

УДК 547.234.1 + 547.241 + 541.127

α-ЭФФЕКТ В ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**А. 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 (α-эффект). Отмечено проявление α-эффекта для реакций нуклеофильного присоединения у атома углерода; приведены другие примеры α-эффекта в химии органических соединений. Обсуждены возможные причины α-эффекта, осуществлена количественная оценка рассматриваемого явления.

Библиография — 234 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1955 г. появилось сообщение¹, в котором было описано проявление α-эффекта, однако началом развития работ по изучению этого явления следует считать 1962 г., когда Эдвардс и Пирсон² впервые ввели термин «α-эффект», сформулировав его общие положения.

α-Эффектом называют аномально высокую нуклеофильную реакционную способность ряда соединений, имеющих одну или более пар неспаренных электронов на атоме, смежном (т. е. находящемся в α-положении) с нуклеофильным центром. Такими соединениями являются гидразин и его производные, гидроксилламин, гидроксамовые кислоты, анионы перекисей, гипохлорит-ион и т. д. Вещества такого типа Эпштейн³ предложил называть α-нуклеофилами, иногда их называют в литературе гипернуклеофилами⁴. α-Эффект обнаруживает себя как значительное положительное отклонение от зависимости, описываемой уравнением Бренстеда⁵⁻⁷:

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

α-Эффект продолжает вызывать неослабевающий интерес химиков. Отсутствие четкого понимания источника высокой реакционной способности α-нуклеофилов привело к многочисленным исследованиям реакций различных типов, в том числе реакций при ненасыщенном и насыщенном углеродном атоме¹⁴⁻¹⁷. Интенсивно изучается проявление α-эффекта у атомов азота, фосфора, серы, перекисного кислорода^{18, 17-20}. Несколько лет назад появилось два обзора^{12, 13}, посвященных α-эффекту; эти обзоры имеют существенные недостатки: во-первых, неполно охвачены многообразные примеры проявления α-эффекта в органической химии; во-вторых, обзоры несколько устарели, малодоступны и не включают работ советских авторов.

Цель настоящего обзора — систематизация экспериментальных наблюдений α -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 α -ЭФФЕКТА В ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

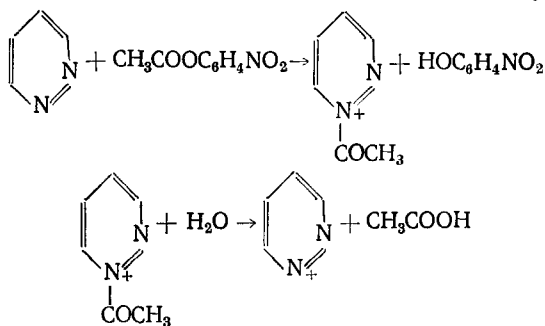
1. Реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода

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

а) 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 α -эффекта, особенно в реакциях с участием ацетарилловых эфиров^{5, 16, 17, 20–23}. Аномально высокую реакционную способность при взаимодействии с 4-нитрофенилацетатом показывают оксимат-анионы²⁴, гидроксамовые^{26–28} и *транс*-коричногидроксамовые кислоты²⁹. α -Эффект обнаружен для реакций 4-нитрофенилтиолацетата с гидразином в ацетонитриле³⁰. Аналогичные явления высокой реакционной способности отмечены при взаимодействии бензгидроксамовых кислот и их N-метилзамещенных с фенилацетатом в 12%-ном водном этаноле³¹. Анион ClO^- взаимодействует с *n*-нитрофенилацетатом вдвое быстрее по сравнению с гидроксил-ионом, несмотря на то, что последний в 10^9 раз более основен¹⁶.

Аномальной реакционной способностью обладают некоторые гетероароматические азотсодержащие нуклеофилы (пиридазин, фталязин, хинолин)^{24, 32}. Пиридиновые основания и диазины реагируют с 4-нитрофенилацетатом по механизму нуклеофильного катализа, заключающемуся в присоединении нуклеофила к субстрату с образованием N-ацил-интермедиата, который впоследствии быстро гидролизуется^{33, 34}:



В отличие от пиразина, пиримидина и тиазола, пиридазин и изотиазол обнаруживают α -эффект при взаимодействии с 2,4-динитрофенилацетатом^{24, 32}. Показана высокая активность бензгидроксамовых кислот в реакциях с 4-нитрофенилбензоатом, 4-нитрофенил-4-нитробензоатом³⁵. Отмечен α -эффект для реакции гидразинолиза и гидроксиламинолиза сложных эфиров 8-ацетоксихинолина, 6-ацетоксихинолина, 4-(2'-ацетоксифенил) имидазола²⁷.

В отличие от реакций аминолиза сложных эфиров^{5, 11, 16, 17, 21}, реакции производных гидразина со сложными эфирами арилкарбоновых

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости k , моль/л·сек, реакций нуклеофильных реагентов с хлорформиатами (бензол, 25° С)⁴⁷⁻⁶³

Нуклеофил	p K	Этилхлорформиат	Фенилхлорформиат
$C_6H_5NH_2$	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
$4-CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$	1,41	—	0,00529
$4-CH_3C_6H_4SO_2N(n-C_3H_7)NH_2$	1,35	—	0,00114
$(CH_3)_2C=NO^-$	12,40	8,35	—

кислот характеризуются отсутствием каталитического действия как за счет второй молекулы производного гидразина, так и за счет продуктов реакций³⁶⁻³⁸. 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 катализатора³⁷⁻⁴⁰.

б) Реакции с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот.

Изучение кинетики реакций арилгидразинов с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот в бензоле показало высокую нуклеофильную реакционную способность арилгидразинов по сравнению с аминами такой же основности⁴¹⁻⁴⁶. Взаимодействие ацилгидразинов с ангидридами карбоновых кислот осложняется автокаталитическим влиянием карбоновых кислот, выделяющихся в ходе реакции⁴²⁻⁴⁴. Исключением является реакция бутирилгидразина с ангидридом янтарной кислоты; образующийся продукт этой реакции количественно выделяется из реакционной среды и не оказывает каталитического действия⁴⁴.

Производные гидразина, амидоксимы, проявляют α -эффект в реакциях с хлорформиатами (хлорангидридами хлоругольной кислоты) (табл. 1), тогда как при взаимодействии ариламинов с хлорформиатами аномальных повышений нуклеофильной реакционной способности не отмечено^{53, 54}. 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^{51, 52, 55-57}. Гидразиды сульфокислот показывают высокую реакционную способность при взаимодействии с хлорангидридом акриловой кислоты⁵⁸.

В случае реакций азотсодержащих нуклеофилов с ангидридом угольной кислоты установлена раздельная бренстедовская зависимость для α -нуклеофилов (гидразина, ацетилгидразина, семикарбазида, тиосемикарбазида, гидроксиламина и метоксиламина), с одной стороны, и аминов, не проявляющих α -эффекта, — с другой⁵⁹.

в) Реакции с карбоновыми кислотами.

Харрис и Стоун⁶⁰, 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-оксадиазола⁶¹; при взаимодействии

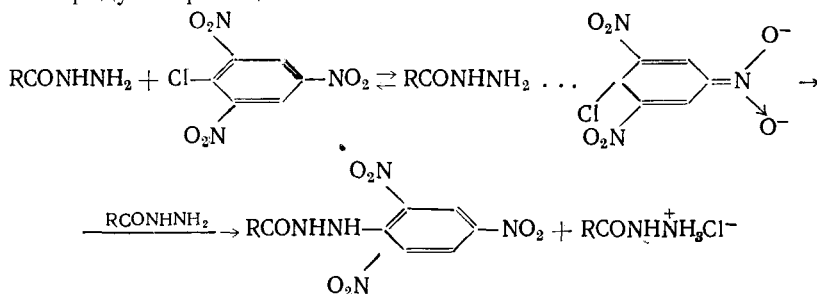
гидразина с двухосновными карбоновыми кислотами в эквимольном соотношении образуются полиоксадиазолы⁶². Реакции конденсации гидразина и ацилгидразинов удовлетворительно протекают только с ароматическими карбоновыми кислотами, имеющими в ядре сильные электроноакцепторные заместители (NO_2 , COOH и др.)^{62, 63}. Для кислот с электронодонорными группировками реакция осложняется процессом сульфирования бензольного кольца олеумом^{64, 65}.

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^{66—69}. Аналогичным образом проходит конденсация диацилгидразинов с двухосновными кислотами, приводящая в дальнейшем к образованию полимеров^{64, 65}.

2. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода

Первым сообщением о проявлении α -эффекта в соединениях с насыщенным атомом углерода явилась, по-видимому, работа Пирсона и Эдингтона¹⁴, в которой отмечалось, что бензилбромид реагирует с анионом HOO^- в 40 раз быстрее, чем с HO^- . Бензилбромид также проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с нейтральными формами амидоксимов и *N*-метилгидроксамовой кислотой⁷⁰. Изучение реакционной способности гидразина, метоксиамин и ряда различных аминов по отношению к 2,4-динитрогалогенбензолам в различных растворителях показало, что гидразин и метоксиамин показывают небольшие положительные отклонения на графике Бренстеда^{71—74}. Галоген в 2,4-динитрогалогенбензолах количественно замещается различными аминами, включая α -нуклеофилы; по своей реакционной способности галогены располагаются в ряд $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ^{71—73}. Реакционная способность производных гидразина уменьшается с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя. Эта же закономерность сохраняется и в реакциях пикрилхлорида с гидразидами карбоновых и диарилфосфиновых кислот^{46, 75}.

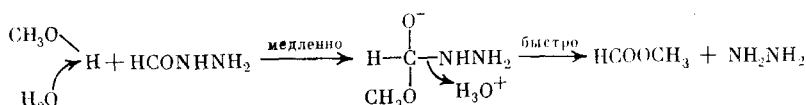
Реакция ацилгидразинов с пикрилхлоридом в бензоле подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Предложен механизм реакции, включающий образование на медленной стадии продукта присоединения (промежуточного комплекса хиноидного строения), который, взаимодействуя со второй молекулой исходного ацилгидразина, превращается в продукты реакции⁷⁶:



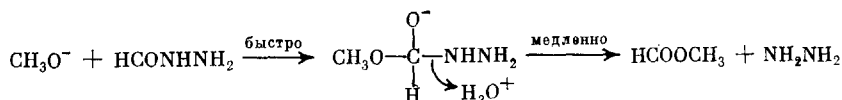
Хорошо установленным фактом является отсутствие α -эффекта в реакциях гидразина и гидроксилamina с иодистыми алкилами; однако проявляется α -эффект при взаимодействии 1,8-нафтиризина с CH_3I .

В данном случае необходимо, по-видимому, учитывать геометрическое расположение гетероатомов диамина (атомы азота с неподеленными парами электронов находятся в *пер*-положении) как возможность реализации аномальной нуклеофильной реакционной способности 1,8-нафтиризина³².

Формилгидразин в реакции метанолиза более реакционноспособен, чем амиды, не показывающие α -эффекта⁷⁷. При $\text{pH} \leq 5$ 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 реакции⁷⁷.



Отмечен значительный α -эффект в реакциях малахитового зеленого (тетрамил-4-диаминотрифенилметана) с гидразином, метоксиамином, CN^- - и HOO^- -ионами.

3. Реакции нуклеофильного замещения у атома фосфора

Систематические исследования реакций фосфатных эфиров показали проявление α -эффекта для ClO^- -, HOO^- -ионов, гидразина и гидроксил-амина⁸²⁻⁸⁶. Изопропиловый эфир фторангидрида метилфосфиновой кислоты («зарин», нервный газ) реагирует с ионом HOO^- в 50 раз быстрее по сравнению с ионом HO^- ^{86, 87-90}, несмотря на различия в константах основности в 10^4 раз (табл. 2). Отмечалось, что гидразин и гидроксил-амин показывают аномальную реакционную способность при взаимодействии с анионами 4-нитрофенилметилфосфата⁹¹⁻⁹³, 4-нитрофенилфосфата⁹⁴, 2,4-динитрофенилметилфосфата^{84, 85}. Высокая реакционная способность аниона 4-нитрофенилметилфосфата при взаимодействии с гидроксил-амином и его N-алкилзамещенными свидетельствует в пользу O-замещения, причем для некоторых соединений возможно образова-

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости k , л/моль·мин, реакций некоторых нуклеофилов с фосфатными эфирами^{85, 86}

Нуклеофил	pK	Зарин	Тетразил- пирофосфат	2,4-Динитрофенил- метилфосфат
HO^-	15,27	2 000	21	0,0505
HOO^-	11,60	94 000	2180	10,4
ClO^-	7,4	600	267	—
NH_2OH	6,2	2,6	26	0,053
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHO}^-$	8,8	1 020	160	—

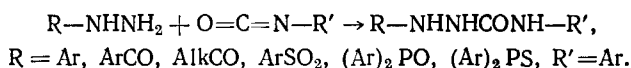
ние водородной связи с фосфорильным кислородом, что подтверждается потерей изотопного эффекта⁹³. Гидроксиматы относятся к нуклеофилам с необычайной активностью в реакциях с фосфорорганическими соединениями^{86, 87, 95}. Реакционная способность различных гидроксиматов и оксиматов с некоторыми органофосфорными антихолинэстеразами значительно выше, чем предполагалось на основании величин их основности⁸⁶.

4. Реакции нуклеофильного присоединения

а) Реакции с изоцианатами

По скорости взаимодействия с изоцианатами нуклеофилы можно расположить в ряд⁹⁶: $\text{AlkNH}_2 > \text{ArNH}_2 > \text{AlkOH} > \text{втор-АлкОН} \approx \text{H}_2\text{O} > \text{АгОН} > \text{RSH} > \text{RCOOH}$; положение N-замещенных гидроксиламинов в этом ряду не установлено. Известно, что RNHOH ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$) 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 изоцианатами⁹⁷. Причиной этого является отталкивание неподеленных пар электронов смежных электроотрицательных атомов в гидроксиламинах.

Фенилизоцианат реагирует с производными гидразина по следующему уравнению⁹⁸⁻¹⁰⁹:



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 Гаммета — Тафта. В реакциях фенилизо-

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости k , л/моль·сек, реакций нуклеофилов с фенилизоцианатом и фенилтиоизоцианатом (бензол, 25° С)^{50, 99-106}

Нуклеофил	pK	Фенилизоцианат	Фенилтиоизоцианат
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PONHNH}_2$	3,02*	0,449	0,000411
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	2,96*	0,0826	0,000184
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PONHNH}_2$	2,62*	0,140	0,0000867
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	2,51*	0,00534	0,0000203
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNHNH}_2$	2,70*	0,0878	0,0000958
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	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	—
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{H-C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2$	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.

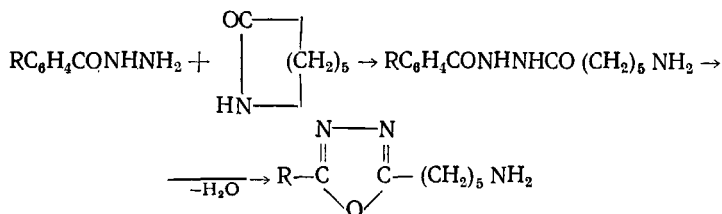
цианата с ацилгидразинами алифатического ряда наблюдается раздельная корреляция для углеводородных радикалов и водорода, с одной стороны, и для электроотрицательных заместителей, с другой стороны, что обусловлено различным механизмом действия этих заместителей⁹⁹.

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

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 поляризуемости¹¹⁰.

б) Реакции с ϵ -капролактамом.

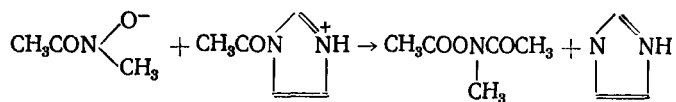
Реакции ароилгидразинов с ϵ -капролактамом при 160—270° в *m*-крезоле, декалине и без растворителей протекают по следующей схеме^{111, 112}:



Реакции ароилгидразинов с ϵ -капролактамом в растворе *m*-крезола описываются кинетическими уравнениями второго порядка для необратимых процессов¹¹¹. Взаимодействие бензоилгидразида, фенилгидразина, семикарбазида, карбогидразида с ϵ -капролактамом в среде *m*-крезола проходит за 10—20 час при 250°, тогда как с анилином заметных изменений не наблюдается даже за 100 час¹¹³. Введение небольших добавок первичных и третичных аминов, а также производных карбоновых кислот, не влияет на скорость реакции ϵ -капролактама с бензоилгидразином, тогда как сами карбоновые кислоты, являясь бифункциональными катализаторами, ускоряют процесс^{111, 112}.

5. Другие случаи проявления α -эффекта

N,N-Диалкилгидроксиламины реагируют более быстро с трет-бутилперекисью по сравнению с другими диалкиламинами, что используется при синтезе нитренов¹¹⁴. Константы скорости гидразина и гидроксиламина в реакциях с 4-нитрофенилсульфатом выше в несколько раз по сравнению с близкими им по основности аминами¹¹⁷. Обнаружен α -эффект для N-метил-N-ацетилгидроксиламина, реагирующего с ацетилимидазолом¹¹⁵:



Указывается на аномальную активность ацетилимидазола в реакциях гидразинолиза^{116–118}, метоксиаминолиза N-ацетилтриазола¹¹⁶, а также 2-ацетил-3,4-диметилтиазолий иодида — при взаимодействии с гидроксиламином (в отличие от близкого по основности, но малореакционно-способного имидазола)¹¹⁹. Показана неприменимость бренстедовского соотношения между логарифмом константы скорости реакции и основностью/кислотностью катализатора при гидролизе 4-толил-N,N-диметил-ацетилидата, катализируемого кислотами и основаниями¹¹⁶.

Реакции δ -тиовалеролактона с гидразином и морфолином подвержены общему кислотному и общему основному катализу¹²⁰. Гидразинолиз δ -тиовалеролактона протекает намного быстрее по сравнению с морфолинолизом того же тиозфира, что обусловлено α -эффектом¹²¹.

Двухцентровым нуклеофилам (гидразину, гидроксиламину и их производным) в реакциях с гетероциклами, 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)¹²². α -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 гетероатомами¹²².

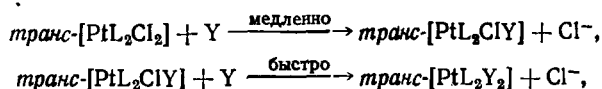
Отмечен α -эффект в реакциях нуклеофильного присоединения алифатических 1,1-динитрокарбанионов к метилакрилату и метилвинилкетону в воде и 50%-ном водном диоксане (по Михаэлю)^{123, 124}. Практическое равенство β -постоянных Бренстеда в случаях реакций присоединения метилакрилата и метилвинилкетона и 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^3 ¹²⁴. 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 α -положении)¹²⁴.

Аномальной реакционной способностью характеризуются серии карбанионов N-замещенных 1,1-динитроацетамидов $RNHCOCH(NO_2)_2$ при нуклеофильном присоединении к метилвинилкетону по Михаэлю в воде и метаноле в интервале температур 10–50° С; достоверность действительности α -эффекта в этих реакциях авторы показывают анализом влияния различных структурных факторов на нуклеофильность по уравнениям ЛСЭ¹²⁵.

Скорость реакции ферроцинилметилирования алифатических 1,1-динитрокарбанионов в 50%-ном водном метаноле при 45–60° С не зависит от основности анионов 1,1-динитроалканов¹²⁶. Влиянием α -эффекта обусловлена, по-видимому, высокая скорость реакции ферроцинилметилирования и отсутствие процесса О-алкилирования динитрокарбанионов. Изучение кинетики реакции солей ферроцинилметилпиридиния с моно- и динитрокарбанионами позволило обоснованно подойти к выбору оптимальных условий препаративного синтеза β -нитро- и β,β -динитроалкильных производных ферроцена.

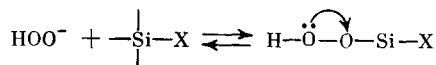
Взаимодействие комплексов платины (II) с гидразином, гидроксил-амином, анионами кислот, аммиаком, пиридином осуществляется в две стадии; первая стадия является медленной, определяющей скорость

процесса ^{127, 128}:



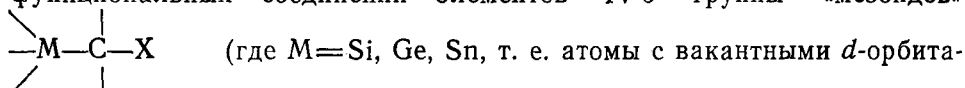
где L — органический лиганд, в составе которого могут быть пиридин, пиперидин, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; Y — нуклеофильный реагент. Величины нуклеофильных реакционных констант двухвалентной платины в реакциях с гидразином и гидроксиламином значительно выше, чем при взаимодействии комплексов с пиридином, аммиаком, ионами NO_2^- и N_3^- ; последнее означает, что α -эффект обуславливает гораздо большую реакционную способность α -нуклеофилов по сравнению с другими азотсодержащими соединениями ^{127, 128}.

Большей активностью, чем предполагалось, обладают гидразин, гидроксилмин, ион HOO^- в реакциях с октаэдрическим катионом *трис*-(ацетилацетоната) кремния (IV) ¹²⁹. Высокая реакционная способность таких нуклеофилов приписывается влиянию α -эффекта, который проявляется в том, что неспаренные электроны стабилизируют переходное состояние, компенсируя таким образом потерю электронов нуклеофильным атомом ¹:



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

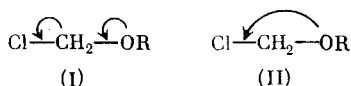
Экспериментальный материал по реакционной способности α -карбофункциональных соединений элементов IV б группы «мезоидов»



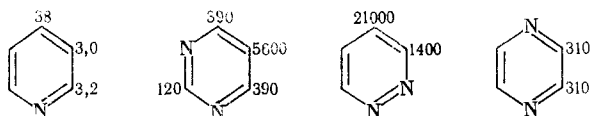
а также исследования с помощью ИК-, ЯМР-, ЯКР-спектроскопии и других физических методов указывают на аномальное поведение названных реагентов ^{131, 132}. Частоты ^{35}Cl в спектрах ЯКР мезоидов подтверждают, что механизм передачи электронного влияния при $\text{M}=\text{Si, Ge, Sn}$ значительно отличается от чисто индукционного эффекта при $\text{M}=\text{C}$; наряду с индукционным эффектом имеет место внутримолекулярная координация между атомами M и X ¹³². Если M — атом с вакантными *d*-орбиталями, то частота ^{35}Cl выше, чем у соответствующего органического аналога (т. е. при $\text{M}=\text{C}$) ¹³³. Если M — атом с неподеленными парами электронов, то, наоборот, частота ^{35}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 ^{35}Cl для всех хлорпроизводных азотсодержащих гетероциклических соединений ¹³⁴. Различной электроотрицательностью атомов азота обусловлены большие различия частот ^{35}Cl спектров ЯКР при расположении атомов хлора в α -положении к атомам азота пиридинового и пиррольного типов в 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазолах ¹³⁵.

Более высокая реакционная способность атома галогена (хлорметил) алкиловых эфиров по сравнению с соответствующими галогеналкилами неоднократно интерпретировалась с точки зрения электронной теории. Аномально низкие значения частот ^{35}Cl приписывают ¹³⁶ либо взаимодействию между неподеленной парой электронов атома кислорода и

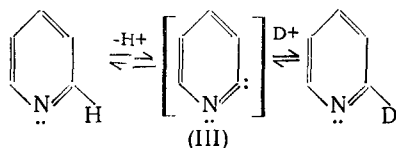
σ-электронами связи C—Cl (I), либо образованию внутримолекулярной трехцентровой связи (II):



Золтевич с сотр.¹³⁷ установил неэквивалентность скоростей изотопного H—D-обмена для различных положений гетероароматического ядра пиридина, пиримидина, пиридазина и пиразина (цифрами указаны увеличенные в 10⁶ раз значения констант скоростей второго порядка при 164,6° C, измеренные в среде CH₃OD—CH₃ONa):

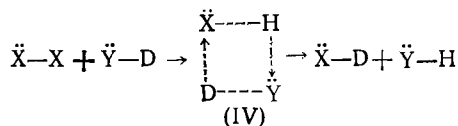


Наименьшую способность к H—D-обмену показывают положения, либо смежные с атомом азота, либо расположенные между двумя атомами азота. В пиридине катализируемый основаниями дейтерообмен легче проходит в положении 4¹³⁸, хотя из расчета зарядов по Хюккелю следует, что положение 2 должно быть наиболее «кислым»¹³⁷. Расчеты по расширенному методу Хюккеля показывают, что 2-карбанион пиридина дестабилизирован влиянием неподеленных пар электронов¹³⁸. Потеря стабильности гетероцикла обусловлена интермедиатом (или переходным состоянием) (III), образование которого сопровождается переносом протона из положения, смежного с атомом азота¹³:

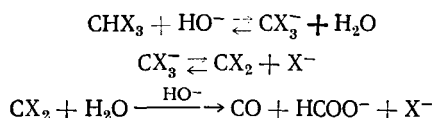


Уменьшенная активность α-углеродных атомов в реакциях изотопного обмена является результатом действия двух факторов: уменьшения s-характера связи водорода с углеродным атомом, соседним с азотом нуклеофила, а также отталкивания между электронными парами азота и зарождающегося карбаниона^{137, 141}.

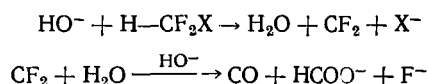
Следует упомянуть об α-эффекте при обмене водорода на дейтерий тяжелой воды в растворах аммиака, солей аммония и сахарозы¹⁴². Способность водорода к обмену зависит от природы связи: в связях водорода с Hal, O, N, S, Se и с другими атомами с неподеленными парами электронов; обмен осуществляется очень 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 (Ẍ и Ȳ—атомы или части молекул):



Максимальная скорость щелочного гидролиза галоформов CHX_3 ($\text{X}=\text{Hal}$) — явление общее для всех галогенметанов^{143, 144}. Например, скорость гидролиза CHCl_3 в 1000 раз выше, чем CH_2Cl_2 , а скорость гидролиза галоформов, содержащих бром, примерно на три порядка выше по сравнению с CH_2ClBr или CH_2Br_2 . Карбены являются промежуточными продуктами щелочного гидролиза галоформов; 1,1-элиминирование осуществляется по механизму мономолекулярного отщепления в сопряженном основании:

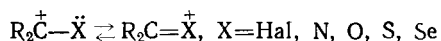


Введение атома фтора в галоформ показывает наиболее заметный кинетический эффект по сравнению с другими галогенами. Дифторзамещенные метана (CHF_2Cl , CHF_2Br , CHF_3) подвергаются гидролизу намного быстрее, что противоречит приведенному механизму. Хайн¹⁴³⁻¹⁴⁵ истолковывает эти результаты из предположения одностадийного механизма бимолекулярного 1, 1-отщепления:

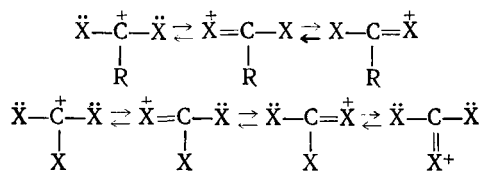


На реакционную способность карбенов, содержащих α -гетероатомы с неподеленными парами электронов, существенное влияние оказывает электронное смещение от гетероатома к электронодефицитному карбеновому углероду. Если гетероатом связан двойной связью с карбеновым углеродом, то смещение электронной плотности приводит к образованию устойчивых соединений как изонитрилов, производных гремучей кислоты и окиси углерода¹⁴⁶; 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 α -положении к катионному центру¹⁴⁶⁻¹⁴⁸:

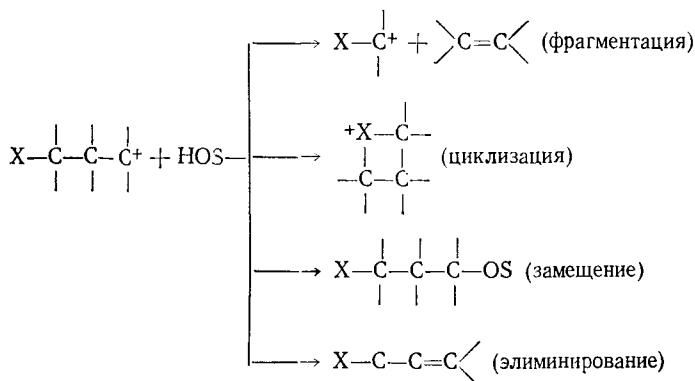


Стабилизирующий эффект резко возрастает, если электронодефицитный атом углерода связан с двумя или даже тремя электронодонорными гетероатомами X ¹⁴⁷:



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 α -заместители с неподеленными парами электронов, сопро-

вождается взаимно конкурирующими реакциями^{149, 150} (HOS — растворитель):



III. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГЕНТОВ

Зависимость α -эффекта от природы реагентов подробно проанализирована в обзоре¹³, поэтому в настоящем разделе остановимся лишь на примерах, где α -эффект утрачивает силу (исчезает). Эпштейн³ предположил тесную взаимосвязь проявления α -эффекта с природой участников реакции нуклеофила и субстрата. Наряду с приведенными выше примерами реакций, где отмечен α -эффект для гидразина и его производных, появились данные о реакциях, в которых гидразин не проявляет повышенной реакционной способности^{151, 152}. Так, если α -эффект возможен при взаимодействии 4-нитрофенилацетата с гидразином и метилгидразином, то N,N-диметилгидразин не обнаруживает высокой активности; точка, соответствующая указанному нуклеофилу, укладывается на брэнстедовскую прямую для первичных и вторичных аминов⁸.

Показан α -эффект для реакций гидразина, гидроксилamina, сульфита и других нуклеофилов с иодистым метилом в метаноле¹²⁶; в то же время не отмечена аномальная реакционная способность этого субстрата при взаимодействии с гидразином, гидроксилamiном и их монометилпроизводными в водной среде¹⁵. Работа¹⁵ явилась, пожалуй, первым сообщением об α -эффекте при взаимодействии нейтральных нуклеофилов с насыщенными субстратами. Не отмечен α -эффект в реакциях иодистых алкилов с гидразином в ацетонитриле¹⁵², 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° С³². Гидразин и метоксиамин реагируют с 2,4-динитрохлорбензолом с крайне незначительным проявлением α -эффекта⁷¹.

Систематическое исследование нуклеофильных реакций фосфатных эфиров выявило наличие α -эффекта у гидразина и гидроксилamina^{84, 85}. Однако в реакциях моноаниона 4-нитрофенилметилфосфоната с гидразином, пиридазином α -эффект отсутствует; другие нуклеофильные реагенты при взаимодействии с этим субстратом показывают очень незначительный α -эффект⁹¹⁻⁹³. Гидразин как нейтральный реагент в этих реакциях обнаруживает крайне незначительные отличия реакционной способности относительно других α -нуклеофилов⁸⁸; не отмечен α -эффект в реакциях гидразинолиза фосфатных эфиров⁹⁴.

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

пушпульного механизма^{8, 16, 153}. Некоторые амидоксимы очень медленно реагируют с заринном и диизопропилфосфонфторидатом; N-трифенилметилгидроксиламин вовсе не реагирует с этими субстратами¹⁵⁴. α -Эффект не обнаружен при взаимодействии нитроэтана с гидразином, метилгидразином, гидроксиламином¹⁵¹, иодистыми алкилами^{32, 152}; последнее свидетельствует прежде всего о тесной связи α -эффекта с типом переходного состояния (точнее, с величиной β -постоянной Бренстеда). По аналогии с реакциями переноса протона^{15, 155} высокие значения β следовало бы отнести к значительной степени образования связи в переходном состоянии. Однако подобная аналогия не совсем корректна, что следует из постулата Хэммонда¹⁵⁶.

Отсутствует α -эффект в реакциях N,N-диметилгидразина с 2-фенил-L-4-бензилоксазолоном¹⁰, что объясняется невозможностью образования водородной связи с карбонильным кислородом.

В процессе депротонирования *трет*-бутилмалонитрила все нуклеофилы (в т. ч. гидразин, гидроксиламин, метоксиамин, перекисные ионы) показывают «нормальную» реакционную способность, укладываясь на единую общую прямую графика Бренстеда^{155, 157}. Не отмечен α -эффект при взаимодействии 2,4-динитрохлорбензола с гидразином и метоксиамином⁴⁶, пикрилхлорида с гидразидами карбоновых кислот⁵⁰, N-алкил-N-арилгидразинами⁵⁰, гидразидами кислот фосфора и их N-этилзамещенными¹⁰⁴.

Не ясна причина отсутствия α -эффекта в реакциях 2,4-динитрофенил-ацетата с пиридином и пиридазином при 25°С в воде^{5, 33, 158}. Рассматриваемый пример тем более удивителен, что для этих нуклеофилов установлено значительное по величине взаимодействие неспаренных электронов двух атомов азота, подтвержденное расчетами по методу МО¹⁵⁹ и фотоэлектронными спектрами¹⁶⁰.

Из приведенных выше примеров становится ясным, что α -эффект зависит как от типа субстрата, так и от природы нуклеофила. К настоящему времени собран достаточно убедительный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что α -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 α -эффекта, обусловленного атомом углерода в случае различных валентных состояний¹⁶¹. Предполагается, что α -эффект атома углерода усиливается с возрастанием s-характера связывающих орбиталей¹⁵².

IV. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ПРОЯВЛЕНИЯ α -ЭФФЕКТА

В настоящее время установлены и проанализированы возможные причины α -эффекта^{8, 128}, главные из которых: дестабилизация основного состояния нуклеофила, обусловленная электростатическим отталкиванием между электронами смежных электроотрицательных атомов^{32, 162}; стабилизация переходного состояния вследствие перекрывания орбиталей неподеленных пар электронов^{12, 13}; уменьшенная сольватация α -нуклеофилов по сравнению с реагентами, не обнаруживающими α -эффекта^{15, 163, 164}; стабилизация продуктов реакции (этот фактор стабилизирует также и переходное состояние^{79, 115, 165}); поляризуемость переходного состояния¹⁶³. За последние годы к названным причинам α -эффекта добавилось несколько новых⁴. Ниже подробно рассмотрены некоторые вероятные причины α -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.¹⁶². Причиной проявления α -эффекта производными гидразина может быть различие свободных энергий основного состояния исходных реагентов и продуктов реакции^{32, 79, 166}. Энергия основного состояния повышается вследствие электростатического отталкивания между электронами смежных электроотрицательных атомов^{8, 162}. Данный вывод подтверждается фотоэлектронной и ЯМР-спектроскопией замещенных гидразинов^{167–170}. Отталкивание неподеленных пар электронов в молекулах типа H_2O_2 , NH_2NH_2 , HClO и ClF ^{171–174} вносит серьезные ошибки при оценке величин энтальпий взаимодействия и теплот диссоциации аддуктов кислот Льюиса и оснований по уравнению Драго—Вейланда, приводя к значительному занижению этих величин^{175, 176}. Отталкиванием электронных пар обусловлено неточное предсказание величин длин связей и теплот образования α -нуклеофилов; вычисленные длины связей слишком малы, а теплоты образования, рассчитанные по некорректно определенным длинам связей имеют отрицательные величины¹⁷⁷.

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 экспериментально⁸. 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^{178, 179}. Кроме того, подобное сопряжение является причиной повышения электронной проводимости мостиковой NH -группы монозамещенных гидразинов в реакциях с карбонилсодержащими субстратами ($z_{\text{NH}} \sim 1$)^{51, 99, 104}. Влиянию отталкивания неподеленных пар электронов в основном состоянии приписывают низкие величины энергии связей $\text{N}-\text{X}$, $\text{O}-\text{X}$, $\text{F}-\text{X}$ (X — электроотрицательный атом), ослабление указанных связей возрастает с увеличением электроотрицательности X ¹⁸⁰.

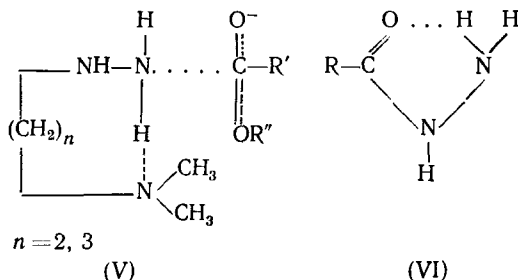
2. Стабилизация переходного состояния

Стабилизация переходного состояния может быть обусловлена: внутримолекулярным общим основным катализом, резонансным взаимодействием. Элштейн¹⁸¹ предложил кислотно-основные механизмы реакций при нуклеофильной атаке на эфиры (особенно с образованием водородных связей); подобные механизмы обсуждаются в более поздних работах^{158, 182, 183}. Бифункциональный катализ и резонансная стабилизация рассмотрена в работах Дженкса¹⁵⁸.

а) Внутримолекулярный общий основной катализ

Константы скорости реакций 2-диметиламиноэтилгидразина и 3-диметиламинопропилгидразина с фенилацетатом в 1000 раз выше, чем следовало ожидать, исходя из их основности¹⁸⁴. Высокая реакционная способность диметиламиноалкилгидразинов обусловлена внутримолеку-

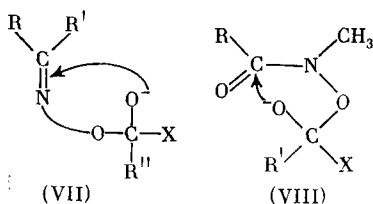
лярным общим основным катализом (см. (V)):



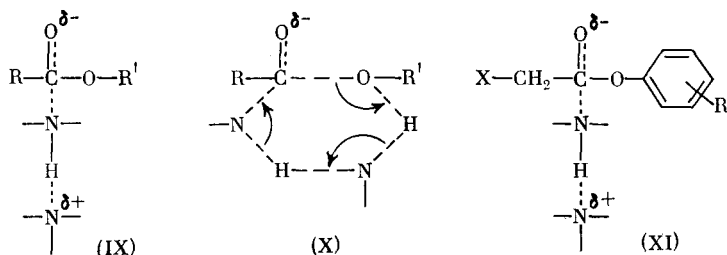
Действенность катализа (V) подтверждается зависимостью константы скорости реакции от концентрации диметиламиногруппы в виде свободного основания ¹⁸⁴.

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 ν_{N-H} в ИК-спектрах гидразидов карбоновых кислот ^{185, 186}, измеренные величины дипольных моментов ¹⁸⁷, а также исследования структуры гидразидной группировки методом ПДП/2 ¹⁸⁸. 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 ^{32, 48}. Феноксикарбонилгидразин, в котором внутримолекулярная водородная связь типа (VI) не обнаружена ¹⁸⁵, показывает гораздо меньшую реакционную способность по сравнению с бензоилгидразином, несмотря на близкие по величине константы основности ^{48, 99}. 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 ⁴⁸, фенилхлорформиатом ^{50-52, 55}, сложными эфирами ³⁸, а также отсутствие повышенной активности производных гидразина в реакциях с пикрилхлоридом ^{46, 75}; в отмеченных реакциях должен был бы иметь место внутримолекулярный общий основной катализ, поскольку наличие N-метильных групп, по-видимому, не будет сказываться на его проявлении ¹⁸⁴.

Внутримолекулярным общим основным катализом можно объяснить проявление α -эффекта в реакциях ацилирования нейтральных амидоксидов ⁵⁷ и оксимат-анионов с 4-нитрофенилацетатом (VII) ⁹. α -Эффект N-метилгидроксамовых кислот объяснен сходным механизмом (VIII) ¹⁸⁹:



Как показали Брюс с сотр.¹⁸³, аминолиз сложных эфиров также может включать общий основной катализ (IX) — (XI):



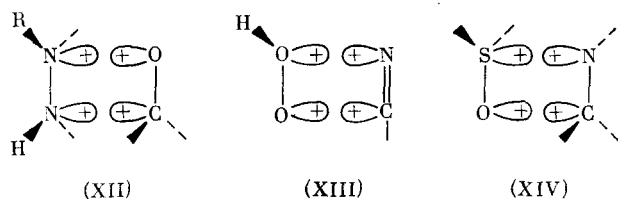
Схеме (IX) соответствует делокализация отрицательного заряда δ^- на карбонильном атоме кислорода, (X) — циклический протонный перенос, (XI) — локализация заряда δ^- на фенольном атоме кислорода.

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-ацетоксихинолином²⁷.

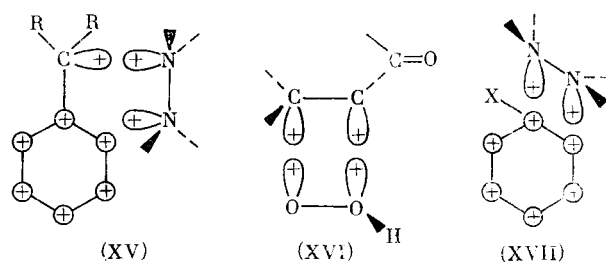
б) Образование переходного состояния ароматического характера

Либман и Полак¹⁹⁰ предложили объяснение α -эффекта, основанное на учете взаимодействия орбиталей электронных пар в переходном состоянии, отсутствующего как в исходных реагентах, так и в продуктах реакции. Данная интерпретация α -эффекта учитывает то обстоятельство, что высокая активность наблюдается только для субстратов с π -орбиталями, 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 шестизлектронного ароматического переходного состояния (XII); переходное состояние аналогичного типа образуется, вероятно, в результате присоединения перекисного иона к бензонитрилу (XIII) и бисульфита к оксимамам (XIV)¹⁷⁷:

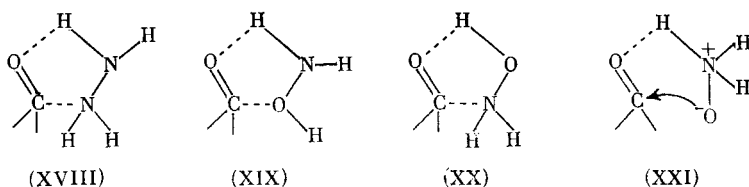


Проявление α -эффекта в реакциях присоединения α -нуклеофилов к малахитовому зеленому^{78, 79} может быть объяснено образованием в ходе реакции циклического переходного состояния, обладающего ароматическим характером. Если рассматривать малахитовый зеленый как замещенный бензил-катион, то (XV) можно представить как переходное состояние, включающее 10 электронов, вследствие чего система приобретает ароматический характер¹⁹⁰:



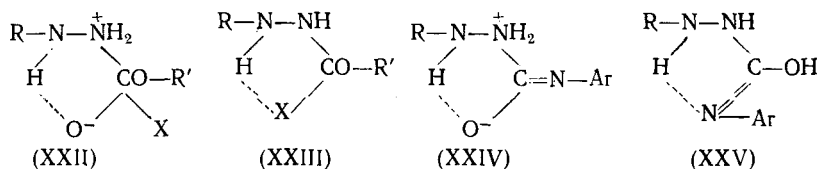
Присоединение перекисных ионов в реакции Михаэля^{121, 122} и переходные состояния в реакциях ароматического нуклеофильного замещения показаны в структурах (XVI), (XVII)¹²⁰.

Гидразин и его производные способны к бифункциональному (электрофильно-нуклеофильному) взаимодействию с карбонилсодержащими субстратами (сложными эфирами, галогенангидридами, ацилмочевинной, ангидридами, оксазолоном). Переходное состояние названных реакций иллюстрируется схемами (XVIII) — (XXI)¹⁰:



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 оксазолона¹⁰. Появление стабильных переходных состояний описывает Эпштейн с сотр.⁸⁹ для реакций зарина и иона ClO^- 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. Переходные состояния для реакций монозамещенных гидразина имеют вид (XXII), (XXIII) — для реакций с бензоилхлоридом^{41, 50}, фенилхлорформиатом^{51, 52}, сложными эфирами карбоновых кислот³⁸ и (XXIV), (XXV) — для реакций с фенилизоцианатом^{99, 100}:



Образованию (XXII) — (XXV) способствует расположение в одной плоскости атома водорода иминогруппы и неподеленной пары электронов аминного азота¹⁹¹. К тому же переходное состояние ароматического характера благоприятствует более полному сдвигу электронной пары от нуклеофильного центра и является наиболее выгодным энергетически^{190, 192}. Возможность образования переходных состояний типа (XXII), (XXIII) в реакциях ацилирования гидразидов карбоновых кислот посредством арилхлорформатов и ароилхлоридов убедительно аргументирована перекрестным корреляционным анализом^{41, 52, 55}.

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 гидразина. Замена атома водорода иминогруппы алкильным радикалом исключает возможность образования переходного состояния ароматического характера, что приводит к уменьшению реакционной способности N,N-дизамещенных гидразина^{50, 104}. Из вышесказанного ясно, что при взаимодействии монозамещенных гидразина с карбонилсодержащими субстратами возможно образование переходных состояний (XXII) — (XXV), обладающих высокой стабильностью. Следовательно, α -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 строения⁷⁵. 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 α -эффекта, однако накопленный фактический материал не позволяет игнорировать указанный фактор^{165, 193, 194}. Предполагается, что α -нуклеофилы подвержены сольватации в гораздо меньшей степени, чем другие нуклеофилы, не проявляющие α -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 соединения¹⁵⁸. Нуклеофильность гидразина в ацетонитриле при взаимодействии с 4-нитрофенилацетатом, например, значительно выше, чем следует из величины pK , вот почему в апротонном растворителе (каким является ацетонитрил) гидразин показывает α -эффект¹⁵.

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 основности¹⁹². При изучении реакций перекисных ионов с бензонитрилами Виберг¹⁶³ указывал, что ион HO_2^- в $\sim 10^4$ раз более активен, чем ион HO^- . Различия в реакционной способности нельзя отнести за счет низких значений энтальпий 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^{102, 103, 197}
(DN — донорное число растворителя¹⁹⁸)

Растворитель	DN	Гидразид дифенилфосфиновой кислоты	4-Тозилгидразин	4-Толуидин
Гексаметилфосфортриамид	38,8	—	—	0,436
Пиридин	33,1	8,84	—	—
Диэтилацетамид	32,2	7,11	—	—
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
Тетрагидрофуран	—	3,00	1,25	—
Диоксан	—	2,74	0,923	—
Диэтиловый эфир	19,2	2,63	0,723	0,0347
Этилацетат	17,1	2,14	—	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^{161, 195}, в значительной степени подвержены влиянию сольватации¹⁹⁶.

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 кислоты¹⁹⁷ и (2) — для реакций с тозилгидразином^{103, 199}:

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

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

Для реакций фенилизоцианата с 4-толуидином (не обладающим α -эфф-фектом) влияния растворителей на реакционную способность нуклеофи-лов 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 раство-рителей сохраняется линейная зависимость, выражаемая уравнениями (4) — для гидразида дифенилфосфиновой кислоты¹⁹⁷ и (5) — для тозил-гидразина¹⁰³:

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

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

Донорные растворители сольватируют исходный гидразин, переходное состояние и субстрат. Каталитические активности диметилформамида, диоксана и пиридина в реакциях тозилгидразина и гидразида дифенил-фосфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом свидетель-ствуют 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 гидразидов дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом, а также отсутствие катализа в реакциях N-этил-N-дифенилфосфинилгидразина и N-метил-N-тозилгидразина^{103, 197} 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 фосфора 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^{197, 199}.

4. Стабилизация продуктов реакции

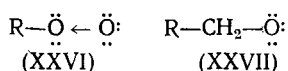
Установлена симбатная зависимость между термодинамической стабильностью продуктов реакции и отклонениями от зависимости «реакционная способность — основность» для процессов взаимодействия 4-нитрофенилацетата со спиртами, перекисями, аминами, гидразинами и гидроксилaminaми⁷⁸. Однако наблюдаемые отклонения 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 метоксиаминa с карбониевым ионом малахитового зеленого^{79, 164}. Признано, что факторы, способствующие стабилизации продуктов реакции, стабилизируют также и переходное состояние^{8, 79, 80, 200–202}.

5. Орбитальное расщепление

Высокая активность нуклеофилов с неподеленной парой электронов при α -атоме объясняется^{4, 202} 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 состоянии²⁰³. Использование такого уравнения при изучении взаимодействия ионов ClO^- и HO^- с одним и тем же субстратом позволило сделать вывод о том, что ClO^- более нуклеофилен, несмотря на меньшие значения величины константы основности; теоретические предпосылки подтверждаются экспериментальными данными⁴.

Неподеленная пара электронов в гидразине, гидроксилamine, дисульфидах и ионе ClO^- имеет относительно пары электронов, взаимодействующей с электрофилом с образованием ковалентной связи такую ориентацию, которая приводит к расщеплению орбиталей^{9, 203}. Это расщепление можно зарегистрировать фотоэлектронными спектрами^{205, 206}. Расщепление орбиталей увеличивает энергию ВЗМО, что сказывается на физических свойствах α -нуклеофила: потенциале ионизации, редокс-потенциале, поляризуемости^{9, 207, 208}. Заполненная π^* -орбиталь сильнее взаимодействует с «электронной» σ^* -орбиталью, по сравнению с невозмущенной π -орбиталью обычного нуклеофила; при этом возможны не только разрешенные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, но и переходы типа $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ (рис. 1). Последнее обстоятельство обуславливает повышенную реакционную способность^{4, 209}. 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^{5, 209}. Все это приводит к уменьшению взаимодействия с приближающимся субстратом.



В подобных случаях изменение нуклеофильности будет противоположным изменению величин pK ; действительно, ион CH_3COO^- в $10^{4,5}$ раз менее основен, чем $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ⁵, а H_2O_2 — является в 10^4 раз более сильной кислотой по сравнению с H_2O ²⁰⁹.

Сравнение энергетических уровней ионов ClO^- и HO^- показывает, что для ClO^- -иона имеет место взаимодействие между p , π -орбиталями атомов кислорода и хлора, приводящее к расщеплению энергетических уровней (рис. 2). Вследствие этого уровень ВСМО в ClO^- -ионе намного больше по сравнению с энергией ВСМО для иона HO^- ⁴. Как видно из рис. 2, ион ClO^- нуждается в меньшей затрате энергии ($\Delta E_1 > \Delta E_2$) и является, следовательно, более активным, чем 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 α -эффектом обладают нуклеофилы с частичным перекрыванием орбиталей неподеленных пар электронов⁴.

Можно проанализировать связь между предложенным объяснением α -эффекта и описанием взаимодействия типа кислота — основание в рамках уравнения Эдвардса²¹⁰:

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

где α характеризует способность субстрата акцептировать электроны и образовывать ковалентную связь, β — способность субстрата к координации⁴. Для α -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 α/β становится мерой контроля за ходом реакции: если величина α/β велика, то протекание реакции контролируется граничными молекулярными орбиталями; при малых значениях α/β — ход реакции определяется зарядами реагентов, что должно приводить к связи α -эффекта с величинами редокс-потенциалов. Если последнее пред-

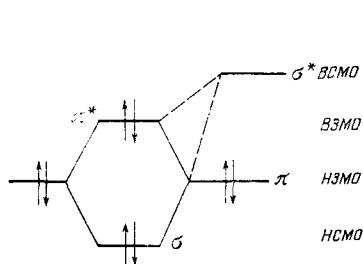


Рис. 1

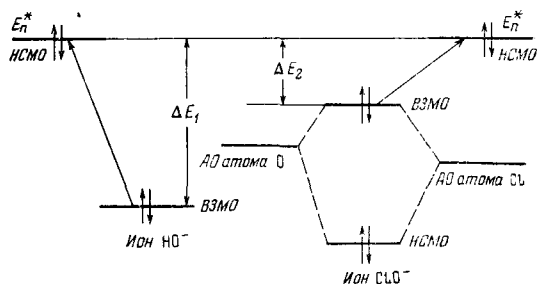


Рис. 2

Рис. 1. Энергетические уровни молекулярных орбиталей α -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 HO^- и ClO^- при нуклеофильной атаке на n -ный субстрат: АО — 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 аммиака⁵.

Участие в реакции анионного нуклеофила сопровождается уменьшением взаимодействия p , π — p , π -электронных орбиталей, поскольку одна из этих орбиталей образует σ -связь. Взаимодействие p , π — σ -орбиталей в целом меньше по сравнению с p , π — p , π -взаимодействием; последнее влечет за собой увеличение реакционной способности нуклеофила. Изложенные выше рассуждения приводят к заключению: положительный α -эффект вызывается уменьшением в ходе химической реакции интеграла перекрывания орбиталей, содержащих неподеленные электронные пары; отсюда можно сделать вывод, что проявление α -эффекта определяется конформацией α -нуклеофила. Исходя из этого, α -нуклеофилы можно разбить на две группы⁵:

а) Нуклеофилы типа ROO^- , ClO^- , RSS^- , обладающие высоким значением энергий отталкивания p , π -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 NH_2NH_2 , NH_2OH , $RSSR$ такова, что сводится к минимуму, p , π — p , π (или sp^3 — sp^3)-отталкивание в основном состоянии; орбитальное расщепление при этом равно нулю.

Конформация основного состояния и ротационные барьеры перекисей^{211–213}, дисульфидов²¹⁴, F_2O_2 ²¹⁵, NH_2NH_2 ^{216, 217}, NF_2NF_2 ^{173, 218, 219}, NH_2OH ¹⁷⁴, диарсинов²²⁰, дифосфинов²²¹ исследованы подробно и могут быть объяснены простым правилом, приведенным выше о связи α -эффекта и величиной интеграла перекрывания орбиталей с неподеленными парами электронов. На рис. 3 показаны примеры этих α -нуклеофилов в виде идеализированных проекций Ньюмана⁵. Молекулы таких нуклеофилов не должны показывать α -эффект, обусловленный отталкиванием p , π -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 катализа¹⁴.

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

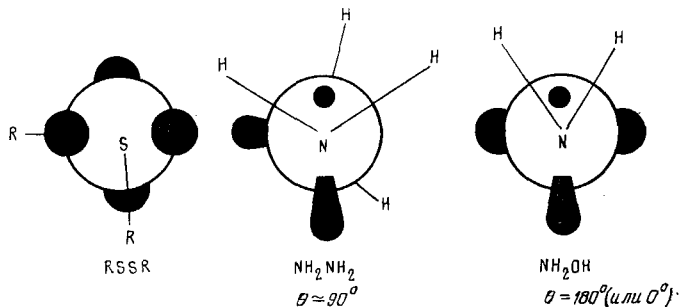


Рис. 3. Идеализированные проекции Ньюмана для дисульфидов $RSSR$ ($\theta = 90^\circ$), гидразина NH_2NH_2 ($\theta \approx 90^\circ$) и гидроксил-амина NH_2OH ($\theta = 180$ или 0°). θ — торзионный угол

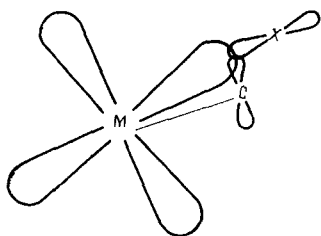


Рис. 4

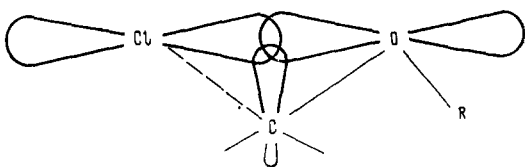


Рис. 5

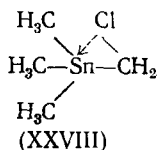
Рис. 4. Образование трехцентральной связи «замкнутого» типа в «мезоидах» (α -карбофункциональных соединениях элементов IVб группы)

Рис. 5. Образование внутримолекулярной трехцентральной связи «замкнутого» типа в α -галогенэфирах

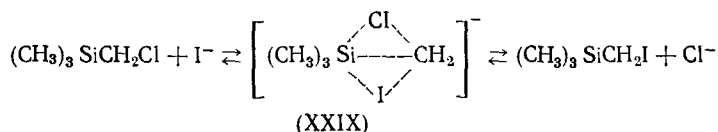
ческого уровня обязательно приводит к возрастанию величины энергии ВЗМО¹⁹⁰. Квантовохимическими расчетами и их термодинамическим анализом показано, однако, что нельзя объяснить α -эффект для NH_2NH_2 ^{190, 222} и ClO^- -иона¹⁹⁰ только учетом орбитального расщепления.

6. Внутримолекулярная координация

Аномальное поведение «мезоидов» (α -карбофункциональных соединений элементов IVб 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 Sn²²³:



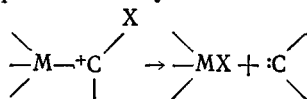
Однако данные ЯКР для «мезоидов» с атомами Ge, Si, Sn указывают, что наряду с индукционным эффектом заместителей имеет место внутримолекулярная координация между атомами элементов IVб группы и галогена. Реакционная способность $(\text{CH}_3)_3\text{MCH}_2\text{Cl}$ по отношению к нуклеофильным реагентам возрастает для разных M в ряду: $\text{C} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ ¹³¹. Последнее указывает на то, что местом нуклеофильной атаки является не только углеродный атом CH_2 -группы, но и атом M мезоида. Поэтому относительно высокую реакционную способность триметил (хлорметил) силана авторы¹³² объясняют стабилизацией переходного состояния (XXIX) за счет одновременного взаимодействия приближающегося галоген-иона с атомом углерода и вакантными $3d$ -орбиталями атома кремния:



Уходящий Cl^- -ион может взаимодействовать с атомами кремния и углерода; аналогичный механизм постулировался для реакций триметил (хлорметил) силана с ионами 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 M и X осуществляется за счет перехода σ -электронов атома X , участвующих в связи $C-X$, на вакантные d -орбитали атома M . В этом случае образуется трехцентровая связь «замкнутого» типа¹³² (рис. 4), обусловленная перекрыванием p , σ -орбиталей атома X , sp^3 -гибридизованных орбиталей атома углерода и вакантных d -орбиталей атома M . Оси этих орбиталей направлены внутрь разностороннего треугольника, образованного атомами M , C и X . Существование внутримолекулярной координации для мезонидов поставлено под сомнение²²⁴ из-за очень низкой координационной способности атома M . В доказательство указывается также на уменьшающуюся основность аминопроизводных мезонидов, тогда как ряд $Ge > Sn > Si$ соответствует общепринятой шкале электроотрицательности M ²²⁴.

Значительно заниженные по сравнению с хлористыми алкилами частоты ЯКР ^{35}Cl для (хлорметил) алкиловых эфиров приписывают взаимодействию между неподеленной парой электронов атома кислорода и σ -электронами связи $C-Cl$ α -галогенэфиров²²⁵. Наиболее достоверным объяснением аномальных свойств атомов галогена в α -галогенэфирах, как считает Воронков^{136, 226}, является непосредственное взаимодействие атома кислорода со связью $C-Cl$ 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 , σ -орбиталей атома хлора и неподеленной пары электронов атома кислорода.

V. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА

Наряду с качественным описанием α -эффекта представляется интересным остановиться на количественных критериях оценки этого явления. Степень повышения нуклеофильной реакционной способности (т. е. величина α -эффекта) оценивалась соотношением констант скоростей реакций одинаковых по основности α -нуклеофилов и соединений, не проявляющих α -эффекта (эталоны сравнения); очень часто величина α -эффекта существенно менялась в зависимости от типа нуклеофильных реагентов, которые используются как эталон сравнения^{79, 164, 166}. В качестве последних чаще всего использовались HO^- -ион, NH_3 , глицин, глицил-глицин (табл. 5). α -Эффект гетероароматических соединений оценивался соотношением констант скоростей реакций диазинов и пиридиновых оснований³². За величину α -эффекта в реакциях 4-нитрофенилацетата с оксимат-анионами в воде принимали отношение констант скоростей реакций оксимат-анионов и фенокси-(либо алкокси-) ионов такой же основности⁹. В реакциях с гидроксатовыми кислотами величину α -эффекта оценивали отношением констант реакций гидроксатовых кислот и фенокси-ионов с одинаковыми pK ¹⁸⁹.

Необходимо заметить, что отношениями $k(HOO^-)/k(HO^-)$ и $k(HOO^-)/k(NH_3)$ в качестве количественной оценки α -эффекта следует пользоваться с большой осторожностью, поскольку точки на графике Бренстеда для HO^- и NH_3 очень часто лежат ниже прямой для первичных аминов и алкокси-ионов; указанный факт, по-видимому, не имеет

Оценка величины α -эффекта в реакциях нуклеофильных реагентов с различными субстратами

ТАБЛИЦА 5

Субстрат	$k \text{ (HOO}^-\text{)}^a/k \cdot \text{(HO}^-\text{)}^b$	$k \text{ (NH}_2\text{NH}_2\text{)}^b/k \cdot \text{(HO}^-\text{)}$	$k \text{ (NH}_2\text{O}^-)^c/k \cdot \text{(HO}^-\text{)}$	$k \text{ (ClO}^-\text{)}^d/k \cdot \text{(HO}^-\text{)}$	$k \text{ (HOO}^-\text{)}/k \cdot \text{(CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-)^e$	$k \text{ (NH}_2\text{NH}_2\text{)}/k \cdot \text{(глицил-глицин)}^ж$	$k \text{ (NH}_2\text{NH}_2\text{)}/k \cdot \text{(глицин-амид)}^з$	$k \text{ (NH}_2\text{NH}_2\text{)}/k \cdot \text{(NH}_3\text{)}^и$
Бензонитрил	66 000 ¹⁶³	—	—	—	—	—	—	—
4-Хлорбензонитрил	22 000 ¹⁶³	—	—	—	—	—	—	—
4-Метилбензонитрил	19 000 ¹⁶³	—	—	—	—	—	—	—
3-Бромбензонитрил	35 000 ¹⁶³	—	—	—	—	—	—	—
4-Цианбензойная кислота	1 180 ¹⁶¹	—	—	—	—	—	—	—
Бромфенилуксусная кислота	12,7 ¹⁶¹	—	—	—	—	—	—	—
α -Бром-4-толуиловая кислота	13,1 ¹⁶¹	—	—	—	—	—	—	—
Бромацетат	3,6 ⁴	23,2 ⁴	3,6 ⁴	—	—	—	—	8 ⁴
Этилацетат	10 ^{-4 163}	—	—	—	—	—	—	—
Фенилацетат	420 ⁵	6,2 · 10 ^{-3 5}	9,2 · 10 ^{-3 5}	—	80 ²³⁰	52 ¹⁶⁶	—	4,65 ²³²
4-Метилфенилацетат	—	—	—	—	—	—	—	2,77 ²³²
3-Нитрофенилацетат	—	—	—	—	—	—	—	7,82 ²³²
4-Нитрофенилацетат	386 ⁵	0,8 ⁵	0,2 ⁵	—	58 ⁵	44 ¹⁶⁶	—	12,2 ²³²
2,4-Динитрофенилацетат	303 ⁵	5,5 ⁵	0,9 ⁵	—	41 ⁵	33 ¹⁶⁶	—	—
1-Ацетокси-4-метоксипиридиний перхлорат	246 ⁵	0,8 ⁵	0,5 ⁵	—	51 ⁵	17 ¹⁶⁶	—	—
Зарин	46,5 ⁸⁸	—	10 ^{-3 86}	—	0,3 ⁸⁶	—	—	—
4-Нитрофенилдиэтилфосфат	15,5 ¹⁸¹	—	—	—	—	—	—	—
Тетразилпирофосфат	104 ⁸⁸	—	1,2 ⁸⁶	—	12,7 ⁸⁶	—	—	—
4-Нитрофенилфосфат	—	126 ⁹⁴	40 ⁹⁴	—	—	—	3,1 ¹⁶⁶	—
2,4-Динитрофенилметилфосфат	200 ⁸⁵	—	1,0 ⁸⁵	—	—	—	—	—
Бензил бромистый	34 ¹⁴	—	—	—	—	—	—	—
Метил иодистый	—	12,4 ¹²⁸	—	—	—	—	5,0 ¹⁶⁶	12,4 ¹²⁸
4-Метилтозилат	45,3 ⁷⁹	—	—	—	62 ⁷⁹	0,9 ⁷⁹	—	—
Этилтозилат	—	3,0 ⁴	—	8,3 ⁴	—	—	—	—
4-Нитрофенилсульфат	125 ¹⁶¹	—	—	—	—	—	6,0 ¹⁶⁶	—
Малахитовый зеленый	10 810 ⁷⁹	50,6 ⁷⁹	7,3 ⁷⁹	40,5 ⁷⁹	—	28 ¹⁶⁴	—	—
2,4-Динитрофторбензол	45 000 ⁷⁹	—	—	—	—	18,3 ¹⁶⁴	19,4 ¹⁶⁶	—
2,4-Динитроиодбензол	—	—	—	—	—	22,7 ¹⁶⁴	21,3 ¹⁶⁶	—
2,4-Динитрохлорбензол	78 000 ⁷⁹	3,5 ²²⁷	—	—	—	30,8 ¹⁶⁴	35,6 ¹⁶⁶	—
Пикрилхлорид	—	—	—	—	—	16,8 ¹⁶⁴	23,2 ¹⁶⁶	—
6-Ацетоксихинолин	—	—	—	—	—	38,0 ²⁷	—	—
8-Ацетоксихинолин	—	—	—	—	—	25,2 ²⁷	—	—
6-Тиовалеролактон	—	3,1 ¹²⁰	6 · 10 ^{-3 120}	—	—	—	—	—
Трифторэтилтоилацетат	—	3,2 ²²⁸	0,5 ²²⁸	—	—	—	—	—

Анион <i>трис</i> -(ацетилацетоната) кремния (IV)	47,139	1,02165
Метилформиат	166,130	10 ^{-8,16}
Формальдегид	13,180	10 ^{-10,229}
Ацетальдегид	10 ^{-4,16}	10 ^{-8,16}
H ₃ O ⁺	—	—
$\text{трис-}[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$	—	—
$\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$	0,61165	—

а рК (CF₃CH₂O⁻)=12,36
 ж рК (элицил-глицин)=8,25
 з рК (глицинамида)=8,10
 и рК (NH₄)=9,21

а рК (НОО⁻)=11,60
 б рК (НО⁻)=15,27
 в рК (NH₄NH₂)=8,11
 г рК (NH₄O⁻)=6,20
 д рК (ClO⁻)=7,10

ничего общего с повышением нуклеофильности реагентов за счет α-эффекта⁷¹. Это объясняет, возможно, факт значительного варьирования величины α-эффекта в реакциях ацетарилловых эфиров (табл. 5) и ма-лахитового зеленого, для которого Диксон и Брюс^{79, 164} оценивали величину α-эффекта соотношением констант скоростей нуклеофил/глицин, нуклеофил/глицил-глицин, нуклеофил/гидроксил-ион.

В реакциях ацилирования производных гидразина относительная величина α-эффекта может быть оценена отношением констант скоростей реакций бензоилгидразина и анилина с одним и тем же субстратом²³³. Шевченко²³³ показано, что наиболее чувствительной к α-эффекту является реакция нуклеофильного присоединения (реакции с фенилизоцианатом), за которой следует, в порядке убывания чувствительности к α-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 α-эффект. С нашей точки зрения, более корректным при оценке α-эффекта производных гидразина следует считать использование отношения констант скоростей реакций исследуемого α-нуклеофила и первичного ариламина с такой же величиной основности^{104, 234}. В табл. 6 приведена количественная оценка α-эффекта с использованием в некоторых случаях констант скорости, вычисленных по уравнениям Бренстеда для реакций ариламинов с фенилхлорформиатом²³⁴, фенилизоцианатом²³⁴, фенилтиоизоцианатом¹⁰⁴, бензоилхлоридом²³⁴ и пикрилхлоридом¹⁰⁴. По чувствительности к α-эффекту исследованные субстраты располагаются в следующий ряд: фенилизоцианат > бензоилхлорид > фенилтиоизоцианат > фенилхлорформиат > > пикрилхлорид (табл. 6). В реакциях с участием гидразидов кислот фосфора наибольшим по величине α-эффектом обладают также реакции нуклеофильного присоединения; N-этилзамещенные этих соединений в тех же условиях показывают в 5—20 раз меньший α-эффект (табл. 6).

Рядом авторов высказывалось предположение о тесной связи величины α-эффекта и β-постоянной в уравнении Бренстеда⁷⁹.

ТАБЛИЦА 6

Оценка α -эффекта в различных реакционных сериях производных гидразина^{104, 123}

Производное гидразина	Фенил-хлорформат	Фенил-изоцианат	Пикрил-хлорид	Производное гидразина	Фенил-изоцианат	Фенил-тиоизоцианат	Пикрил-хлорид
$RC_6H_4NHNH_2$	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	$(C_6H_5O)_2PON(C_2H_5)NH_2$	83	64	7
$RC_6H_4SO_2NHNH_2$	62	—	—	$(C_6H_5O)_2PSNHNH_2$	967	182	10
$AlkCONHNH_2$	—	3 600	—	$(C_6H_5O)_2PSN(C_2H_5)NH_2$	158	110	8

* В реакциях с бензоилхлоридом величина α -эффекта равна 7600.

^{164, 166}. Отмечена линейная корреляция между степенью проявления α -эффекта и величиной β -постоянной¹⁶⁶. 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 α -эффекта представляет отмеченная Берманом¹⁶¹ линейная корреляция между $k(НОО^-)/k(НО^-)$ и величиной произведения $(\alpha\beta)$ коэффициентов уравнения Эдвардса в реакциях с использованием этилацетата, 4-нитрофенилацетата, 4-нитрофенилметилфосфоната, 2,4-динитрохлорбензола, α -бром-4-толуиловой и бромуксусной кислот.

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

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

Несмотря на то, что проблема α -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. Оаз, 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, H. Omura, 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. Галушко, А. С. Савченко, Ж. орг. химии, 11, 1476 (1975).
54. Л. М. Литвиненко, А. С. Савченко, Л. Я. Галушко, 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, 13, 107 (1977).
57. J. D. Aubort, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1969, 1342.
58. А. Б. Джиджева, Г. Д. Тицкий, Г. Г. Кононенко, Н. Н. Дыханов, Реакц. способн. орг. соед., 2А, 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 гетероцикл. 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 кн. 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. Blanksta, H. Schrinemachers, Rec. trav. chim., 52, 428 (1953).
75. М. И. Шандрюк, 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. Varvoglis, 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. Швиндлерман, П. И. Сви́рская, 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. Шандрюк, 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. Шандрюк, Н. И. Янчук, А. П. Греков, ДАН УССР, сер. Б, 1974, 349.
105. М. И. Шандрюк, 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. Шандрюк, 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. V. 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., 11А, 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. Belluco, 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. Chvalovsky, 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. Шибакова, 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. Kaufmann, 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. Голд, 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. Jennigs, Там же, 95, 1562 (1973).
169. S. F. Nelsen, J. M. Buschek, Там же, 95, 2011 (1973).
170. А. Бейкер, Д. Беттерджош, 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. Liebman, 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. Шандрук, 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. Сторр, 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, **23**, 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. М. 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. Bunnett, 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