

УДК 547.234.1 + 547.241 + 541.127

**α-ЭФФЕКТ В ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****A. П. Греков, В. Я. Веселов**

На примерах реакций нуклеофильного замещения у атома углерода в различных валентных состояниях рассмотрена аномально высокая реакционная способность соединений с одной или несколькими неподеленными электронными парами на атоме, смежном с реакционным центром ( $\alpha$ -эффект). Отмечено проявление  $\alpha$ -эффекта для реакций нуклеофильного присоединения у атома углерода; приведены другие примеры  $\alpha$ -эффекта в химии органических соединений. Обсуждены возможные причины  $\alpha$ -эффекта, осуществлена количественная оценка рассматриваемого явления.

Библиография — 234 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1200
II. Проявление $\alpha$ -эффекта в химии органических соединений . . . . .	1201
III. Зависимость от природы реагентов . . . . .	1211
IV. Возможные причины проявления $\alpha$ -эффекта . . . . .	1212
V. Количественная оценка . . . . .	1223

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В 1955 г. появилось сообщение<sup>1</sup>, в котором было описано проявление  $\alpha$ -эффекта, однако началом развития работ по изучению этого явления следует считать 1962 г., когда Эдвардс и Пирсон<sup>2</sup> впервые ввели термин « $\alpha$ -эффект», сформулировав его общие положения.

$\alpha$ -Эффектом называют аномально высокую нуклеофильную реакционную способность ряда соединений, имеющих одну или более пар неспаренных электронов на атоме, смежном (т. е. находящемся в  $\alpha$ -положении) с нуклеофильным центром. Такими соединениями являются гидразин и его производные, гидроксиламин, гидроксамовые кислоты, анионы перекисей, гипохлорит-ион и т. д. Вещества такого типа Эштейн<sup>3</sup> предложил называть  $\alpha$ -нуклеофилами, иногда их называют в литературе гипернуклеофилами<sup>4</sup>.  $\alpha$ -Эффект обнаруживает себя как значительное положительное отклонение от зависимости, описываемой уравнением Бренстеда<sup>5-7</sup>:

$$\lg k = \beta pK + C$$

$\alpha$ -Эффект продолжает вызывать неослабевающий интерес химиков. Отсутствие четкого понимания источника высокой реакционной способности  $\alpha$ -нуклеофилов привело к многочисленным исследованиям реакций различных типов, в том числе реакций при ненасыщенном и насыщенным углеродном атоме<sup>14-17</sup>. Интенсивно изучается проявление  $\alpha$ -эффекта у атомов азота, фосфора, серы, перекисного кислорода<sup>18, 17-20</sup>. Несколько лет назад появилось два обзора<sup>12, 13</sup>, посвященных  $\alpha$ -эффекту; эти обзоры имеют существенные недостатки: во-первых, неполно охвачены многообразные примеры проявления  $\alpha$ -эффекта в органической химии; во-вторых, обзоры несколько устарели, малодоступны и не включают работ советских авторов.

Цель настоящего обзора — систематизация экспериментальных наблюдений  $\alpha$ -эффекта в различных процессах химии органических соединений, обсуждение возможных причин его проявления и количественная оценка этого явления. Настоящий обзор включает литературу по 1976 г., работы 1977 г. охвачены неполностью.

## II. ПРОЯВЛЕНИЕ $\alpha$ -ЭФФЕКТА В ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

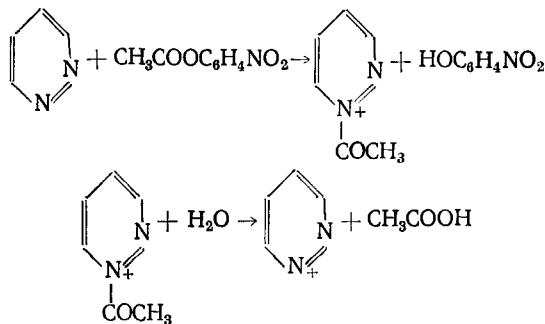
### 1. Реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода

К настоящему времени накоплен обширный материал о проявлении  $\alpha$ -эффекта в реакциях нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода. В рассматриваемых ниже реакциях  $\alpha$ -эффект исследован наиболее детально.

#### a) Реакции со сложными эфирами карбоновых кислот.

Реакции нуклеофильного замещения сложных эфиров карбоновых кислот с нуклеофилами различной природы изучены достаточно детально; накоплен значительный по объему фактический материал о проявлении  $\alpha$ -эффекта, особенно в реакциях с участием ацетариловых эфиров<sup>5, 16, 17, 20–23</sup>. Аномально высокую реакционную способность при взаимодействии с 4-нитрофенилацетатом показывают оксимат-анионы<sup>24</sup>, гидроксамовые<sup>26–28</sup> и транс-коричногидроксамовые кислоты<sup>29</sup>.  $\alpha$ -Эффект обнаружен для реакций 4-нитрофенилтиолацетата с гидразином в ацетонитриле<sup>30</sup>. Аналогичные явления высокой реакционной способности отмечены при взаимодействии бензгидроксамовых кислот и их N-метилзамещенных с фенилацетатом в 12%-ном водном этаноле<sup>31</sup>. Анион  $\text{ClO}_4^-$  взаимодействует с n-нитрофенилацетатом вдвое быстрее по сравнению с гидроксил-ионом, несмотря на то, что последний в 10<sup>9</sup> раз более основан<sup>16</sup>.

Аномальной реакционной способностью обладают некоторые гетероароматические азотсодержащие нуклеофилы (пиридазин, фтальазин, хинолин)<sup>24, 32</sup>. Пиридиновые основания и дигазины реагируют с 4-нитрофенилацетатом по механизму нуклеофильного катализа, заключающемуся в присоединении нуклеофила к субстрату с образованием N-ацилинтермедиата, который впоследствии быстро гидролизуется<sup>33, 34</sup>:



В отличие от пиразина, пиридинина и тиазола, пиридазин и изотиазол обнаруживают  $\alpha$ -эффект при взаимодействии с 2,4-динитрофенилацетатом<sup>24, 32</sup>. Показана высокая активность бензгидроксамовых кислот в реакциях с 4-нитрофенилбензоатом, 4-нитрофенил-4-нитробензоатом<sup>35</sup>. Отмечен  $\alpha$ -эффект для реакций гидразинолиза и гидроксиламинолиза сложных эфиров 8-ацетоксихинолина, 6-ацетоксихинолина, 4-(2'-ацетоксифенил) имидазола<sup>27</sup>.

В отличие от реакций аминолиза сложных эфиров<sup>5, 11, 16, 17, 21</sup>, реакции производных гидразина со сложными эфирами арилкарбоновых

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости  $k$ , моль/л·сек, реакций нуклеофильных реагентов с хлорформиатами (бензол, 25° С)<sup>47-53</sup>

Нуклеофил	$pK$	Этилхлорформят	Фенилхлорфор- мнат
$C_6H_5NH_2$	4,60	0,00374	0,183
$C_6H_5NHNH_2$	5,27	0,175	3,36
$C_6H_5N(C_2H_5)NH_2$	—	—	0,172
$C_6H_5CONHNH_2$	3,05	0,0510	1,33
$C_6H_5CON(CH_3)NH_2$	—	0,00576	0,174
$C_6H_5CSNHNH_2$	5,50	0,00410	0,0749
$C_6H_5CSN(CH_3)NH_2$	7,35	0,000721	0,150
$C_6H_5OCONHNH_2$	2,92	0,00752	0,196
$CH_3CONHNH_2$	3,24	0,0235	0,679
$4-CH_3C_6H_4SO_2NNH_2$	1,41	—	0,00529
$4-CH_3C_6H_4SO_2N(\mu-C_3H_7)NH_2$	1,35	—	0,00114
$(CH_3)_2C=NO^-$	12,40	8,35	—

кислот характеризуются отсутствием катализитического действия как за счет второй молекулы производного гидразина, так и за счет продуктов реакций<sup>36-38</sup>. Взаимодействие производных гидразина со сложными эфирами значительно ускоряется в присутствии небольших добавок карбоновых кислот, амидов и третичных аминов; константы скорости реакций находятся в линейной зависимости от концентрации катализатора<sup>37-40</sup>.

#### б) Реакции с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот.

Изучение кинетики реакций ароилгидразинов с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот в бензole показало высокую нуклеофильную реакционную способность ароилгидразинов по сравнению с аминами такой же основности<sup>41-46</sup>. Взаимодействие ацилгидразинов с ангидридами карбоновых кислот осложняется автокатализитическим влиянием карбоновых кислот, выделяющихся в ходе реакции<sup>42-44</sup>. Исключением является реакция бутирилгидразина с ангидридом янтарной кислоты; образующийся продукт этой реакции количественно выделяется из реакционной среды и не оказывает катализитического действия<sup>44</sup>.

Производные гидразина, амидоксимы, проявляют  $\alpha$ -эффект в реакциях с хлорформиатами (хлорангидридами хлоругольной кислоты) (табл. 1), тогда как при взаимодействии ариламинов с хлорформиатами аномальных повышений нуклеофильной реакционной способности не отмечено<sup>53, 54</sup>. Реакции хлорформиатов с производными гидразина подчиняются кинетическим уравнениям второго порядка для необратимых процессов; константы скорости, рассчитанные по этим уравнениям, хорошо сохраняют постоянство в ходе процесса и не зависят от концентрации исходных реагентов<sup>51, 52, 55-57</sup>. Гидразиды сульфокислот показывают высокую реакционную способность при взаимодействии с хлорангидридом акриловой кислоты<sup>58</sup>.

В случае реакций азотсодержащих нуклеофилов с ангидридом угольной кислоты установлена разделная бренстедовская зависимость для  $\alpha$ -нуклеофилов (гидразина, ацетилгидразина, семикарбазида, тиосемикарбазида, гидроксиламина и метоксиамина), с одной стороны, и аминов, не проявляющих  $\alpha$ -эффекта,— с другой<sup>59</sup>.

#### в) Реакции с карбоновыми кислотами.

Харрис и Стоун<sup>60</sup>, исследуя кинетику реакций гидразина с ледяной уксусной кислотой при 25° С, установили, что ацилирование гидразина проходит намного быстрее по сравнению с аминами сходной основности. Взаимодействие гидразина и его замещенных с некоторыми карбоновыми кислотами в среде олеума проходит через ряд превращений с образованием 2,5-производных 1,3,4-оксадиазола<sup>61</sup>; при взаимодействии

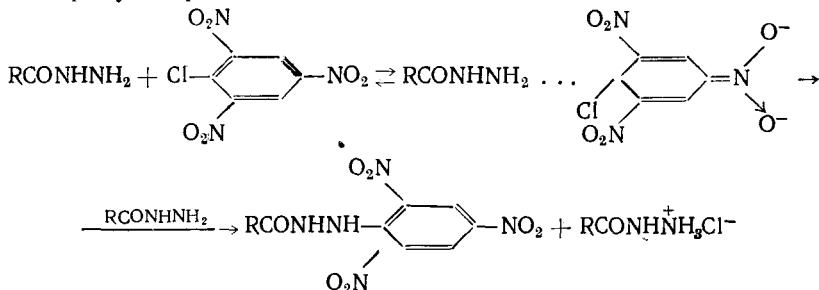
гидразина с двухосновными карбоновыми кислотами в эквимолярном соотношении образуются полиоксадиазолы<sup>62</sup>. Реакции конденсации гидразина и ацилгидразинов удовлетворительно протекают только с ароматическими карбоновыми кислотами, имеющими в ядре сильные электроноакцепторные заместители ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$  и др.)<sup>62, 63</sup>. Для кислот с электронодонорными группировками реакция осложняется процессом сульфирования бензольного кольца олеумом<sup>64, 65</sup>.

В реакции конденсации ацилгидразинов с карбоновыми кислотами в среде *m*-крезола при 120—180° стадией, определяющей скорость реакции, является медленное образование циклического комплекса между реагентами в переходном состоянии, который распадается с выделением воды и образованием соответствующего ацилгидразина<sup>66—69</sup>. Аналогичным образом проходит конденсация диацилгидразинов с двухосновными кислотами, приводящая в дальнейшем к образованию полимеров<sup>64, 65</sup>.

## 2. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода

Первым сообщением о проявлении  $\alpha$ -эффекта в соединениях с насыщенным атомом углерода явилась, по-видимому, работа Пирсона и Эддингтона<sup>14</sup>, в которой отмечалось, что бензилбромид реагирует с анионом  $\text{HOO}^-$  в 40 раз быстрее, чем с  $\text{HO}^-$ . Бензилбромид также проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с нейтральными формами амидоксимов и N-метилгидроксамовой кислотой<sup>70</sup>. Изучение реакционной способности гидразина, метоксиамина и ряда различных аминов по отношению к 2,4-дinitрогалогенбензолам в различных растворителях показало, что гидразин и метоксиамин показывают небольшие положительные отклонения на графике Бренстеда<sup>71—74</sup>. Галоген в 2,4-дinitрогалогенбензолах количественно замещается различными аминами, включая  $\alpha$ -нуклеофилы; по своей реакционной способности галогены располагаются в ряд  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ <sup>71—73</sup>. Реакционная способность производных гидразина уменьшается с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя. Эта же закономерность сохраняется и в реакциях пикрилхлорида с гидразидами карбоновых и диарилфосфиновых кислот<sup>46, 75</sup>.

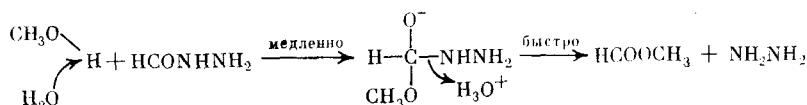
Реакция ацилгидразинов с пикрилхлоридом в бензole подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Предложен механизм реакции, включающий образование на медленной стадии продукта присоединения (промежуточного комплекса хиноидного строения), который, взаимодействуя со второй молекулой исходного ацилгидразина, превращается в продукты реакции<sup>76</sup>:



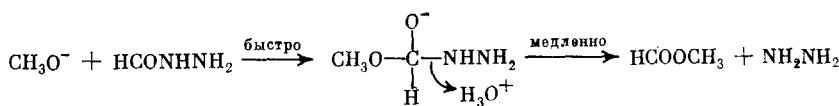
Хорошо установленным фактом является отсутствие  $\alpha$ -эффекта в реакциях гидразина и гидроксиамина с иодистыми алкилами; однако проявляется  $\alpha$ -эффект при взаимодействии 1,8-нафтиризина с  $\text{CH}_3\text{I}$ .

В данном случае необходимо, по-видимому, учитывать геометрическое расположение гетероатомов диамина (атомы азота с неподеленными парами электронов находятся в *peri*-положении) как возможность реализации аномальной нуклеофильной реакционной способности 1,8-нафтиризина<sup>32</sup>.

Формилгидразин в реакции метанолиза более реакционноспособен, чем амиды, не показывающие  $\alpha$ -эффекта<sup>17</sup>. При  $pH \leq 5$  процесс метанолиза заключается во взаимодействии реагентов с определяющим скорость образованием промежуточного соединения тетраэдрического строения, которое затем распадается с преимущественным образованием сложного эфира и амина:



Эта реакция подвержена общему основному катализу. При  $\text{pH} > 9$  метанолиз формилгидразина представляет собой определяющий скорость распад промежуточного соединения на продукты реакции <sup>77</sup>.



Отмечен значительный  $\alpha$ -эффект в реакциях малахитового зеленого (тетраметил-4-диаминотрифенилметана) с гидразином, метоксиамином,  $CN^-$  и  $HOO^-$ -ионами.

### 3. Реакции нуклеофильного замещения у атома фосфора

Систематические исследования реакций фосфатных эфиров показали проявление  $\alpha$ -эффекта для  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HOO}^-$ -ионов, гидразина и гидроксиламина<sup>82-86</sup>. Изопропиловый эфир фторангидрида метилфосфиновой кислоты («зарин», нервный газ) реагирует с ионом  $\text{HOO}^-$  в 50 раз быстрее по сравнению с ионом  $\text{HO}^-$ <sup>86, 87-90</sup>, несмотря на различия в константах основности в  $10^4$  раз (табл. 2). Отмечалось, что гидразин и гидроксиламин показывают аномальную реакционную способность при взаимодействии с анионами 4-нитрофенилметилфосфата<sup>91-93</sup>, 4-нитрофенилфосфата<sup>94</sup>, 2,4-динитрофенилметилфосфата<sup>84, 85</sup>. Высокая реакционная способность аниона 4-нитрофенилметилфосфата при взаимодействии с гидроксиламином и его N-алкилзамещенными свидетельствует в пользу О-замещения, причем для некоторых соединений возможно образование

Константы скорости  $k$ , л/моль·мин, реакций некоторых нуклеофилов с фосфатными эфирами<sup>85,86</sup>

Нуклеофил	pK	Зарин	Тетраэтил- пироfosfat	2,4-Динитрофенил- метилfosfat
$\text{HO}^-$	15,27	2 000	24	0,0505
$\text{HOO}^-$	11,60	94 000	2180	10,4
$\text{ClO}^-$	7,4	600	267	—
$\text{NH}_2\text{OH}$	6,2	2,6	26	0,053
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHO}^-$	8,8	1 020	160	—

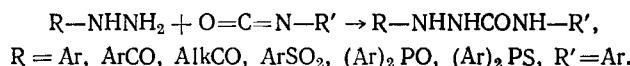
ние водородной связи с фосфорильным кислородом, что подтверждается потерей изотопного эффекта<sup>83</sup>. Гидроксимины относятся к нуклеофилам с необычайной активностью в реакциях с фосфорогорганическими соединениями<sup>86, 87, 95</sup>. Реакционная способность различных гидроксиминых и оксиматов с некоторыми органофосфорными антихолинэстеразами значительно выше, чем предполагалось на основании величин их основности<sup>86</sup>.

#### 4. Реакции нуклеофильного присоединения

##### a) Реакции с изоцианатами

По скорости взаимодействия с изоцианатами нуклеофилы можно расположить в ряд<sup>96</sup>:  $\text{AlkNH}_2 > \text{ArNH}_2 > \text{AlkOH} > \text{втор-}\text{AlkOH} \approx \text{H}_2\text{O} > \text{ArOH} > \text{RSH} > \text{RCOOH}$ ; положение N-замещенных гидроксиламинов в этом ряду не установлено. Известно, что  $\text{RNHOH}$  ( $\text{R} = \text{Alk, Ar}$ ) легко реагируют с изоцианатами по атому азота, но с ростом электроотрицательности заместителя появляется тенденция к одновременному N- и O-присоединению; N-замещенные гидроксиламины намного активнее соответствующих аминов в реакциях с изоцианатами<sup>97</sup>. Причиной этого является отталкивание неподеленных пар электронов смежных электротрицательных атомов в гидроксиламинах.

Фенилизоцианат реагирует с производными гидразина по следующему уравнению<sup>98-109</sup>:



Установлено, что ни исходные реагенты, ни образующиеся в ходе реакции продукты (замещенные семикарбазида) не оказывают влияния на скорость взаимодействия производных гидразина с фенилизоцианатом. Влияние заместителей различной электронной природы на реакционную способность производных гидразина в реакциях с фенилизоцианатом описывается уравнением Гамметта — Тафта. В реакциях фенилизо-

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости  $k$ , л/моль·сек, реакций нуклеофилов с фенилизоцианатом и фенилтиоизоцианатом (бензол, 25° С)<sup>50, 99-106</sup>

Нуклеофил	pK	Фенилизоцианат	Фенилтиоизоцианат
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PONHNH}_2$	3,02*	0,449	0,000411
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$	2,96*	0,0826	0,000184
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PONHNH}_2$	2,62*	0,140	0,0000867
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$	2,51*	0,00534	0,0000203
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNHNH}_2$	2,70*	0,0878	0,0000958
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$	2,66*	0,0134	0,0000519
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{**}$	4,19*	0,00142	0,0000301
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	5,27	1,09	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$	3,05	1,92	—
$\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$	3,24	0,614	—
$4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2^{**}$	5,12	0,00386	0,0000843
$4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$	1,41	0,0539	0,000396
$4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	1,36	0,00512	—
$4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2$	1,35	0,00397	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2$	1,24	0,0432	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCONHNH}_2$	2,92	0,145	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	5,20	0,00777	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	4,99	0,00193	—

\* Измерены в 50%-ном водном этаноле.

\*\* Приведено для сравнения.

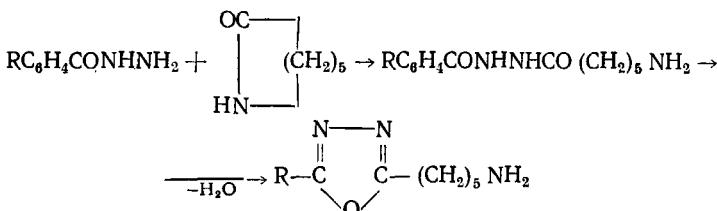
цианата с ацилгидразинами алифатического ряда наблюдается раздельная корреляция для углеводородных радикалов и водорода, с одной стороны, и для электроотрицательных заместителей, с другой стороны, что обусловлено различным механизмом действия этих заместителей<sup>99</sup>.

Повышенная реакционная способность производных гидразина в реакциях с фенилизоцианатом (табл. 3) связана с действием смежного с нуклеофильным центром атома азота иминогруппы. Предполагается, что  $\alpha$ -эффект в таких реакциях обусловлен значительным сдвигом неподеленной пары электронов атома азота иминогруппы в переходном состоянии, причем необходимым условием проявления  $\alpha$ -эффекта является участие атома водорода иминогруппы в образовании водородной связи с атомом кислорода (либо с другим электроотрицательным атомом) изоцианата<sup>98-102, 108</sup>. Уменьшение реакционной способности производных гидразина при взаимодействии с фенилтиоизоцианатом обусловлено, по-видимому, трудностью образования водородной связи типа водород иминогруппы — атом серы в переходном состоянии<sup>108, 109</sup>.

Кинетические исследования реакции синтеза мочевины при взаимодействии аминов с циановой кислотой показали, что гидразин по крайней мере в 10 раз более активен, чем предполагалось, исходя из его основности и поляризуемости<sup>110</sup>.

#### б) Реакции с $\epsilon$ -капролактамом.

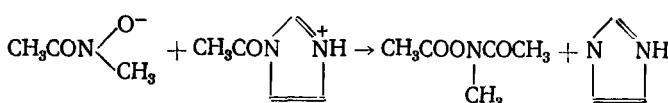
Реакции ароилгидразинов с  $\epsilon$ -капролактамом при 160—270° в *m*-крезоле, декалине и без растворителей протекают по следующей схеме<sup>111, 112</sup>:



Реакции ароилгидразинов с  $\epsilon$ -капролактамом в растворе *m*-крезола описываются кинетическими уравнениями второго порядка для необратимых процессов<sup>111</sup>. Взаимодействие бензоилгидразида, фенилгидразина, семикарбазида, карбогидразида с  $\epsilon$ -капролактамом в среде *m*-крезола проходит за 10—20 час при 250°, тогда как с анилином заметных изменений не наблюдается даже за 100 час<sup>113</sup>. Введение небольших добавок первичных и третичных аминов, а также производных карбоновых кислот, не влияет на скорость реакции  $\epsilon$ -капролактама с бензоилгидразином, тогда как сами карбоновые кислоты, являясь бифункциональными катализаторами, ускоряют процесс<sup>111, 112</sup>.

#### 5. Другие случаи проявления $\alpha$ -эффекта

*N,N*-Диалкилгидроксиламины реагируют более быстро с *трет*-бутилперекисью по сравнению с другими диалкиламинаами, что используется при синтезе нитренов<sup>114</sup>. Константы скорости гидразина и гидроксиламина в реакциях с 4-нитрофенилсульфатом выше в несколько раз по сравнению с близкими им по основности аминами<sup>117</sup>. Обнаружен  $\alpha$ -эффект для *N*-метил-*N*-ацетилгидроксиламина, реагирующего с ацетилимидазолом<sup>115</sup>:



Указывается на аномальную активность ацетилимидазола в реакциях гидразинолиза<sup>116–118</sup>, метоксиаминолиза N-ацетилтриазола<sup>116</sup>, а также 2-ацетил-3,4-диметилтиазолий иодида — при взаимодействии с гидроксиламином (в отличие от близкого по основности, но малореакционно-способного имидазола)<sup>119</sup>. Показана неприменимость бренстедовского соотношения между логарифмом константы скорости реакции и основностью/кислотностью катализатора при гидролизе 4-толил-N,N-диметил-ацетилидата, катализируемого кислотами и основаниями<sup>116</sup>.

Реакции  $\delta$ -тиовалеролактона с гидразином и морфолином подвержены общему кислотному и общему основному катализу<sup>120</sup>. Гидразинолиз  $\delta$ -тиовалеролактона протекает намного быстрее по сравнению с морфолинолизом того же тиоэфира, что обусловлено  $\alpha$ -эффектом<sup>121</sup>.

Двухцентровым нуклеофилам (гидразину, гидроксиламину и их производным) в реакциях с гетероциклическими, содержащими полярные двойные связи ( $C=X$ , где  $X=O, S, NP$ ) присуща повышенная реакционная способность по сравнению с одноцентровыми (аммиаком, первичными аминами, 1,1-дизамещенными гидразина, сульфид- и гидроксил-ионами, например)<sup>122</sup>.  $\alpha$ -Эффект может существенно сказываться на стадии, определяющей скорость реакции рециклизации и влиять на направленные перестройки; кроме того, двухцентровые нуклеофилы при перестройке цикла могут вступать в него одним или двумя гетероатомами<sup>122</sup>.

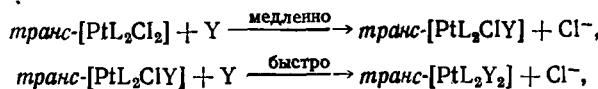
Отмечен  $\alpha$ -эффект в реакциях нуклеофильного присоединения алифатических 1,1-динитрокарбанионов к метилакрилату и метилвинилкетону в воде и 50%-ном водном диоксане (по Михаэлю)<sup>123, 124</sup>. Практическое равенство  $\beta$ -постоянных Бренстеда в случаях реакций присоединения метилакрилата и метилвинилкетона и рекомбинации карбаниона при взаимодействии с протоном, а также одинаковые величины энтальпий активации названных реакций свидетельствуют о существовании общей стадии, связанной с локализацией заряда на углеродном атоме динитрокарбаниона при изменении гибридизации этого атома от  $sp^2$  до  $sp^3$ <sup>124</sup>. Скорость реакции Михаэля в воде при 30° С возрастает в 3400 раз (в 50%-ном водном диоксане — в 4200 раз) для карбанионов при  $R=F$  по сравнению с карбанионами  $R=CH_3, C_2H_5$ , что обусловлено, по-видимому, отталкиванием одиночных пар  $p$ -электронов атома фтора и карбанионного углерода (т. е. дестабилизацией  $sp^2$ -гибридизованного углерода за счет атома фтора, находящегося в  $\alpha$ -положении)<sup>124</sup>.

Аномальной реакционной способностью характеризуются серии карбанионов N-замещенных 1,1-динитроацетамидов  $RNHCOH(NO_2)_2$  при нуклеофильном присоединении к метилвинилкетону по Михаэлю в воде и метаноле в интервале температур 10—50° С; достоверность действенности  $\alpha$ -эффекта в этих реакциях авторы показывают анализом влияния различных структурных факторов на нуклеофильность по уравнениям ЛСЭ<sup>125</sup>.

Скорость реакции ферроцинилметилирования алифатических 1,1-динитрокарбанионов в 50%-ном водном метаноле при 45—60° С не зависит от основности анионов 1,1-динитроалканов<sup>126</sup>. Влиянием  $\alpha$ -эффекта обусловлена, по-видимому, высокая скорость реакции ферроцинилметилирования и отсутствие процесса О-алкилирования динитрокарбанионов. Изучение кинетики реакции солей ферроцинилметилпиридиния сmono- и динитрокарбанионами позволило обоснованно подойти к выбору оптимальных условий препаративного синтеза  $\beta$ -нитро- и  $\beta,\beta$ -динитроалкильных производных ферроцина.

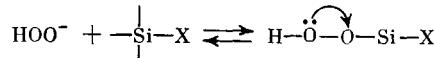
Взаимодействие комплексов платины (II) с гидразином, гидроксиламином, анионами кислот, аммиаком, пиридином осуществляется в две стадии; первая стадия является медленной, определяющей скорость

процесса<sup>127, 128:</sup>



где L — органический лиганд, в составе которого могут быть пиридин, пиперидин, Р(С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; Y — нуклеофильный реагент. Величины нуклеофильных реакционных констант двухвалентной платины в реакциях с гидразином и гидроксиламином значительно выше, чем при взаимодействии комплексов с пиридином, амиаком, ионами NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и N<sub>3</sub><sup>-</sup>; последнее означает, что  $\alpha$ -эффект обуславливает гораздо большую реакционную способность  $\alpha$ -нуклеофилов по сравнению с другими азотсодержащими соединениями<sup>127, 128</sup>.

Большой активностью, чем предполагалось, обладают гидразин, гидроксиламин, ион НОО<sup>-</sup> в реакциях с октаэдрическим катионом *трис*-(ацетилацетоната) кремния (IV)<sup>129</sup>. Высокая реакционная способность таких нуклеофилов приписывается влиянию  $\alpha$ -эффекта, который проявляется в том, что неспаренные электроны стабилизируют переходное состояние, компенсируя таким образом потерю электронов нуклеофильным атомом<sup>1</sup>:



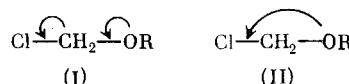
Взаимодействию реагентов способствует высокий положительный заряд на атоме кремния и незаполненные наружные d-орбитали катиона *трис*-(ацетилацетоната) кремния (IV)<sup>129</sup>. Сандер и Дженкс<sup>130</sup> указывают на чрезвычайно высокую реакционную способность иона НОО<sup>-</sup> при взаимодействии с альдегидами уксусной и муравьиной кислот.

Экспериментальный материал по реакционной способности  $\alpha$ -карбонфункциональных соединений элементов IV б группы «мезоидов»

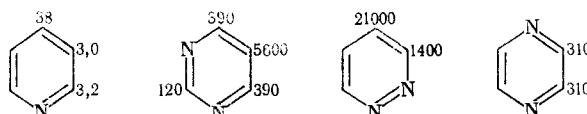
 (где M=Si, Ge, Sn, т. е. атомы с вакантными d-орбиталями; X=Hal, N, O, S), а также исследования с помощью ИК-, ЯМР-, ЯКР-спектроскопии и других физических методов указывают на аномальное поведение названных реагентов<sup>131, 132</sup>. Частоты <sup>35</sup>Cl в спектрах ЯКР мезоидов подтверждают, что механизм передачи электронного влияния при M=Si, Ge, Sn значительно отличается от чисто индукционного эффекта при M=C; наряду с индукционным эффектом имеет место внутримолекулярная координация между атомами M и X<sup>132</sup>. Если M — атом с вакантными d-орбиталями, то частота <sup>35</sup>Cl выше, чем у соответствующего органического аналога (т. е. при M=C)<sup>133</sup>. Если M — атом с неподеленными парами электронов, то, наоборот, частота <sup>35</sup>Cl оказывается ниже. Более глубокий анализ спектров ЯКР для соединений подобного типа привел к выводу о том, что закономерность в изменении частот связана прежде всего с величинами электроотрицательности атома M. Обнаруженной закономерности подчиняются спектры ЯКР <sup>35</sup>Cl для всех хлорпроизводных азотсодержащих гетероциклических соединений<sup>134</sup>. Различной электроотрицательностью атомов азота обусловлены большие различия частот <sup>35</sup>Cl спектров ЯКР при расположении атомов хлора в  $\alpha$ -положении к атомам азота пиридинового и пиррольного типов в 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазолов<sup>135</sup>.

Более высокая реакционная способность атома галогена (хлорметил) алкиловых эфиров по сравнению с соответствующими галогеналкликами неоднократно интерпретировалась с точки зрения электронной теории. Аномально низкие значения частот <sup>35</sup>Cl приписываются<sup>136</sup> либо взаимодействию между неподеленной парой электронов атома кислорода и

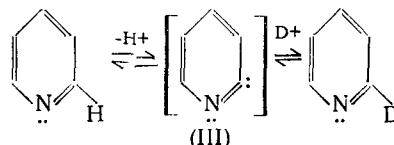
σ-электронами связи C—Cl (I), либо образованию внутримолекулярной трехцентровой связи (II):



Золтевич с сотр.<sup>137</sup> установил неэквивалентность скоростей изотопного H—D-обмена для различных положений гетероароматического ядра пиридина, пиримидина, пиридиназина и пиразина (цифрами указаны увеличенные в 10<sup>6</sup> раз значения констант скоростей второго порядка при 164,6° С, измеренные в среде CH<sub>3</sub>OD—CH<sub>3</sub>ONa):

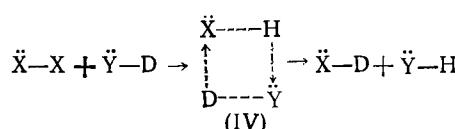


Наименьшую способность к H—D-обмену показывают положения, либо смежные с атомом азота, либо расположенные между двумя атомами азота. В пиридине катализируемый основаниями дейтерообмен легче проходит в положении 4<sup>138</sup>, хотя из расчета зарядов по Хюккелю следует, что положение 2 должно быть наиболее «кислым»<sup>137</sup>. Расчеты по расширенному методу Хюккеля показывают, что 2-карбанион пиридина дестабилизирован влиянием неподеленных пар электронов<sup>138</sup>. Потеря стабильности гетероцикла обусловлена интермедиатом (или переходным состоянием) (III), образование которого сопровождает перенос протона из положения, смежного с атомом азота<sup>13</sup>:

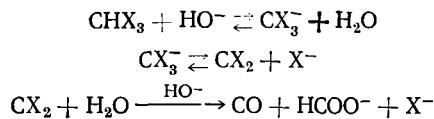


Уменьшенная активность α-углеродных атомов в реакциях изотопного обмена является результатом действия двух факторов: уменьшения s-характера связи водорода с углеродным атомом, соседним с азотом нуклеофила, а также отталкивания между электронными парами азота и зарождающегося карбаниона<sup>137, 141</sup>.

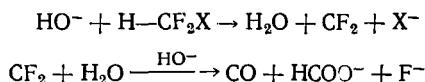
Следует упомянуть об α-эффекте при обмене водорода на дейтерий тяжелой воды в растворах аммиака, солей аммония и сахарозы<sup>142</sup>. Способность водорода к обмену зависит от природы связи: в связях водорода с Hal, O, N, S, Se и с другими атомами с неподеленными парами электронов; обмен осуществляется очень легко и во многих случаях мгновенно. Обмен водорода для связей C—H, как правило, очень затруднен и может быть ускорен лишь в присутствии сильных оснований, способствующих отрыву протона и сильных кислот, облегчающих передачу дейтерия либо, наконец, при наличии подходящих заместителей, ослабляющих связь C—H. Дейтерообмен происходит в реакционном комплексе (IV), образованном водородными связями (X и Y—атомы или части молекул):



Максимальная скорость щелочного гидролиза галоформов  $\text{CHX}_3$ , ( $\text{X}=\text{Hal}$ ) — явление общее для всех галогенметанов<sup>143, 144</sup>. Например, скорость гидролиза  $\text{CHCl}_3$  в 1000 раз выше, чем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , а скорость гидролиза галоформов, содержащих бром, примерно на три порядка выше по сравнению с  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  или  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ . Карбены являются промежуточными продуктами щелочного гидролиза галоформов; 1,1-эlimинирование осуществляется по механизму мономолекулярного отщепления в сопряженном основании:

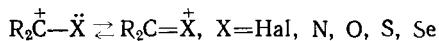


Введение атома фтора в галоформ показывает наиболее заметный кинетический эффект по сравнению с другими галогенами. Дифторзамещенные метана ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHF}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHF}_2$ ) подвергаются гидролизу намного быстрее, что противоречит приведенному механизму. Хайн<sup>143–145</sup> истолковывает эти результаты из предположения одностадийного механизма бимолекулярного 1, 1-отщепления:

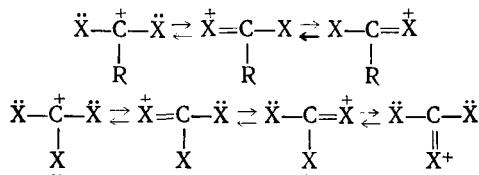


На реакционную способность карбенов, содержащих  $\alpha$ -гетероатомы с неподеленными парами электронов, существенное влияние оказывает электронное смещение от гетероатома к электронодефицитному карбеновому углероду. Если гетероатом связан двойной связью с карбеновым углеродом, то смещение электронной плотности приводит к образованию устойчивых соединений как изонитрилов, производных гремучей кислоты и окси углерода<sup>145</sup>; данные соединения не обнаруживают электрофильных свойств, а ведут себя как более или менее активные нуклеофилы.

Карбеновые ионы стабилизируются неподеленной парой электронов гетероатома X, расположенного в  $\alpha$ -положении к катионному центру<sup>146–148</sup>:

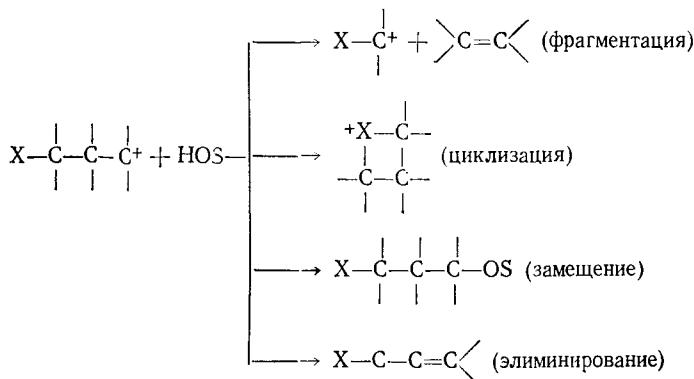


Стабилизирующий эффект резко возрастает, если электронодефицитный атом углерода связан с двумя или даже тремя электронодонорными гетероатомами X<sup>147</sup>:



Устойчивость карбокатиона, образующегося при сольволизе карбониевых ионов, исключительно высока в тех случаях, когда соседний с карбониевым центром атом обладает неподеленными парами электронов, симметрия орбиталей которых благоприятна для перекрывания с вакантной p-орбиталью карбониевого центра. Сольволиз карбониевых ионов, содержащих  $\alpha$ -заместители с неподеленными парами электронов, сопро-

вождается взаимно конкурирующими реакциями<sup>149, 150</sup> (HOS — растворитель):



### III. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГЕНТОВ

Зависимость  $\alpha$ -эффекта от природы реагентов подробно проанализирована в обзоре<sup>13</sup>, поэтому в настоящем разделе остановимся лишь на примерах, где  $\alpha$ -эффект утрачивает силу (исчезает). Эпштейн<sup>3</sup> предложил тесную взаимосвязь проявления  $\alpha$ -эффекта с природой участников реакции нуклеофилы и субстрата. Наряду с приведенными выше примерами реакций, где отмечен  $\alpha$ -эффект для гидразина и его производных, появились данные о реакциях, в которых гидразин не проявляет повышенной реакционной способности<sup>151, 152</sup>. Так, если  $\alpha$ -эффект возможен при взаимодействии 4-нитрофенилацетата с гидразином и метилгидразином, то N,N-диметилгидразин не обнаруживает высокой активности; точка, соответствующая указанному нуклеофилу, укладывается на бренстедовскую прямую для первичных и вторичных аминов<sup>8</sup>.

Показан  $\alpha$ -эффект для реакций гидразина, гидроксиламина, сульфида и других нуклеофилов с иодистым метилом в метаноле<sup>126</sup>; в то же время не отмечена аномальная реакционная способность этого субстрата при взаимодействии с гидразином, гидроксиламином и их монометилпроизводными в водной среде<sup>15</sup>. Работа<sup>15</sup> явилась, пожалуй, первым сообщением об  $\alpha$ -эффекте при взаимодействии нейтральных нуклеофилов с насыщенными субстратами. Не отмечен  $\alpha$ -эффект в реакциях иодистых алкилов с гидразином в ацетонитриле<sup>152</sup>, иодистый метил не показывает повышенной активности в реакциях с гетероароматическими азотсодержащими нуклеофилами (в том числе с пиридинами, диазинами и их аналогами) в диметилсульфоксиде при 23° С<sup>32</sup>. Гидразин и метоксиамин реагируют с 2,4-динитрохлорбензолом с крайне незначительным проявлением  $\alpha$ -эффекта<sup>71</sup>.

Систематическое исследование нуклеофильных реакций фосфатных эфиров выявило наличие  $\alpha$ -эффекта у гидразина и гидроксиламина<sup>84, 85</sup>. Однако в реакциях моноаниона 4-нитрофенилметилфосфоната с гидразином, пиридазином  $\alpha$ -эффект отсутствует; другие нуклеофильные реагенты при взаимодействии с этим субстратом показывают очень несущественный  $\alpha$ -эффект<sup>91-93</sup>. Гидразин как нейтральный реагент в этих реакциях обнаруживает крайне незначительные отличия реакционной способности относительно других  $\alpha$ -нуклеофилов<sup>88</sup>; не отмечен  $\alpha$ -эффект в реакциях гидразинолиза фосфатных эфиров<sup>94</sup>.

«Нормальной» реакционной способностью обладают  $\alpha$ -нуклеофилы, не способные к участию в образовании переходного состояния по типу

пушпульного механизма<sup>8, 16, 153</sup>. Некоторые амидоксимины очень медленно реагируют с зарином и дизопропилфосфонфторидатом; N-трифенилметилгидроксиламин вовсе не реагирует с этими субстратами<sup>154</sup>.  $\alpha$ -Эффект не обнаружен при взаимодействии нитроэтана с гидразином, метилгидразином, гидроксиламином<sup>151</sup>, иодистыми алкилами<sup>32, 152</sup>; последнее свидетельствует прежде всего о тесной связи  $\alpha$ -эффекта с типом переходного состояния (точнее, с величиной  $\beta$ -постоянной Бренстеда). По аналогии с реакциями переноса протона<sup>15, 155</sup> высокие значения  $\beta$  следовало бы отнести к значительной степени образования связи в переходном состоянии. Однако подобная аналогия не совсем корректна, что следует из постулата Хэммонда<sup>156</sup>.

Отсутствует  $\alpha$ -эффект в реакциях N,N-диметилгидразина с 2-фенил-L-4-бензилоксазолоном<sup>10</sup>, что объясняется невозможностью образования водородной связи с карбонильным кислородом.

В процессе депротонирования трет-бутилмалононитрила все нуклеофилы (в т. ч. гидразин, гидроксиламин, метоксиамин, перекисные ионы) показывают «нормальную» реакционную способность, укладываясь на единую общую прямую графика Бренстеда<sup>155, 157</sup>. Не отмечен  $\alpha$ -эффект при взаимодействии 2,4-динитрохлорбензола с гидразином и метоксиамином<sup>46</sup>, пикрилхлорида с гидразидами карбоновых кислот<sup>50</sup>, N-алкил-N-арилгидразинами<sup>50</sup>, гидразидами кислот фосфора и их N-этилизамещенными<sup>104</sup>.

Не ясна причина отсутствия  $\alpha$ -эффекта в реакциях 2,4-динитрофенил-ацетата с пиридином и пиридазином при 25°С в воде<sup>5, 33, 158</sup>. Рассматриваемый пример тем более удивителен, что для этих нуклеофилов установлено значительное по величине взаимодействие неспаренных электронов двух атомов азота, подтвержденное расчетами по методу МО<sup>159</sup> и фотоэлектронными спектрами<sup>160</sup>.

Из приведенных выше примеров становится ясным, что  $\alpha$ -эффект зависит как от типа субстрата, так и от природы нуклеофила. К настоящему времени собран достаточно убедительный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что  $\alpha$ -эффект субстрата зависит прежде всего от валентного состояния углеродного атома субстрата, укладываясь в следующий ряд:  $sp > sp^2 > sp^3$ . Эта зависимость количественно проиллюстрирована — соотношения констант скоростей  $k_{\text{ноо}}/k_{\text{но-}}$  для реакций с бромфенилуксусной кислотой, 4-нитрофенил-ацетатом, бензонитрилом указывают на различие величины  $\alpha$ -эффекта, обусловленного атомом углерода в случае различных валентных состояний<sup>161</sup>. Предполагается, что  $\alpha$ -эффект атома углерода усиливается с возрастанием s-характера связующих орбиталей<sup>152</sup>.

#### IV. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ПРОЯВЛЕНИЯ $\alpha$ -ЭФФЕКТА

В настоящее время установлены и проанализированы возможные причины  $\alpha$ -эффекта<sup>8, 128</sup>, главные из которых: дестабилизация основного состояния нуклеофила, обусловленная электростатическим отталкиванием между электронами смежных электроотрицательных атомов<sup>32, 162</sup>; стабилизация переходного состояния вследствие перекрывания орбиталей неподеленных пар электронов<sup>12, 13</sup>; уменьшенная сольватация  $\alpha$ -нуклеофилов по сравнению с реагентами, не обнаруживающими  $\alpha$ -эффекта<sup>15, 163, 164</sup>; стабилизация продуктов реакции (этот фактор стабилизирует также и переходное состояние<sup>79, 115, 165</sup>); поляризуемость переходного состояния<sup>163</sup>. За последние годы к названным причинам  $\alpha$ -эффекта добавилось несколько новых<sup>4</sup>. Ниже подробно рассмотрены некоторые вероятные причины  $\alpha$ -эффекта, однако любая из них в отдельности не объясняет полностью природу рассматриваемого явления.

## 1. Дестабилизация основного состояния

Первое предположение о дестабилизации основного состояния нуклеофила, как возможной причине аномальной реакционной способности, высказано еще в 1962 г.<sup>162</sup>. Причиной проявления  $\alpha$ -эффекта производными гидразина может быть различие свободных энергий основного состояния исходных реагентов и продуктов реакции<sup>32, 79, 166</sup>. Энергия основного состояния повышается вследствие электростатического отталкивания между электронами смежных электроотрицательных атомов<sup>8, 162</sup>. Данный вывод подтверждается фотоэлектронной и ЯМР-спектроскопией замещенных гидразинов<sup>167–170</sup>. Отталкивание неподеленных пар электронов в молекулах типа  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{HClO}$  и  $\text{ClF}$ <sup>171–174</sup> вносит серьезные ошибки при оценке величин энталпий взаимодействия и теплот диссоциации аддуктов кислот Льюиса и оснований по уравнению Драго—Вейланда, приводя к значительному занижению этих величин<sup>175, 176</sup>. Отталкиванием электронных пар обусловлено источное предсказание величин длин связей и теплот образования  $\alpha$ -нуклеофилов; вычисленные длины связей слишком малы, а теплоты образования, рассчитанные по некорректно определенным длинам связей имеют отрицательные величины<sup>177</sup>.

Повышение энергии основного состояния содействует уменьшению энергии активации, что приводит к увеличению констант скорости; однако отталкивание неподеленных электронных пар должно привести и к повышению основности. Параллельное увеличение констант скорости и основности, по-видимому, не должно вызывать заметного несоответствия между основностью и реакционной способностью, наблюдаемого экспериментально<sup>8</sup>. Для гидразина и его производных электростатическое отталкивание между неподеленными парами электронов атомов азота уменьшается в переходном состоянии вследствие понижения заряда на атоме азота аминогруппы, неподеленная пара электронов которой участвует в сопряжении с образующейся связью, стабилизируя тем самым переходное состояние<sup>178, 179</sup>. Кроме того, подобное сопряжение является причиной повышения электронной проводимости мостиковой NH-группы монозамещенных гидразинов в реакциях с карбонилсодержащими субстратами ( $z_{\text{НН}} \sim 1$ )<sup>51, 99, 104</sup>. Влиянию отталкивания неподделенных пар электронов в основном состоянии приписывают низкие величины энергии связей N—X, O—X, F—X (X — электроотрицательный атом), ослабление указанных связей возрастает с увеличением электроотрицательности X<sup>180</sup>.

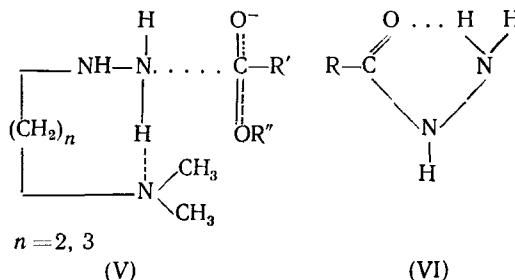
## 2. Стабилизация переходного состояния

Стабилизация переходного состояния может быть обусловлена: внутримолекулярным общим основным катализом, резонансным взаимодействием. Эпштейн<sup>181</sup> предложил кислотно-основные механизмы реакций при нуклеофильной атаке на эфиры (особенно с образованием водородных связей); подобные механизмы обсуждаются в более поздних работах<sup>158, 182, 183</sup>. Бифункциональный катализ и резонансная стабилизация рассмотрена в работах Джэнкса<sup>158</sup>.

### a) Внутримолекулярный общий основной катализ

Константы скорости реакций 2-диметиламиноэтилгидразина и 3-диметиламинопропилгидразина с фенилацетатом в 1000 раз выше, чем следовало ожидать, исходя из их основности<sup>184</sup>. Высокая реакционная способность диметиламиноалкилгидразинов обусловлена внутримолеку-

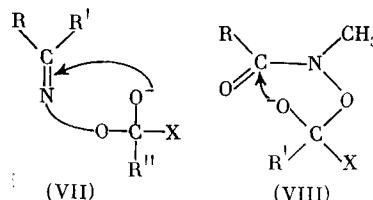
лярным общим основным катализом (см. (V)):



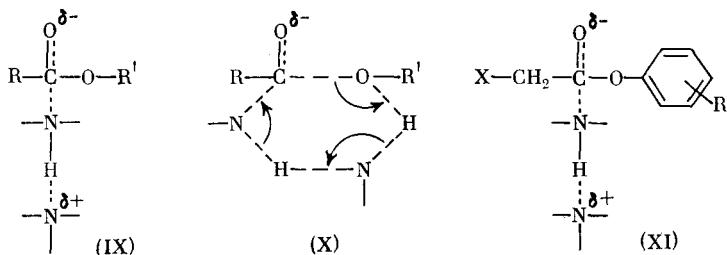
Действенность катализа (V) подтверждается зависимостью константы скорости реакции от концентрации диметиламиногруппы в виде свободного основания<sup>184</sup>.

Повышенную реакционную способность гидразидов карбоновых кислот в реакциях с карбонилсодержащими субстратами можно объяснить внутримолекулярным общим основным катализом, осуществляемым за счет образования внутримолекулярной водородной связи типа (VI). На образование таких внутримолекулярных связей указывают сдвиг частот валентных колебаний  $\nu_{C=O}$  и  $\nu_{N-N}$  в ИК-спектрах гидразидов карбоновых кислот<sup>185, 186</sup>, измеренные величины дипольных моментов<sup>187</sup>, а также исследования структуры гидразидной группировки методом ППДП/2<sup>188</sup>. Замена атома кислорода карбонильной группы менее электроотрицательным атомом серы приводит, с одной стороны, к повышению основности аминогруппы, а с другой — к уменьшению подвижности атома водорода аминогруппы, что препятствует образованию внутримолекулярной водородной связи; последнее является наиболее вероятной причиной понижения реакционной способности тиобензоилгидразина<sup>32, 48</sup>. Феноксикарбонилгидразин, в котором внутримолекулярная водородная связь типа (VI) не обнаружена<sup>189</sup>, показывает гораздо меньшую реакционную способность по сравнению с бензоилгидразином, несмотря на близкие по величине константы основности<sup>48, 99</sup>. Очевидно, внутримолекулярный общий основной катализ оказывает некоторое влияние на реакционную способность гидразина и его производных. Однако на основании этого предположения нельзя объяснить меньшую реакционную способность N-метил-N-бензоилгидразина в реакциях с этилхлорформиатом<sup>48</sup>, фенилхлорформиатом<sup>50–52, 55</sup>, сложными эфирами<sup>38</sup>, а также отсутствие повышенной активности производных гидразина в реакциях с пикрилхлоридом<sup>46, 75</sup>; в отмеченных реакциях должен был бы иметь место внутримолекулярный общий основной катализ, поскольку наличие N-метильных групп, по-видимому, не будетказываться на его проявлении<sup>184</sup>.

Внутримолекулярным общим основным катализом можно объяснить проявление  $\alpha$ -эффекта в реакциях ацилирования нейтральных амидоксимов<sup>57</sup> и оксимат-анионов с 4-нитрофенилацетатом (VII)<sup>9</sup>.  $\alpha$ -Эффект N-метилгидроксамовых кислот объясnen сходным механизмом (VIII)<sup>189</sup>:



Как показали Брюс с сотр.<sup>183</sup>, аминолиз сложных эфиров также может включать общий основной катализ (IX)–(XI):



Схеме (IX) соответствует делокализация отрицательного заряда  $\delta^-$  на карбонильном атоме кислорода, (X) — циклический протонный перенос, (XI) — локализация заряда  $\delta^-$  на фенольном атоме кислорода.

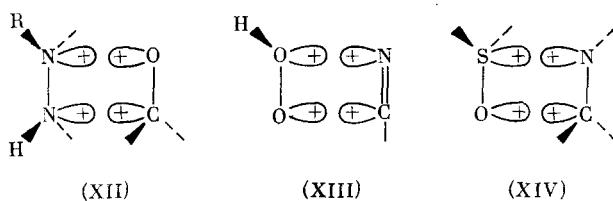
(II) — окиснодициарбид — на фенольном атом кислорода.

Высокая активность гидразина в реакциях с эфирами 4-(2'-ацетоксифенил)имидазола, 6-ацетоксихинолина, 8-ацетоксихинолина обусловлена тем, что соседняя имидазольная группа способствует высокой скорости взаимодействия реагентов, выступая в роли внутримолекулярного общего основного катализатора; в этих же условиях фенилацетат реагирует с гидразином в 40 раз медленнее по сравнению с 6-ацетоксихинолином<sup>27</sup>.

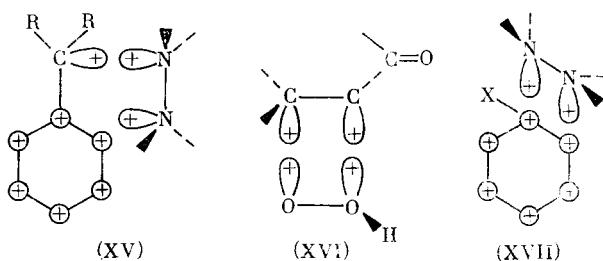
б) Образование переходного состояния ароматического характера

Либман и Полак<sup>190</sup> предложили объяснение  $\alpha$ -эффекта, основанное на учете взаимодействия орбиталей электронных пар в переходном состоянии, отсутствующего как в исходных реагентах, так и в продуктах реакции. Данная интерпретация  $\alpha$ -эффекта учитывает то обстоятельство, что высокая активность наблюдается только для субстратов с  $\pi$ -орбиталью, и намного лучше истолковывает увеличение реакционной способности, чем предсказывалось на основании анализа стабильности продуктов реакции.

На основании такого подхода показано, что присоединение гидразина к карбонильной группе приводит к возникновению шестизелектронного ароматического переходного состояния (XII); переходное состояние аналогичного типа образуется, вероятно, в результате присоединения перекисного иона к бензонитрилу (XIII) и бисульфита к оксимам (XIV).<sup>177</sup>

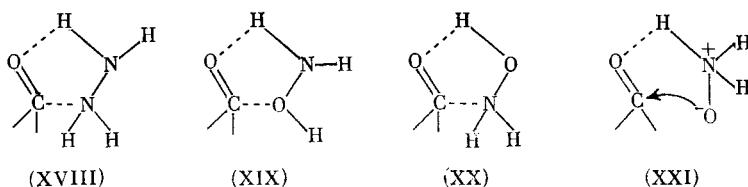


Проявление  $\alpha$ -эффекта в реакциях присоединения  $\alpha$ -нуклеофилов к малахитовому зеленому<sup>78, 79</sup> может быть объяснено образованием в ходе реакции циклического переходного состояния, обладающего ароматическим характером. Если рассматривать малахитовый зеленый как замещенный бензил-катион, то (XV) можно представить как переходное состояние, включающее 10 электронов, вследствие чего система приобретает ароматический характер<sup>190</sup>:



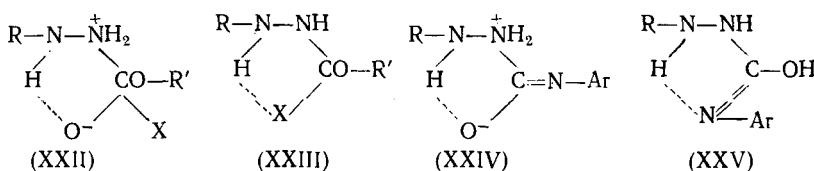
Присоединение перекисных ионов в реакции Михаэля<sup>121, 122</sup> и переходные состояния в реакциях ароматического нуклеофильного замещения показаны в структурах (XVI), (XVII)<sup>120</sup>.

Гидразин и его производные способны к бифункциональному (электрофильно-нуклеофильному) взаимодействию с карбонилсодержащими субстратами (сложными эфирами, галогенангидридами, ацилмочевиной, ангидридами, оксазолоном). Переходное состояние названных реакций иллюстрируется схемами (XVIII)–(XXI):



Реакция оксазолона с гидроксиламином является конкурирующей между атомами кислорода и азота, в которой реализуется бифункциональная атака нейтральной молекулы гидроксиламина (XIX)–(XX). Кроме того, не исключается возможность атаки кислородного атома в форме цвиттер-иона (XXI); последней схемой объясняется образование значительного количества О-ацилпроизводного оксазолона<sup>10</sup>. Появление стабильных переходных состояний описывает Эпштейн с сотр.<sup>89</sup> для реакций зарина и иона  $\text{ClO}_4^-$  с различными фосфорсодержащими субстратами.

Переходное состояние ароматического характера в реакциях монозамещенных гидразина с карбонилсодержащими субстратами образуется за счет возникновения водородной связи между атомом кислорода (или другим электроотрицательным атомом) и атомом водорода иминогруппы, а также новой связи: атом углерода субстрата—аминогруппа нуклеофила. Переходное состояние для реакций монозамещенных гидразина имеет вид (XXII), (XXIII) — для реакций с бензоилхлоридом<sup>41, 50</sup>, фенилхлорформиатом<sup>51, 52</sup>, сложными эфирами карбоновых кислот<sup>38</sup> и (XXIV), (XXV) — для реакций с фенилизоцианатом<sup>99, 100</sup>:



Образованию (XXII) — (XXV) способствует расположение в одной плоскости атома водорода иминогруппы и неподеленной пары электронов аминного азота<sup>191</sup>. К тому же переходное состояние ароматического характера благоприятствует более полному сдвигу электронной пары от нуклеофильного центра и является наиболее выгодным энергетически<sup>190, 192</sup>. Возможность образования переходных состояний типа (XXII), (XXIII) в реакциях ацилирования гидразидов карбоновых кислот посредством арилхлорформиатов и ароилхлоридов убедительно аргументирована перекрестным корреляционным анализом<sup>41, 52, 55</sup>.

В пользу предположений об образовании переходных состояний вида (XXII) — (XXV) в реакциях монозамещенных гидразина с карбонилсодержащими субстратами свидетельствуют также и кинетические параметры реакций с N,N-дизамещенными гидразинами. Замена атома водорода иминогруппы алкильным радикалом исключает возможность образования переходного состояния ароматического характера, что приводит к уменьшению реакционной способности N,N-дизамещенных гидразина<sup>50, 104</sup>. Из вышесказанного ясно, что при взаимодействии монозамещенных гидразина с карбонилсодержащими субстратами возможно образование переходных состояний (XXII) — (XXV), обладающих высокой стабильностью. Следовательно,  $\alpha$ -эффект производных гидразина проявляется при взаимодействии с субстратами, содержащими π-орбитали; переходное состояние этих реакций имеет ароматический характер и содержит  $(4n+2)$  электронов.

В реакциях с пикрилхлоридом, в силу специфики нуклеофильного замещения у ароматически связанного углеродного атома, образование переходных состояний (XXII) — (XXV) невозможно; механизм таких реакций заключается в образовании промежуточных соединений хиноидного строения<sup>75</sup>. Следует полагать, что указанное обстоятельство является основной причиной низкой реакционной способности производных гидразина в реакциях с пикрилхлоридом.

### 3. Различия в эффектах сольватации

Сольватация не является одной из главных причин  $\alpha$ -эффекта, однако накопленный фактический материал не позволяет игнорировать указанный фактор<sup>165, 193, 194</sup>. Предполагается, что  $\alpha$ -нуклеофили подвержены сольватации в гораздо меньшей степени, чем другие нуклеофили, не проявляющие  $\alpha$ -эффекта. Детальная разработка этого вопроса до конца не проведена; по сей день истолкование некоторых эффектов сольватации плохо укладывается в рамки общепринятых теорий, а результаты экспериментов трудно объяснимы в ряде случаев. Кроме того, сольватация относится к одному из дестабилизирующих факторов, который должен изменять как основность, так и нуклеофильную реакционную способность соединения<sup>158</sup>. Нуклеофильность гидразина в ацетонитриле при взаимодействии с 4-нитрофенилацетатом, например, значительно выше, чем следует из величины рK, вот почему в апротонном растворителе (каким является ацетонитрил) гидразин показывает  $\alpha$ -эффект<sup>15</sup>.

Бензамидин ( $pK$  11,6) реагирует с 4-нитрофенилацетатом в хлорбензоле в  $\sim 15\ 000$  раз быстрее *n*-бутиламина ( $pK$  10,6), несмотря на небольшие различия в константах основности<sup>192</sup>. При изучении реакций перекисных ионов с бензонитрилами Виберг<sup>163</sup> указывал, что ион  $\text{HOO}^-$  в  $\sim 10^4$  раз более активен, чем ион  $\text{HO}^-$ . Различия в реакционной способности нельзя отнести за счет низких значений энталпий активации и изменений величин энтропии активации; данный факт, по-видимому,

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости  $k$ , л/моль·сек, реакций фенилизоцианата с некоторыми нуклеофильными реагентами в различных растворителях при 25° С<sup>102, 103, 197</sup> ( $DN$  — донорное число растворителя<sup>198</sup>)

Растворитель	$DN$	Гидразид дифенилфосфиновой кислоты	4-Тозилгидразин	4-Толуидин
Гексаметилфосфортриамид	38,8	—	—	0,436
Пиридин	33,1	8,84	—	—
Диэтилацетамид	32,2	7,41	—	—
Диметилсульфоксид	29,8	7,24	3,57	0,164
Диметилацетамид	27,8	5,50	1,88	0,0784
Диметилформамид	26,6	4,90	1,64	0,0601
Тетрагидрофuran	—	3,00	1,25	—
Диоксан	—	2,74	0,923	—
Диэтиловый эфир	19,2	2,63	0,723	0,0347
Этилацетат	17,1	2,44	—	0,0315
Метилацетат	16,5	2,07	—	—
Ацетонитрил	14,1	1,72	—	—
Нитробензол	4,4	0,727	0,163	0,00697
Бензол	0	0,449	0,0539	0,00397

следует объяснить влиянием растворителя (использовался 50%-ный водный раствор ацетона). Реакции перекисных ионов с бензонитрилами, детально исследованные в работах<sup>161, 195</sup>, в значительной степени подвержены влиянию сольватации<sup>196</sup>.

В реакциях фенилизоцианата с некоторыми производными гидразина установлена симбатная зависимость логарифмов констант скорости от донорных чисел ( $DN$ ) растворителей (табл. 4), описываемая уравнениями (1) — для реакций с гидразидом дифенилфосфиновой кислоты<sup>197</sup> и (2) — для реакций с тозилгидразином<sup>103, 199</sup>:

$$\lg k = -0,294 + 0,0372 DN \quad (r = 0,997), \quad (1)$$

$$\lg k = -1,12 + 0,049 DN \quad (r = 0,989) \quad (2)$$

Для реакций фенилизоцианата с 4-толуидином (не обладающим  $\alpha$ -эффектом) влияния растворителей на реакционную способность нуклеофилов описывается следующим уравнением:

$$\lg k = -2,67 + 0,050 DN \quad (r = 0,987) \quad (3)$$

Изучение влияния донорных растворителей в смеси с бензолом на скорость взаимодействия фенилизоцианата с производными гидразина показало, что даже небольшие добавки донорных растворителей существенно увеличивают скорость реакции. Между логарифмами каталитических констант скорости и донорными числами исследованных растворителей сохраняется линейная зависимость, выражаемая уравнениями (4) — для гидразида дифенилфосфиновой кислоты<sup>197</sup> и (5) — для тозилгидразина<sup>103</sup>:

$$\lg k = -0,577 + 0,0725 DN \quad (r = 0,996), \quad (4)$$

$$\lg k = -1,91 + 0,106 DN \quad (r = 0,997). \quad (5)$$

Донорные растворители сольвируют исходный гидразин, переходное состояние и субстрат. Каталитические активности диметилформамида, диоксана и пиридина в реакциях тозилгидразина и гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом свидетельствуют о том, что сольватация субстрата не играет существенной роли; различное влияние названных растворителей, по-видимому, является результатом сольватации либо переходного состояния, либо исходного гидразина. Примерно одинаковая эффективность катализа донорными

растворителями в реакциях гидразида дифенилfosфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом, а также отсутствие катализа в реакциях N-этил-N-дифенилfosфинилгидразина и N-метил-N-тозилгидразина<sup>103, 197</sup> является достаточно убедительным фактом, подтверждающим, что сольватация затрагивает атом водорода иминогруппы исходного гидразида. Следовательно, приводящее к увеличению скорости влияние донорных растворителей в реакциях фенилизоцианата с гидразидами кислот fosфора и гидразидами сульфокислот связано, вероятнее всего, со специфической сольватацией переходного состояния этих реакций. Эффективность катализа донорными растворителями зависит как от строения нуклеофила, так и от типа применяемого субстрата<sup>197, 199</sup>.

#### 4. Стабилизация продуктов реакции

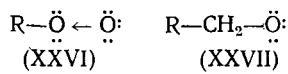
Установлена симбатная зависимость между термодинамической стабильностью продуктов реакции и отклонениями от зависимости «реакционная способность — основность» для процессов взаимодействия 4-нитрофенилацетата со спиртами, перекисями, аминами, гидразинами и гидроксиламинами<sup>78</sup>. Однако наблюдаемые отклонения показывают, что подобного рода корреляция не является общей, особенно при сравнении реакционной способности различных атомов. Немаловажное значение имеет термодинамическая стабилизация продуктов реакции при взаимодействии гидразина и метоксиамина с карбониевым ионом малахитового зеленого<sup>79, 164</sup>. Признано, что факторы, способствующие стабилизации продуктов реакции, стабилизируют также и переходное состояние<sup>8, 79, 80, 200—202</sup>.

#### 5. Орбитальное расщепление

Высокая активность нуклеофилов с неподеленной парой электронов при  $\alpha$ -атоме объясняется<sup>4, 202</sup> на основе теорий реакций, контролируемых зарядом и расположением граничных, т. е. высшей заполненной (ВЗМО) и высшей свободной (ВСМО) молекулярных орбиталей реагентов. Изменение свободной энергии при взаимодействии нуклеофила и субстрата определяется уравнением, первый член которого описывает электростатическое взаимодействие зарядов реагентов в ходе химической реакции, второй — образование ковалентной связи в переходном состоянии<sup>203</sup>. Использование такого уравнения при изучении взаимодействия ионов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{HO}^-$  с одним и тем же субстратом позволило сделать вывод о том, что  $\text{ClO}^-$  более нуклеофилен, несмотря на меньшие значения величины константы основности; теоретические предпосылки подтверждаются экспериментальными данными<sup>4</sup>.

Неподеленная пара электронов в гидразине, гидроксиламине, дисульфидах и ионе  $\text{ClO}^-$  имеет относительно пары электронов, взаимодействующей с электрофилом с образованием ковалентной связи такую ориентацию, которая приводит к расщеплению орбиталей<sup>9, 203</sup>. Это расщепление можно зарегистрировать фотоэлектронными спектрами<sup>205, 206</sup>. Расщепление орбиталей увеличивает энергию ВЗМО, что сказывается на физических свойствах  $\alpha$ -нуклеофила: потенциале ионизации, редокс-потенциале, поляризуемости<sup>9, 207, 208</sup>. Заполненная  $\pi^*$ -орбиталь сильнее взаимодействует с «электронной»  $\sigma^*$ -орбиталью, по сравнению с невозмущенной  $\pi$ -орбиталью обычного нуклеофила; при этом возможны не только разрешенные  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, но и переходы типа  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  (рис. 1). Последнее обстоятельство обусловливает повышенную реакционную способность<sup>4, 209</sup>. Соседний с неподеленной парой электронов атом в (XXVI) является более электроотрицательным, чем атом углерода или водорода в (XXVII), вызывая вследствие этого положительный индук-

ционный эффект и понижая, таким образом, заряд нуклеофильного атома<sup>5, 209</sup>. Все это приводит к уменьшению взаимодействия с приближающимся субстратом.



В подобных случаях изменение нуклеофильности будет противоположным изменению величин  $pK$ ; действительно, ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  в  $10^{4,5}$  раз менее основен, чем  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ , а  $\text{H}_2\text{O}_2$  — является в  $10^4$  раз более сильной кислотой по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>209</sup>.

Сравнение энергетических уровней ионов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{HO}^-$  показывает, что для  $\text{ClO}^-$ -иона имеет место взаимодействие между  $p$ ,  $\pi$ -орбиталами атомов кислорода и хлора, приводящее к расщеплению энергетических уровней (рис. 2). Вследствие этого уровень ВСМО в  $\text{ClO}^-$ -ионе намного больше по сравнению с энергией ВСМО для иона  $\text{HO}^-$ . Как видно из рис. 2, ион  $\text{ClO}^-$  нуждается в меньшей затрате энергии ( $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ) и является, следовательно, более активным, чем  $\text{HO}^-$ -ион. Образованный таким образом интермедиат стабилизирован трехорбитальной связью ковалентного типа, а ее разрыхление и разрыв в значительной мере затруднены, ввиду отсутствия влияния приближающейся группы. Правильность рассматриваемого предположения подтверждается тем, что  $\alpha$ -эффектом обладают нуклеофилы с частичным перекрыванием орбиталей неподеленных пар электронов<sup>4</sup>.

Можно проанализировать связь между предложенным объяснением  $\alpha$ -эффекта и описанием взаимодействия типа кислота — основание в рамках уравнения Эдвардса<sup>210</sup>:

$$\lg(k/k_0) = \alpha E + \beta H,$$

где  $\alpha$  характеризует способность субстрата акцептировать электроны и образовывать ковалентную связь,  $\beta$  — способность субстрата к координации<sup>4</sup>. Для  $\alpha$ -нуклеофилов  $\alpha > 0$ ,  $\beta \leq 0$ , в отличие от нуклеофилов, не проявляющих аномальной реакционной способности (для них  $\alpha = 0$ ,  $\beta \approx 1$ ). При этом отношение  $\alpha/\beta$  становится мерой контроля за ходом реакций: если величина  $\alpha/\beta$  велика, то протекание реакции контролируется граничными молекулярными орбиталами; при малых значениях  $\alpha/\beta$  — ход реакции определяется зарядами реагентов, что должно приводить к связи  $\alpha$ -эффекта с величинами редокс-потенциалов. Если последнее пред-

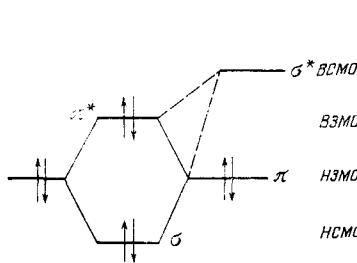


Рис. 1

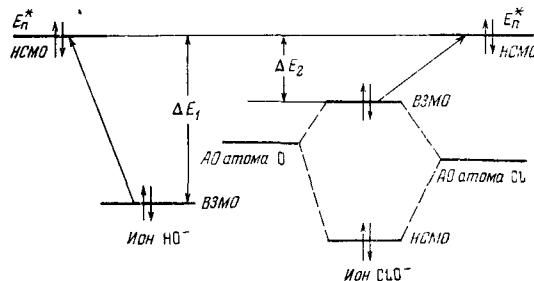


Рис. 2

Рис. 1. Энергетические уровни молекулярных орбиталей  $\alpha$ -нуклеофилов: ВСМО — высшая свободная молекулярная орбиталь, ВЗМО — высшая заполненная молекулярная орбиталь, НЗМО — низшая заполненная молекулярная орбиталь, НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь

Рис. 2. Диаграмма орбитальных уровней энергии ионов  $\text{HO}^-$  и  $\text{ClO}^-$  при нуклеофильной атаке на  $n$ -ный субстрат:  $AO$  — атомная орбиталь,  $E_n^*$  — энергетический уровень НСМО субстрата. Остальные обозначения такие же, как и на рис. 1

положение верно, то следует ожидать, что гидразин должен окисляться легче аммиака, а значение редокс-потенциала гидразина должно быть больше вследствие более высокого значения энергии ВЗМО  $E_n^*$ . Экспериментальные данные подтверждают это; значение редокс-потенциала для гидразина выше, чем для аммиака<sup>5</sup>.

Участие в реакции анионного нуклеофила сопровождается уменьшением взаимодействия  $p$ ,  $\pi-p$ ,  $\pi$ -электронных орбиталей, поскольку одна из этих орбиталей образует  $\sigma$ -связь. Взаимодействие  $p$ ,  $\pi-\sigma$ -орбиталей в целом меньше по сравнению с  $p$ ,  $\pi-p$ ,  $\pi$ -взаимодействием; последнее влечет за собой увеличение реакционной способности нуклеофила. Изложенные выше рассуждения приводят к заключению: положительный  $\alpha$ -эффект вызывается уменьшением в ходе химической реакции интеграла перекрывания орбиталей, содержащих неподеленные электронные пары; отсюда можно сделать вывод, что проявление  $\alpha$ -эффекта определяется конформацией  $\alpha$ -нуклеофила. Исходя из этого,  $\alpha$ -нуклеофилы можно разбить на две группы<sup>5</sup>:

а) Нуклеофилы типа  $\text{ROO}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{RSS}^-$ , обладающие высоким значением энергий отталкивания  $p$ ,  $\pi$ -орбиталей в основном состоянии. Для таких нуклеофилов должна наблюдаться повышенная активность при взаимодействии как с насыщенными, так и с ненасыщенными субстратами.

б) Конформация других нуклеофилов типа  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{RSSR}$  такова, что сводится к минимуму,  $p$ ,  $\pi-p$ ,  $\pi$  (или  $sp^3-sp^3$ )-отталкивание в основном состоянии; орбитальное расщепление при этом равно нулю.

Конформация основного состояния и ротационные барьеры перекисей<sup>211-213</sup>, дисульфидов<sup>214</sup>,  $\text{F}_2\text{O}_2$ <sup>215</sup>,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ <sup>216, 217</sup>,  $\text{NF}_2\text{NF}_2$ <sup>213, 218, 219</sup>,  $\text{NH}_2\text{OH}$ <sup>214</sup>, диарсинов<sup>220</sup>, дифосфинов<sup>221</sup> исследованы подробно и могут быть объяснены простым правилом, приведенным выше о связи  $\alpha$ -эффекта и величиной интеграла перекрывания орбиталей с неподеленными парами электронов. На рис. 3 показаны примеры этих  $\alpha$ -нуклеофилов в виде идеализированных проекций Ньюмана<sup>5</sup>. Молекулы таких нуклеофилов не должны показывать  $\alpha$ -эффект, обусловленный отталкиванием  $p$ ,  $\pi$ -орбиталей; увеличение нуклеофильной реакционной способности, отмеченное в некоторых реакциях, следует отнести к иным причинам. Например, аномальную реакционную способность амидоксимов при взаимодействии с бензилбромидом относят за счет внутримолекулярного общего основного катализа<sup>14</sup>.

Необходимо, однако, отметить, что в объяснении  $\alpha$ -эффекта, основанном на отталкивании орбиталей неподеленных электронных пар, есть существенный недостаток. Это допущение того, что расщепление энергети-

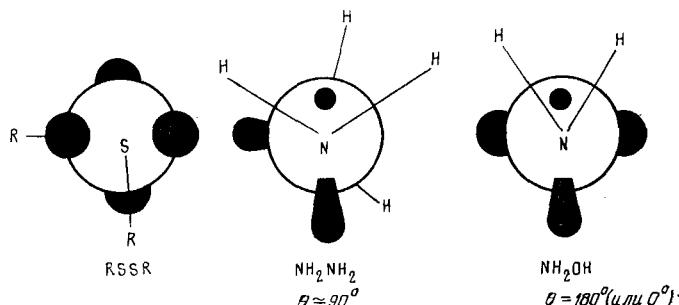


Рис. 3. Идеализированные проекции Ньюмана для дисульфида  $\text{RSSR}$  ( $\theta=90^\circ$ ), гидразина  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  ( $\theta \approx 90^\circ$ ) и гидроксилиамина  $\text{NH}_2\text{OH}$  ( $\theta=180^\circ$  или  $0^\circ$ ).  $\theta$  — торзионный угол

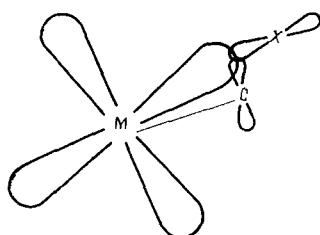


Рис. 4

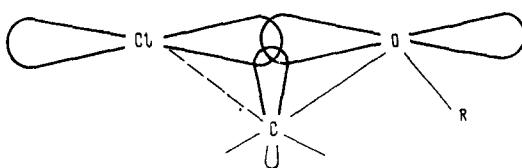


Рис. 5

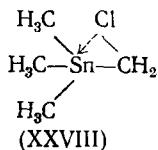
Рис. 4. Образование трехцентровой связи «замкнутого» типа в «мезоидах» ( $\alpha$ -карбофункциональных соединениях элементов IV $b$  группы)

Рис. 5. Образование внутримолекулярной трехцентровой связи «замкнутого» типа в  $\alpha$ -галогенэфирах

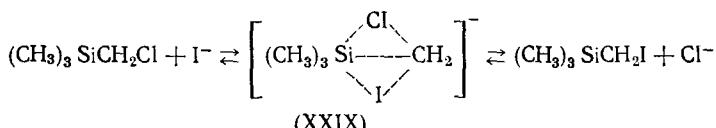
ческого уровня обязательно приводит к возрастанию величины энергии ВЗМО<sup>190</sup>. Квантовохимическими расчетами и их термодинамическим анализом показано, однако, что нельзя объяснить  $\alpha$ -эффект для  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ <sup>190, 222</sup> и  $\text{ClO}^-$ -иона<sup>190</sup> только учетом орбитального расщепления.

## 6. Внутримолекулярная координация

Аномальное поведение «мезоидов» ( $\alpha$ -карбофункциональных соединений элементов IV $b$  группы) обусловлено эффектом внутримолекулярного электронного взаимодействия между атомами M и Hal; так, например, в триметил (хлорметил) олове (XXVIII) указанный эффект обусловлен, по-видимому, переходом неподеленной пары электронов атома хлора на вакантную  $d$ -орбиталь атома Sn<sup>223</sup>:



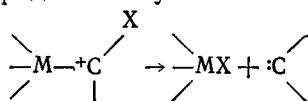
Однако данные ЯКР для «мезоидов» с атомами Ge, Si, Sn указывают, что наряду с индукционным эффектом заместителей имеет место внутримолекулярная координация между атомами элементов IV $b$  группы и галогена. Реакционность  $(\text{CH}_3)_3\text{MCH}_2\text{Cl}$  по отношению к нуклеофильным реагентам возрастает для разных M в ряду: C < Si < Ge < Sn<sup>131</sup>. Последнее указывает на то, что местом нуклеофильной атаки является не только углеродный атом  $\text{CH}_2$ -группы, но и атом M мезоида. Поэтому относительно высокую реакционную способность триметил (хлорметил) силана авторы<sup>132</sup> объясняют стабилизацией переходного состояния (XXIX) за счет одновременного взаимодействия приближающегося галоген-иона с атомом углерода и вакантными 3d-орбиталями атома кремния:



Уходящий  $\text{Cl}^-$ -ион может взаимодействовать с атомами кремния и углерода; аналогичный механизм постулировался для реакций триметил (хлорметил) силана с ионами  $\text{SCN}^-$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ .

Достаточно убедительным доказательством внутримолекулярной координации между атомами M и X мезоидов являются реакции перегрупп-

пировки, протекающие с расщеплением связи  $M-C$  и миграцией заместителя  $X$  от атома углерода к атому  $M$ :



Координационное взаимодействие между атомами М и Х осуществляется за счет перехода  $\sigma$ -электронов атома Х, участвующих в связи С—Х, на вакантные  $d$ -орбитали атома М. В этом случае образуется трехцентровая связь «замкнутого» типа<sup>132</sup> (рис. 4), обусловленная перекрыванием  $p$ ,  $\sigma$ -орбиталей атома Х,  $sp^3$ -гибридизованных орбиталей атома углерода и вакантных  $d$ -орбиталей атома М. Оси этих орбиталей направлены внутрь разностороннего треугольника, образованного атомами М, С и Х. Существование внутримолекулярной координации для мезоидов поставлено под сомнение<sup>224</sup> из-за очень низкой координационной способности атома М. В доказательство указывается также на уменьшающуюся основность аминопроизводных мезоидов, тогда как ряд  $\text{Ge} > \text{Sn} > \text{Si}$  соответствует общепринятой шкале электроотрицательности М<sup>224</sup>.

Значительно заниженные по сравнению с хлористыми алкилами частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для (хлорметил) алкиловых эфиров приписываются взаимодействию между неподеленной парой электронов атома кислорода и  $\sigma$ -электронами связи  $\text{C}-\text{Cl}$   $\alpha$ -галогенэфиров<sup>225</sup>. Наиболее достоверным объяснением аномальных свойств атомов галогена в  $\alpha$ -галоген-эфирах, как считает Воронков<sup>136, 226</sup>, является непосредственное взаимодействие атома кислорода со связью  $\text{C}-\text{Cl}$  с образованием внутримолекулярной трехцентровой связи «замкнутого» типа (рис. 5). Такая связь образуется между атомами O, C и Cl с участием  $sp^3$ -гибридизованных орбиталей атома углерода,  $p$ ,  $\sigma$ -орбиталей атома хлора и неподеленной пары электронов атома кислорода.

## V. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА

Наряду с качественным описанием  $\alpha$ -эффекта представляется интересным остановиться на количественных критериях оценки этого явления. Степень повышения нуклеофильной реакционной способности (т. е. величина  $\alpha$ -эффекта) оценивалась соотношением констант скоростей реакций одинаковых по основности  $\alpha$ -нуклеофилов и соединений, не проявляющих  $\alpha$ -эффекта (эталона сравнения); очень часто величина  $\alpha$ -эффекта существенно менялась в зависимости от типа нуклеофильных реагентов, которые используются как эталон сравнения<sup>79, 164, 166</sup>. В качестве последних чаще всего использовались  $\text{HO}^-$ -ион,  $\text{NH}_3$ , глицин, глицил-глицин (табл. 5).  $\alpha$ -Эффект гетероароматических соединений оценивался соотношением констант скоростей реакций диазинов и пиридиновых оснований<sup>32</sup>. За величину  $\alpha$ -эффекта в реакциях 4-нитрофенилацетата с оксимат-анионами в воде принимали отношение констант скоростей реакций оксимат-анионов и фенокси-(либо аллокси-) ионов такой же основности<sup>9</sup>. В реакциях с гидроксамовыми кислотами величину  $\alpha$ -эффекта оценивали отношением констант реакций гидроксамовых кислот и фенокси-ионов с одинаковыми  $pK^{189}$ .

Необходимо заметить, что отношениями  $k(\text{HOO}^-)/k(\text{HO}^-)$  и  $k(\text{HOO}^-)/k(\text{NH}_3)$  в качестве количественной оценки  $\alpha$ -эффекта следует пользоваться с большой осторожностью, поскольку точки на графике Бренстеда для  $\text{HO}^-$  и  $\text{NH}_3$  очень часто лежат ниже прямой для первичных аминов и алcoxси-ионов; указанный факт, по-видимому, не имеет

ТАБЛИЦА 5

Оценка величины  $\alpha$ -эффекта в реакциях нуклеофильных реагентов с различными субстратами

Субстрат	$k(\text{HO}^-)^a/k \cdot (\text{HO}^-)^b$	$k(\text{NH}_2\text{NH}_2)^c/k \cdot (\text{HO}^-)$	$k(\text{NH}_2\text{O}^-)^d/k \cdot (\text{HO}^-)$	$k(\text{ClO}^-)^e/k \cdot (\text{HO}^-)$	$k(\text{HOO}^-)/k \cdot (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-)^f$	$k(\text{NH}_2\text{NH}_2)/k \cdot (\text{глицил-глицин})^g$	$k(\text{NH}_2\text{NH}_2)/k \cdot (\text{глицин-амид})^h$	$k(\text{NH}_2\text{NH}_2)/k \cdot (\text{NH}_3)^i$
Бензонитрил	66 000 <sup>163</sup>	—	—	—	—	—	—	—
4-Хлорбензонитрил	22 000 <sup>163</sup>	—	—	—	—	—	—	—
4-Метилбензонитрил	19 000 <sup>163</sup>	—	—	—	—	—	—	—
3-Бромбензонитрил	35 000 <sup>163</sup>	—	—	—	—	—	—	—
4-Цианбензойная кислота	1 180 <sup>161</sup>	—	—	—	—	—	—	—
Бромфенилуксусная кислота	12,7 <sup>161</sup>	—	—	—	—	—	—	—
$\alpha$ -Бром-4-толуиловая кислота	13,1 <sup>161</sup>	—	—	—	—	—	—	—
Бромацетат	3,6 <sup>4</sup>	23,2 <sup>4</sup>	3,6 <sup>4</sup>	—	—	—	—	8 <sup>4</sup>
Этилацетат	10 <sup>-4</sup> 163	—	—	—	—	—	—	—
Фенилацетат	420 <sup>5</sup>	$6,2 \cdot 10^{-3}$ 5	$9,2 \cdot 10^{-3}$ 5	—	80 <sup>230</sup>	52 <sup>166</sup>	—	4,65 <sup>232</sup>
4-Метилфенилацетат	—	—	—	—	—	—	—	2,77 <sup>232</sup>
3-Нитрофенилацетат	—	—	—	—	—	—	—	7,82 <sup>232</sup>
4-Нитрофенилацетат	386 <sup>5</sup>	0,8 <sup>5</sup>	0,2 <sup>5</sup>	—	58 <sup>5</sup>	44 <sup>166</sup>	—	12,2 <sup>232</sup>
2,4-Динитрофенилацетат	303 <sup>5</sup>	5,5 <sup>5</sup>	0,9 <sup>5</sup>	—	41 <sup>5</sup>	33 <sup>166</sup>	—	—
1-Ацетокси-4-метоксиридиний перхлорат	246 <sup>5</sup>	0,8 <sup>5</sup>	0,5 <sup>5</sup>	—	51 <sup>5</sup>	17 <sup>166</sup>	—	—
Зарин	46,5 <sup>86</sup>	—	$10^{-3}$ 86	—	0,3 <sup>86</sup>	—	—	—
4-Нитрофенилдиэтилfosfat	15,5 <sup>181</sup>	—	—	—	—	—	—	—
Тетраэтилипирофосфат	104 <sup>86</sup>	—	1,2 <sup>86</sup>	—	12,7 <sup>86</sup>	—	—	—
4-Нитрофенилfosfat	—	126 <sup>94</sup>	40 <sup>94</sup>	—	—	—	3,1 <sup>166</sup>	—
2,4-Динитрофенилметилfosfat	200 <sup>85</sup>	—	1,0 <sup>85</sup>	—	—	—	—	—
Бензил бромистый	34 <sup>14</sup>	—	—	—	—	—	—	—
Метил иодистый	—	12,4 <sup>128</sup>	—	—	—	—	5,0 <sup>166</sup>	12,4 <sup>128</sup>
4-Метилтозилат	45,3 <sup>79</sup>	—	—	—	62 <sup>79</sup>	0,9 <sup>79</sup>	—	—
Этилтозилат	—	3,0 <sup>4</sup>	—	8,3 <sup>4</sup>	—	—	6,0 <sup>166</sup>	—
4-Нитрофенилсульфат	125 <sup>161</sup>	—	—	—	—	—	—	—
Малахитовый зеленый	10 810 <sup>79</sup>	50,6 <sup>79</sup>	7,3 <sup>79</sup>	40,5 <sup>79</sup>	—	28 <sup>164</sup>	—	—
2,4-Динитрофторбензол	45 000 <sup>79</sup>	—	—	—	—	18,3 <sup>164</sup>	19,4 <sup>166</sup>	—
2,4-Динитроидбензол	—	—	—	—	—	22,7 <sup>164</sup>	24,3 <sup>166</sup>	—
2,4-Динитрохлорбензол	78 000 <sup>79</sup>	3,5 <sup>227</sup>	—	—	—	30,8 <sup>164</sup>	35,6 <sup>166</sup>	—
Пикрилхлорид	—	—	—	—	—	16,8 <sup>164</sup>	23,2 <sup>166</sup>	—
6-Ацетоксихинолин	—	—	—	—	—	38,0 <sup>227</sup>	—	—
8-Ацетоксихинолин	—	—	—	—	—	25,2 <sup>227</sup>	—	—
$\delta$ -Тиовалеролактон	—	—	$3,1^{120}$	$6 \cdot 10^{-3}$ 120	—	—	—	—
Трифторметилтиолацетат	—	—	$3,2^{228}$	$0,5^{228}$	—	—	—	—

Анион <i>trans</i> -(ацетилацетоната) кремния (IV)	$\text{H}_3\text{O}^+$	$47^{129}$	$10^{-8.16}$	
Метилформиат	$\text{HCOO}^-$	$166^{130}$	$10^{-10.229}$	
Формальдегид	$\text{HCHO}$	$13^{130}$	$10^{-8.16}$	
Ацетальдегид	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	$10^{-4.16}$	$10^{-8.16}$	
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$0,61^{166}$	$10^{-8.16}$	
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{RCOO}^-$	$47^{129}$	$10^{-8.16}$	
$\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$				

$\text{e pK}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-)=12,36$   
 $\text{j pK}(\text{глицил-глицин})=8,25$   
 $\text{z pK}(\text{глициамид})=8,10$   
 $\text{n pK}(\text{NH}_3^+)=9,21$

<sup>a</sup>  $\text{pK}(\text{HO}^-)=11,60$   
<sup>b</sup>  $\text{pK}(\text{HO}^-)=15,27$   
<sup>c</sup>  $\text{pK}(\text{NH}_3^+, \text{NH}_2)=8,11$   
<sup>d</sup>  $\text{pK}(\text{NH}_3^+, \text{O}^-)=6,20$   
<sup>e</sup>  $\text{pK}(\text{ClO}_4^-)=7,10$

ничего общего с повышением нуклеофильности реагентов за счет  $\alpha$ -эффекта<sup>71</sup>. Это объясняет, возможно, факт значительного варьирования величины  $\alpha$ -эффекта в реакциях ацетариловых эфиров (табл. 5) и малахитового зеленого, для которого Диксон и Брюс<sup>79, 164</sup> оценивали величину  $\alpha$ -эффекта соотношением констант скоростей нуклеофил/глицин, нуклеофил/глицил-глицин, нуклеофил/гидроксил-ион.

В реакциях ацилирования производных гидразина относительная величина  $\alpha$ -эффекта может быть оценена отношением констант скоростей реакций бензоилгидразина и анилина с одним и тем же субстратом<sup>233</sup>. Шевченко<sup>233</sup> показано, что наиболее чувствительной к  $\alpha$ -эффекту является реакция нуклеофильного присоединения (реакции с фенилизоцианатом), за которой следует, в порядке убывания чувствительности к  $\alpha$ -эффекту, реакция нуклеофильного замещения у карбонильного углеродного атома (взаимодействие с бензоилхлоридом, этилхлорформиатом, фенилхлорформиатом, бензойным и уксусным ангидридом). Замещение у ароматического атома углерода (реакции с пикрилхлоридом) показывает крайне незначительный  $\alpha$ -эффект. С нашей точки зрения, более корректным при оценке  $\alpha$ -эффекта производных гидразина следует считать использование отношения констант скоростей реакций исследуемого  $\alpha$ -нуклеофила и первичного ариламина с такой же величиной основности<sup>104, 234</sup>. В табл. 6 приведена количественная оценка  $\alpha$ -эффекта с использованием в некоторых случаях констант скорости, вычисленных по уравнениям Бренстеда для реакций ариламинов с фенилхлорформиатом<sup>234</sup>, фенилизоцианатом<sup>234</sup>, фенилитоизоцианатом<sup>104</sup>, бензоилхлоридом<sup>234</sup> и пикрилхлоридом<sup>104</sup>. По чувствительности к  $\alpha$ -эффекту исследованные субстраты располагаются в следующий ряд: фенилизоцианат > бензоилхлорид > фенилитоизоцианат > фенилхлорформиат > > пикрилхлорид (табл. 6). В реакциях с участием гидразидов кислот фосфора наибольшим по величине  $\alpha$ -эффектом обладают также реакции нуклеофильного присоединения; N-этилзамещенные этих соединений в тех же условиях показывают в 5–20 раз меньший  $\alpha$ -эффект (табл. 6).

Рядом авторов высказывалось предположение о тесной связи величины  $\alpha$ -эффекта и  $\beta$ -постоянной в уравнении Бренстеда<sup>79</sup>.

ТАБЛИЦА 6

Оценка  $\alpha$ -эффекта в различных реакционных сериях производных гидразина<sup>104, 123</sup>

Производное гидразина	Фенил-хлор-формиат	Фенил-изо-цианат	Пикрил-хлорид	Производное гидразина	Фенил-изо-цианат	Фенил-тиоизо-цианат	Пикрил-хлорид
$RC_6H_4NNH_2$	80	235	0	$(C_6H_5)_2PONHNH_2$	2772	331	32
$RC_6H_4N(C_2H_5)NH_2$	0	42	0	$(C_6H_5)_2PON(C_2H_5)NH_2$	565	173	37
$C_6H_5N(Alk)NH_2$	29	95	0	$(C_6H_5O)_2PONHNH_2$	1783	204	8
$RC_6H_4CONHNH_2^*$	192	20 000	3	$(C_6H_5O)_2PON(C_6H_5)NH_2$	83	64	7
$RC_6H_4SO_2NNH_2$	62	—	—	$(C_6H_5O)_2PSNHNH_2$	967	182	10
$AlkCONHNH_2$	—	3 600	—	$(C_6H_5O)_2PSN(C_6H_5)NH_2$	158	110	8

\* В реакциях с бензоилхлоридом величина  $\alpha$ -эффекта равна 7600.

<sup>104, 123</sup>. Отмечена линейная корреляция между степенью проявления  $\alpha$ -эффекта и величиной  $\beta$ -постоянной<sup>166</sup>. Для производных гидразина корреляции подобного рода характеризуются значительным разбросом точек, объясняемым, по-видимому, тем, что константы основности производных гидразина и константы скорости реакций измерялись в различных средах.

Перспективной для количественной оценки  $\alpha$ -эффекта представляется отмеченная Берманом<sup>161</sup> линейная корреляция между  $k(HOO^-)/k(HO^-)$  и величиной произведения ( $\alpha\beta$ ) коэффициентов уравнения Эдвардса в реакциях с использованием этилацетата, 4-нитрофенилацетата, 4-нитрофенилметилfosфоната, 2,4-динитрохлорбензола,  $\alpha$ -бром-4-толуиловой и бромуксусной кислот.

Таким образом, как видно из вышеизложенного, высокая реакционная способность ( $\alpha$ -эффект) проявляется у соединений с одной или несколькими неподеленными парами электронов на атоме, смежном с реакционным центром. Существуют разнообразные причины, обусловливающие  $\alpha$ -эффект, однако ни одна из них не объясняет полностью его проявление. По-видимому, при рассмотрении  $\alpha$ -эффекта в конкретных системах следует комплексно учитывать многообразие факторов, объясняющих это явление.

Следует отметить, что огромный экспериментальный материал, связанный с обнаружением  $\alpha$ -эффекта, накоплен в основном посредством кинетических методов. К сожалению, почти отсутствуют работы по исследованию природы  $\alpha$ -эффекта физическими методами, а также недостаточно привлечены квантовохимические методы расчета реакций с участием  $\alpha$ -нуклеофильных реагентов.

Несмотря на то, что проблема  $\alpha$ -эффекта в органических соединениях требует дальнейшего систематического изучения и развития, уже в настоящее время имеющиеся в этом аспекте сведения дают возможность использовать их в аналитической химии, в промышленности тонкого органического синтеза, в производстве физиологически-активных препаратов и полимерных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Pearson, D. H. Anderson, L. L. Alt, J. Am. Chem. Soc., 77, 527 (1955).
2. J. O. Edwards, R. G. Pearson, Там же, 84, 16 (1962).
3. J. Epstein, P. L. Cannon, Jr., H. O. Michel, B. E. Hackley, Jr., W. A. Moscher, Там же, 89, 2937 (1967).
4. G. Klopman, K. Tsuda, J. B. Louis, R. E. Davis, Tetrahedron, 26, 4549 (1970).
5. W. P. Jencks, M. Gilchrist, J. Am. Chem. Soc., 90, 2622 (1968).

6. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
7. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972.
8. T. C. Bruice, A. Donzel, R. W. Huffman, A. R. Butler, J. Am. Chem. Soc., 89, 2106 (1967).
9. J. D. Aubort, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1970, 937.
10. M. Goodman, C. B. Glaser, J. Org. Chem., 35, 1954 (1970).
11. S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, J. Chem. Soc. (B), 1971, 136.
12. S. Oae, Y. Kadoma, Kagaku Chemistry, 27, 1045 (1972); C. A., 78, 76274y (1973).
13. N. J. Fina, J. O. Edwards, Int. J. Chem. Kinet., 5, 1 (1973).
14. R. G. Pearson, D. N. Edgington, J. Am. Chem. Soc., 84, 4607 (1962).
15. M. J. Gregory, T. C. Bruice, Там же, 89, 4400 (1967).
16. W. P. Jencks, J. Carriuolo, Там же, 82, 1778 (1960).
17. Т. Брюс, С. Бенкович, Механизмы биоорганических реакций, «Мир», М., 1970.
18. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
19. С. Оаэ, Химия органических соединений серы, «Химия», М., 1975.
20. M. C. Rykowski, K. T. Douglas, E. T. Kaizer, J. Org. Chem., 41, 141 (1976).
21. L. do Amaral, K. Kochler, D. Bartenbach, T. Pletcher, E. H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., 89, 3537 (1967).
22. A. C. Satterthwait, W. P. Jencks, Там же, 96, 7018 (1974).
23. C. D. Ritche, Там же, 97, 1170 (1975).
24. F. Filippini, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1972, 522.
25. M. Dessolin, M. Laloi-Diard, M. Vilkas, Bull. soc. chim. France, 1970, 2573.
26. T. Kunitake, Y. Okahata, R. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1509 (1974).
27. S. M. Felton, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc., 91, 6721 (1969).
28. T. Kunitake, S. Horie, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1304 (1975).
29. M. Dessolin, M. Laloi-Diard, Bull. soc. chim. France, 1971, 2946.
30. T. Kömives, A. F. Marton, F. Dutka, Z. Naturforsch., 30b, 138 (1975).
31. M. Dessolin, Tetrahedron Letters, 1972, 4585.
32. J. A. Zoltewicz, L. W. Deady, J. Am. Chem. Soc., 94, 2765 (1972).
33. J. A. Zoltewicz, H. L. Jacobson, Tetrahedron Letters, 1972, 189.
34. A. R. Fersht, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 92, 5442 (1970).
35. H. Kwart, Н. Отмира, J. Org. Chem., 34, 318 (1969).
36. А. П. Греков, М. И. Шандрук, Ж. орг. химии, 4, 1077 (1968).
37. А. П. Греков, М. И. Шандрук, Там же, 4, 1270 (1968).
38. А. П. Греков, М. И. Шандрук, Реакц. способн. орг. соед., 6, 183 (1969).
39. А. П. Греков, М. И. Шандрук, ДАН УССР, 1969, 247.
40. А. П. Греков, М. И. Шандрук, Ж. орг. химии, 6, 206 (1970).
41. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Там же, 12, 1476 (1976).
42. А. П. Греков, В. К. Скрипченко, Там же, 3, 1251 (1967).
43. А. П. Греков, В. К. Скрипченко, Там же, 3, 1287 (1967).
44. А. П. Греков, В. К. Скрипченко, Там же, 3, 1844 (1967).
45. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Там же, 6, 1685 (1970).
46. А. П. Греков, М. С. Марахова, Ж. общ. химии, 33, 1552 (1963).
47. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Л. И. Замулина, Ж. орг. химии, 7, 787 (1972).
48. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Там же, 6, 201 (1970).
49. M. Green, R. F. Hudson, Proc. Chem. Soc., 1959, 149.
50. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Ж. орг. химии, 12, 2171 (1976).
51. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Там же, 8, 297 (1972).
52. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Укр. хим. ж., 42, 1179 (1976).
53. Л. М. Литвиненко, Л. Я. Галушки, А. С. Савченко, Ж. орг. химии, 11, 1476 (1975).
54. Л. М. Литвиненко, А. С. Савченко, Л. Я. Галушки, Там же, 11, 1899 (1975).
55. А. П. Греков, Г. Д. Тицкий, В. Я. Веселов, ДАН УССР, сер. Б, 1976, 239.
56. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Ж. орг. химии, 18, 107 (1977).
57. J. D. Aubort, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1969, 1342.
58. А. Б. Джиджелава, Г. Д. Тицкий, Г. Г. Кононенко, Н. Н. Дыханов, Реакц. способн. орг. соед., 2A, 129 (1965).
59. M. Caplow, J. Am. Chem. Soc., 90, 6795 (1968).
60. W. C. Harris, K. G. Stone, J. Org. Chem., 23, 2032 (1958).
61. В. П. Ткач, А. П. Греков, В. В. Медведева, Химия гетероциклических соед., 1967, 806.
62. А. П. Греков, Органическая химия гидразина, «Техника», Киев, 1966.
63. Е. П. Несынов, А. П. Греков, Успехи химии, 33, 1184 (1964).
64. А. П. Греков, Докт. дис., КГУ им. Т. Г. Шевченко, Киев, 1970.
65. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, Полимеры на основе гидразина, «Наукова думка», Киев, 1976.
66. В. А. Янчевский, А. П. Греков, К. А. Корнев, в жн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 5.
67. К. А. Корнев, В. А. Янчевский, А. П. Греков, ДАН УССР, 1964, 1080.

68. В. А. Янчевский, А. П. Греков, К. А. Корнев, Ж. орг. химии, 1, 40 (1965).  
 69. В. А. Янчевский, А. П. Греков, К. А. Корнев, Укр. хим. ж., 31, 290 (1965).  
 70. J. D. Aubort, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1970, 1378.  
 71. G. Biggi, F. Pietra, J. Chem. Soc. (B), 1971, 44.  
 72. С. Росс, в кн. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 33.  
 73. Д. Баннет, в кн. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 181.  
 74. J. Blanksma, H. Schrinemachers, Rec. trav. chim., 52, 428 (1953).  
 75. М. И. Шандрук, Н. И. Янчук, А. П. Греков, Ж. общ. химии, 43, 2198 (1973).  
 76. А. П. Греков, М. С. Марахова, Там же, 33, 1463 (1963).  
 77. A. R. Fersht, J. Am. Chem. Soc., 93, 3504 (1971).  
 78. E. G. Sander, W. P. Jencks, Там же, 90, 6154 (1968).  
 79. J. E. Dixon, T. C. Bruice, Там же, 93, 6592 (1971).  
 80. C. A. Bunton, C. H. Paik, J. Org. Chem., 41, 40 (1976).  
 81. H. Lumbroso, J. Barassin, Bull. soc. chim. France, 1964, 3190.  
 82. J. Epstein, M. M. Demek, D. H. Rosenblatt, J. Am. Chem. Soc., 78, 4068 (1956).  
 83. G. Asknes, Acta Chem. Scand., 14, 1515 (1960).  
 84. A. J. Kirby, A. G. Varvoglisis, J. Chem. Soc. (B), 1968, 135.  
 85. A. J. Kirby, M. Younas, Там же, 1970, 1165.  
 86. A. L. Green, G. L. Sainsbury, B. Saville, M. Stansfield, J. Chem. Soc., 1958, 1583.  
 87. L. Larsson, Svensk. Kem. Tidskr., 70, 405 (1958).  
 88. J. Epstein, P. L. Cannon, Jr., J. R. Sowa, J. Am. Chem. Soc., 92, 7390 (1970).  
 89. J. Epstein, V. E. Bauer, M. Saxe, M. M. Demek, Там же, 78, 4068 (1956).  
 90. L. Larsson, Acta Chem. Scand., 12, 723 (1958).  
 91. E. J. Behrman, M. J. Biallas, H. J. Brass, J. O. Edwards, M. Isaks, J. Org. Chem., 35, 3069 (1970).  
 92. H. J. Brass, J. O. Edwards, M. J. Biallas, J. Am. Chem. Soc., 92, 4675 (1970).  
 93. H. J. Brass, J. O. Edwards, N. J. Fina, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 726.  
 94. A. J. Kirby, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 87, 3209 (1965).  
 95. R. Swidler, G. M. Steinberg, Там же, 78, 3594 (1956).  
 96. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Мир», М., 1968, стр. 227.  
 97. Г. С. Швиндерман, П. И. Свицкая, А. И. Стребулаева, Ю. А. Баскаков, ЖВХО им. Менделеева, 16, 231 (1971).  
 98. А. П. Греков, В. В. Шевченко, Ж. орг. химии, 3, 1294 (1967).  
 99. А. П. Греков, В. В. Шевченко, Реакц. способн. орг. соед., 5, 37 (1968).  
 100. А. П. Греков, В. В. Шевченко, Там же, 5, 47 (1968).  
 101. М. И. Шандрук, Н. И. Янчук, А. П. Греков, Ж. общ. химии, 44, 2424 (1974).  
 102. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, Г. В. Отрошко, Ж. орг. химии, 10, 526 (1974).  
 103. А. П. Греков, Г. В. Отрошко, Там же, 10, 530 (1974).  
 104. М. И. Шандрук, Н. И. Янчук, А. П. Греков, ДАН УССР, сер. Б, 1974, 349.  
 105. М. И. Шандрук, Н. И. Янчук, А. П. Греков, Ж. орг. химии, 10, 2357 (1974).  
 106. А. П. Греков, Г. В. Отрошко, Там же, 10, 1095 (1974).  
 107. Н. И. Янчук, М. И. Шандрук, А. П. Греков, Там же, 11, 2556 (1975).  
 108. А. П. Греков, В. В. Шевченко, ДАН УССР, 1968, 808.  
 109. А. П. Греков, Г. В. Отрошко, Ж. орг. химии, 10, 783 (1974).  
 110. M. B. Jensen, Acta Chem. Scand., 13, 289 (1959).  
 111. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, Ж. орг. химии, 4, 2155 (1968).  
 112. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, К. А. Корнев, Высокомолек. соед., 11A, 206 (1969).  
 113. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, К. А. Корнев, ДАН УССР, 1968, 630.  
 114. H. E. DeLamare, G. M. Coppinger, J. Org. Chem., 28, 1068 (1963).  
 115. J. Gerstein, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 86, 4655 (1964).  
 116. J. P. Fox, M. I. Page, A. C. Satterthwait, W. P. Jencks, 94, 4729 (1972).  
 117. M. I. Page, W. P. Jencks, Там же, 94, 8818 (1972).  
 118. M. I. Page, W. P. Jencks, Там же, 94, 8828 (1972).  
 119. T. C. Bruice, N. G. Kundu, Там же, 88, 4097 (1966).  
 120. T. C. Bruice, J. J. Bruno, W. S. Chou, Там же, 85, 1659 (1963).  
 121. L. R. Fedor, T. C. Bruice, Там же, 86, 4117 (1964).  
 122. О. П. Швайка, В. Н. Артемов, Успехи химии, 41, 1788 (1972).  
 123. L. A. Kaplan, H. B. Pickard, J. Am. Chem. Soc., 93, 3447 (1971).  
 124. В. К. Крылов, И. В. Целинский, Л. И. Багал, М. Ф. Козлова, Реакц. способн. орг. соед., 7, 612 (1970).  
 125. И. В. Целинский, В. К. Крылов, Там же, 10, 777 (1973).  
 126. В. П. Твердохлебов, И. В. Целинский, Б. В. Гидаспов, А. И. Шемякин, Ж. орг. химии, 12, 2512 (1976).  
 127. U. Bellucco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, A. Turco, J. Am. Chem. Soc., 87, 241 (1965).  
 128. R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, Там же, 90, 319 (1968).  
 129. R. G. Pearson, D. N. Edgington, F. Basolo, Там же, 84, 3233 (1962).  
 130. E. G. Sander, W. P. Jencks, Там же, 90, 4377 (1968).

131. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В. Ф. Миронов, С. А. Михайлянц, Т. К. Гар, Ж. общ. химии, 41, 2211 (1971).
132. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 209, 400 (1973).
133. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, L. S. Romanenko, J. Pola, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 2718 (1976).
134. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, Г. Я. Зуева, Л. С. Романенко, Г. В. Липатова, ДАН СССР, 232, 1370 (1977).
135. В. В. Макарский, М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В. А. Лопырев, Н. И. Берестенников, Е. Ф. Шибанова, Л. И. Волкова, Там же, 220, 101 (1975).
136. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, А. Н. Никольская, П. А. Никитин, Е. П. Леванова, Н. И. Берестенников, А. Н. Волков, Там же, 212, 618 (1973).
137. J. A. Zoltewicz, G. Grahe, C. L. Smith, J. Am. Chem. Soc., 91, 5501 (1969).
138. R. A. Abramovitch, G. M. Singer, A. R. Vinutha, Chem. Commun., 1967, 55.
139. H. L. Jones, D. L. Beveridge, Tetrahedron Letters, 1964, 1577.
140. W. Adam, A. Grimson, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 91, 2590 (1969).
141. Th. Kauffmann, R. Wirthwein, Angew. Chem., 83, 21 (1971).
142. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1957.
143. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
144. J. Hine, Divalent Carbon, Ronald Press Co., N. Y., 1964.
145. W. Kirmse, Carbene Chemistry, Acad. Press, N. Y., 1971.
146. О. М. Нефедов, А. И. Иоффе, ЖВХО им. Менделеева, 19, 305 (1974).
147. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, А. К. Прокофьев, Успехи химии, 46, 1787 (1977).
148. Г. А. Ола, Там же, 44, 793 (1975).
149. Д. Бетел, В. Годд, Карбониевые ионы, «Мир», М., 1970.
150. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
151. M. J. Gregory, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc., 89, 2327 (1967).
152. S. Oae, Y. Kadoma, Y. Yano, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1110 (1969).
153. M. L. Bender, Chem. Rev., 60, 53 (1960).
154. R. E. Plapinger, O. O. Owens, J. Org. Chem., 21, 1186 (1956).
155. R. F. Pratt, T. C. Bruice, Там же, 37, 3563 (1972).
156. G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955).
157. F. Hibbert, F. A. Long, E. A. Walters, Там же, 93, 2829 (1971).
158. В. Дженкс, Катализ в химии и энзимологии, «Мир», М., 1972.
159. R. Hoffmann, Accounts. Chem. Res., 4, 1 (1971).
160. S. F. Nelsen, J. M. Buschek, P. J. Hintz, J. Am. Chem. Soc., 95, 2013 (1973).
161. J. E. McIsaac, Jr., L. R. Subbaraman, J. Subbaraman, H. A. Mulhausen, E. J. Behrman, J. Org. Chem., 37, 1037 (1972).
162. K. M. Ibne-Rasa, J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 84, 763 (1962).
163. K. B. Wiberg, Там же, 77, 2519 (1955).
164. J. E. Dixon, T. C. Bruice, Там же, 93, 3248 (1971).
165. J. Hine, R. D. Weimar, Jr., Там же, 87, 3387 (1965).
166. J. E. Dixon, T. C. Bruice, Там же, 94, 2052 (1972).
167. R. L. Lichter, J. D. Roberts, Там же, 94, 4904 (1972).
168. M. J. S. Dewar, W. B. Jennings, Там же, 95, 1562 (1973).
169. S. F. Nelsen, J. M. Buschek, Там же, 95, 2011 (1973).
170. А. Бейкер, Д. Беттердож, Фотоэлектронная спектроскопия, «Мир», М., 1975.
171. D. R. McMillin, R. S. Drago, Inorg. Chem., 11, 872 (1972).
172. F. A. Van-Catledge, J. Am. Chem. Soc., 96, 5693 (1974).
173. A. H. Cowley, W. D. White, M. C. Damasco, Там же, 91, 1922 (1970).
174. L. Pedersen, K. Morokuma, J. Chem. Phys., 46, 3941 (1967).
175. W. L. Jolly, J. D. Illige, M. H. Mendelsohn, Inorg. Chem., 11, 869 (1972).
176. R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needham, J. Am. Chem. Soc., 94, 6014 (1972).
177. N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, Там же, 99, 3854 (1970).
178. Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Л. И. Лагутская, ДАН СССР, 172, 1368 (1967).
179. Р. Хадсон, Успехи химии, 35, 1448 (1966).
180. W. L. Jolly, Inorg. Chem., 3, 459 (1964).
181. J. Epstein, M. M. Demek, D. H. Rosenblatt, J. Org. Chem., 21, 796 (1956).
182. L. R. Fedor, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc., 87, 4138 (1965).
183. T. C. Bruice, A. F. Hegarty, S. M. Felton, A. Donzel, N. G. Kundu, Там же, 92, 1370 (1970).
184. T. C. Bruice, R. G. Willis, Там же, 87, 531 (1965).
185. Е. В. Титов, А. П. Греков, В. И. Рыбаченко, В. В. Шевченко, Теор. и эксперим. химия, 4, 742 (1968).
186. Е. В. Титов, В. И. Рыбаченко, Там же, 7, 212 (1971).
187. Е. В. Титов, В. Н. Марченко, В. И. Рыбаченко, О. Г. Терещенко, Укр. хим. ж., 38, 687 (1972).
188. В. И. Рыбаченко, Е. В. Титов, Там же, 39, 1285 (1973).
189. J. D. Aubort, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1970, 938.
190. J. F. Lieberman, R. M. Pollack, J. Org. Chem., 38, 3444 (1973).

191. Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Л. И. Лагутская, Теор. и эксперим. химия, 4, 735 (1968).
192. F. M. Menger, J. Am. Chem. Soc., 88, 3081 (1966).
193. A. J. Parker, Chem. Rev., 69, 1 (1969).
194. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», М., 1968.
195. J. E. McIsaac, Jr., R. E. Ball, E. J. Behrman, J. Org. Chem., 36, 3048 (1971).
196. A. J. Parker, Adv. Phys. Org. Chem., 5, 173 (1967).
197. А. П. Греков, М. И. Шандрюк, Н. И. Янчук, ДАН СССР, 214, 1077 (1974).
198. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», М., 1971, стр. 29.
199. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, Г. В. Отрошко, ДАН УССР, сер. Б, 1973, 832.
200. A. R. Fersht, Y. Requena, J. Am. Chem. Soc., 93, 3499 (1971).
201. D. M. E. Reuben, T. C. Bruice, Там же, 98, 114 (1976).
202. M. L. Herz, D. Feldman, E. M. Healy, J. Org. Chem., 41, 221 (1976).
203. R. F. Hudson, G. Klopman, Tetrahedron Letters, 1967, 1103.
204. R. F. Hudson, F. Filippini, Chem. Commun., 1972, 726.
205. H. Bock, G. Wagner, Angew. Chem., 84, 119 (1972).
206. S. F. Nelson, J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc., 96, 6982 (1974).
207. S. F. Mason, Quart. Rev. Chem. Soc., 15, 296 (1961).
208. Т. Джилкрист, Р. Стэрр, Органические реакции и орбитальная симметрия, «Мир», М., 1976, стр. 327—334.
209. Р. Ф. Хадсон, Успехи химии, 45, 416 (1976).
210. J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 78, 1819 (1956).
211. W. H. Fink, D. C. Pan, L. C. Allen, J. Chem. Phys., 47, 895 (1967).
212. R. M. Stevens, Там же, 52, 1397 (1970).
213. L. Radom, W. J. Hehre, L. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 94, 2371 (1972).
214. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 1961, p. 418.
215. R. H. Jackson, J. Chem. Soc., 1962, 4585.
216. E. L. Wagner, Theor. Chim. Acta, 28, 1115 (1971).
217. E. R. Talaty, A. K. Schwartz, G. Simons, J. Am. Chem. Soc., 97, 972 (1975).
218. C. B. Colburn, F. A. Johnson, C. Haney, J. Chem. Phys., 43, 4526 (1965).
219. J. W. Durig, J. W. Clark, Там же, 48, 3211 (1968).
220. J. B. Lambert, G. F. Jackson, J. Am. Chem. Soc., 90, 1350 (1968).
221. J. B. Robert, H. Marsmann, J. R. Van Wazer, Chem. Commun., 1970, 356.
222. H.-J. Köhler, Z. Chem., 13, 157 (1973).
223. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, А. К. Прокофьев, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1401.
224. А. К. Прокофьев, Успехи химии, 45, 1028 (1976).
225. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, P. A. Nikitin, N. I. Berestennikov, Proc. II Internat. Symposium on Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy (1973, Viareggio, Italy), ed. A. Collegiani, A. Vallerini, Pisa, 1973, p. 207.
226. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, А. Н. Волков, А. Н. Худякова, Н. И. Берестенников, П. А. Никитин, Теор. и эксперим. химия, 10, 538 (1974).
227. J. F. Bennett, G. T. Davis, J. Am. Chem. Soc., 80, 4337 (1958).
228. M. J. Gregory, T. C. Bruice, Там же, 89, 2121 (1967).
229. J. O. Edwards, Там же, 76, 1540 (1954).
230. T. C. Bruice, T. H. Fife, J. J. Bruno, N. E. Brandon, Biochemistry, 1, 7 (1962).
231. G. M. Blackburn, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 90, 2638 (1968).
232. T. C. Bruice, S. J. Benkovic, Там же, 86, 418 (1964).
233. В. В. Шевченко, Канд. дис., ТГУ, Тарту, 1969.
234. А. П. Греков, В. Я. Веселов, Ж. орг. химии, 13, 571 (1977).

Институт химии  
высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев