Корнблум с сотрудниками⁶⁵, если субстрат SX подобен протону, то становится реакционноспособным более основной атом. Это наблюдается, когда образуется промежуточное соединение типа иона карбония. Напротив, участок, обладающий большей поляризуемостью, становится более реакционноспособным в случае субстрата, для которого поляризуемость более благоприятна, чем основность, например, в случае первичных алкилгалогенидов.

Реакции алкилгалогенидов и аналогичных им соединений нуждаются и в основности, и в поляризуемости, причем последняя более важна. Это, естественно, вытекает из структуры переходного состояния в реакциях замещения. Центральный атом углерода хотя и обладает некоторым положительным зарядом, однако лишь в незначительной степени. Все орбиты, окружающие углерод, заполнены, но электроны на них частично оттянуты из критической области благодаря связям с другими атомами или группами. В целом состояние представляется отчетливо промежуточным между состоянием протона и атома перекисного кислорода как субстратов, однако несколько ближе к состоянию атома кислорода. Если идти от тетраэдрических соединений углерода R_3CX вправо по таблице Менделеева через R_2NX и ROX к FX , можно ожидать, что в указанном ряду роль поляризуемости будет возрастать, а основности — уменьшаться. Следует также ожидать, что для соединений тетраэдрического бора R_3BX зависимость от основности будет большей, чем в R_3CX .

Можно также предсказать, что, если группы, окружающие атом углерода в R_3CX , способствуют промежуточному образованию ионов карбония, зависимость от основности должна возрастать. Это вытекает из повышения положительного заряда на атоме углерода в переходном состоянии. Однако, следует помнить, что группы, которые благоприятствуют механизму S_N1 , оказывают такое влияние в процессах, сопровождаемых удалением положительного заряда от центрального атома углерода. Это значительно понижает ожидаемый эффект, как было указано Суэйном и Скоттом¹. Экспериментальные данные, однако, в настоящее время недостаточны для того, чтобы картина прояснилась полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Swain, C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc., **75**, 141 (1953).
2. Примеры см. E. A. Cavell, J. Chem. Soc., **1958**, 4217.
3. S. Winstein и другие, Tetrahedron Letters, **9**, 24 (1960).
4. R. G. Pearson, D. C. Vogelsong, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1048 (1958).
5. J. Miller, J. Parker, Там же, **83**, 117 (1961).
6. J. O. Edwards, Там же, **76**, 1540 (1954).
7. J. O. Edwards, Там же, **78**, 1819 (1956).
8. W. P. Jencks, J. Carriuolo, Там же, **82**, 1778 (1960).
9. R. G. Pearson, D. C. Vogelsong, Там же, **80**, 1038 (1958).
10. H. Hartmann и другие, Naturforsch., **2a**, 489 (1947). Ztschr. physik. Chem., **19**, 29 (1959); **22**, 305 (1959).
11. R. Gaspar и другие, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., **7**, 151, 44 (1957); Ann. Physik, **2**, 208 (1958); Acta Phys., Acad. Sci. Hung., **10**, 149 (1959).
12. A. F. Saturno, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **33**, 22 (1960).
13. J. P. Platt, J. Chem. Phys., **18**, 932 (1950).
14. H. C. Longuet-Higgins, J. Inorg. Nuclear Chem., **1955**, 160; см. также R. Gaspar и другие¹¹.
15. Элементарное обсуждение см. K. S. Pitzer, Quantum Chemistry, Prentice-Hall, New York, N.—Y., 1953, стр. 69. Расчеты см. A. Dalgarno, D. Parkinson, Proc. Roy. Soc. (London), **A250**, 422 (1959); R. M. Sternheimer, Poly. Rev. **115**, 1198 (1959).

16. D. L. Ball, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1125 (1956).
17. K. B. Wiberg, Там же, **77**, 2519 (1955).
18. L. Larsson, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 723 (1958).
19. A. L. Green, G. L. Sainsbury, B. Saville, M. Stansfield, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1583.
20. J. Epstein, M. M. Demek, D. H. Rosenblatt, *J. Org. Chem.*, **21**, 796 (1956).
21. C. A. Bunton, C. J. Minkoff, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 665.
22. H. O. House, R. S. Ro, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2428 (1958).
23. H. E. Zimmerman, L. Singer, B. S. Thyagarajan, Там же, **81**, 108 (1959).
24. R. P. Bell, *J. Phys. Chem.*, **55**, 885 (1951).
25. P. Ballinger, P. B. D. de la Mare, G. Kohnstam, B. Prestt, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3641.
26. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ., М., 1959, стр. 166 и след.
27. R. G. Pearson, F. V. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 258 (1954).
28. R. P. Bell, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1286.
29. R. P. Bell, *Acid-Base Catalysis*, Clarendon Press, Oxford 1941, стр. 92.
30. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1959.
31. M. L. Bender, *Chem. Revs.*, **60**, 53 (1960), особенно стр. 62—64.
32. M. L. Bender, W. A. Glasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1590 (1959).
33. T. C. Bruice, R. Lapinski, Там же, **80**, 2265 (1958).
34. L. Larsson, *Svensk Kem. Tidskr.*, **70**, 405 (1959).
35. G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1515 (1960).
36. G. Epstein, частное сообщение.
37. I. Dostrovsky, M. Halman, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 502, 508, 511, 516.
38. D. W. Aubrey, M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc. (London)*, **1960**, 148.
39. Л. Г. Рысс, С. Л. Идель, *ЖФХ*, **33**, 374 (1959).
40. J. F. Bunnett, J. Y. Bassett, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2104 (1959).
41. F. G. Bordwell, B. M. Pitt, M. Knell, там же, **73**, 5004 (1951).
42. R. L. Burwell мл., Там же, **74**, 1462 (1952).
43. A. J. Parker, N. Kharash, *Chem. Revs.*, **59**, 583 (1959).
44. P. D. Bartlett, E. F. Cox, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 103 (1961).
45. P. D. Bartlett, A. R. Colter, R. E. Davis, W. R. Roderick, Там же, **83**, 109 (1961).
46. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Revs.*, **49**, 273 (1951).
47. J. Sauer, R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **72**, 294 (1960).
48. A. Streitwieser, *Chem. Revs.*, **56**, 571 (1956); см. там же, стр. 582.
49. J. O. Edwards, доклад на Peroxide Reaction Mechanism Conference, Brown University, Providence, R. I., июнь 1960.
50. M. C. R. Symons, *Chem. and Ind.*, **48**, 1480 (1960).
51. H. B. Grey, Диссертация, Northwestern University, Evanston, Ill., 1960.
52. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2212 (1949).
53. W. A. Henderson мл., C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5791 (1960).
54. W. A. Henderson мл., S. A. Buckler, Там же, **82**, 5794 (1960).
55. H. H. Sisler, 135th Meeting of ACS, Boston, Mass., апрель 1959, paper 184, Division of Organic Chemistry.
56. H. H. Sister, 138th Meeting of ACS, New York, N.-Y., сентябрь 1960, paper 83, Division of Inorganic Chemistry.
57. H. H. Sisler, A. Sarkis, H. S. Ahuja, R. J. Grage, N. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2982 (1959).
58. F. N. Collier, мл., H. H. Sisler, J. G. Calvert, F. R. Hurley, Там же, **81**, 6177 (1959).
59. D. Banerjee, F. Basolo, R. G. Person, Там же, **79**, 4055 (1957).
60. H. B. Gray, R. Olcott, неопубликованная работа.
61. F. L. Scott, R. E. Oesterling, E. A. Tyczkowski, C. E. Inman, *Chem. and Ind.*, **1960**, 528 (там же ссылки на другие работы).
62. R. G. Pearson, H. B. Gray, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 787 (1960).
63. F. Basolo, A. Wojcicki, Там же, **83**, 520, 525 (1961).
64. S. A. Johnson, частное сообщение.
65. N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6269 (1955).

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Успехи химии» помещает статьи, посвященные успехам и итогам во всех областях теоретической химии и научных основ химической технологии. Редакция обращает внимание авторов на то, что обзорные статьи должны отличаться комплексностью изложения материала, они должны быть написаны хорошим, живым, литературным стилем и по возможности ярко и увлекательно излагать обобщающие выводы автора. Обзоры должны носить творческий характер, а не представлять механическую смесь из аннотаций и рефератов отдельных работ. Точка зрения автора на излагаемый им материал должна быть выражена достаточно ясно. Объем представляемых статей не должен превышать 50 стр. машинописного текста, включая список литературы, рисунки, таблицы и подписи к рисункам. Редакция оставляет за собой право значительно сокращать представленные статьи или не принимать статьи, превышающие установленный объем, возвращать, в случае необходимости, статью автору для переработки или значительного сокращения. Несоблюдение автором установленного для этого редакцией срока ведет к автоматическому исключению рукописи из редакционных планов. По своей форме статьи должны удовлетворять следующим требованиям.

Представляемые в редакцию статьи должны быть тщательно отредактированы в рукописи. Никакие исправления в корректуре против рукописи не допускаются.

Вся рукопись, в том числе примечания и литература, должна быть четко переписана на машинке на одной стороне листа с двумя интервалами. С левой стороны листа должны быть оставлены чистые поля (3—4 см). В редакцию посылаются два экземпляра статьи. Страницы рукописи должны быть пронумерованы единой нумерацией, включая основной текст, таблицы, литературу и т. д. Обозначение одним номером нескольких страниц (например: 21а, 21б) не допускается. В конце рукописи должен быть обязательно указан точный адрес автора.

Таблицы должны быть полностью приведены в соответствующих местах текста. Подзаголовки таблиц должны быть краткими, но их необходимо писать полностью, без сокращений. Не принимаются к опубликованию таблицы справочного характера, включающие физические константы продуктов, методы получения и выходы. Таблицы должны служить только иллюстративным материалом, поясняющим мысль автора.

Все формулы и буквенные обозначения величин должны быть тщательно и четко написаны чернилами (не красными) от руки; при этом должна отчетливо выявляться разница между прописными и строчными буквами, между надстрочными и подстрочными обозначениями, между знаками русского, латинского и греческого алфавитов. Особенно четко должны быть написаны химические формулы.

Рисунки должны быть даны в совершенно отчетливом виде и выполнены на белой бумаге или кальке тушью. Все подписи и обозначения на рисунках и графиках должны быть сделаны по-русски и выполнены тушью. Пояснения к рисункам следует выносить в подпись, не загружая графики текстом. На полях рукописи указывается место рисунка, а в тексте на него дается ссылка. Фотографии печатаются только в случае абсолютной необходимости, причем они должны быть контрастными и черных тонов. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены: фамилия автора, заглавие статьи, номер рисунка и страница рукописи, к которой относится рисунок.

Иностранные фамилии даются в тексте в русской, а в списке литературы в иностранной транскрипции с указанием инициалов. Для некоторых английских, японских и других фамилий, допускающих двойственное произношение, после фамилии, написанной на русском языке, допускаются в скобках оригинальная транскрипция.

Все литературные ссылки должны быть собраны в конце статьи *в порядке их упоминания в тексте*. Редакция обращает особое внимание автора на то обстоятельство, что в журнале «Успехи химии» установлен следующий порядок оформления ссылок после названия журнала — том (подчеркнуть!), страницы, год в скобках. Пример А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1947); если журнал не имеет тома, то год ставится впереди (J. Chem. Soc., 1958, 808). При наличии нескольких авторов их фамилии отделяются запятыми. Каждый номер ссылки должен относиться только к одной работе. Для диссертаций следует указать докторская или кандидатская и в каком институте защищена. Для книг должны быть указаны место и год издания и наименование издательства. В тексте литературные ссылки обозначаются надстрочной цифрой без скобок. Пример: «Как было показано Кижнером³». Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные материалы. В ссылках на патенты необходимо указать, где они опубликованы.

При написании статьи следует придерживаться терминологии, принятой в реферативном журнале «Химия». Рукопись должна быть размечена в соответствии с «правилами для авторов», составленными Издательством АН СССР.

Никакие сокращения слов и названий, как правило, не допускаются за исключением общепринятых сокращений — мер (только после цифр), химических, физических и математических величин, терминов и следующих сокращений: т. е., и т. д., и т. п., и др.

Рукописи, оформленные без соблюдения настоящей инструкции, не будут рассматриваться редакцией.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.