

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ТРИТИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ И ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА

Ф. С. Якушин

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	241
II. О теоретической оценке кинетического изотопного эффекта	242
III. Кинетический изотопный эффект трития в реакциях ароматического электрофильного замещения и кислотного обмена водорода	244
IV. Кинетический изотопный эффект трития в реакциях металлизирования и водородного обмена с основанием	251
V. Кинетический изотопный эффект трития в реакциях перемещения водорода	252
VI. Применение кинетического изотопного эффекта трития для изучения механизма некоторых других реакций	254

I. ВВЕДЕНИЕ

Замена в молекуле атома, участвующего в реакции, на его изотоп изменяет скорость реакции, если на лимитирующей стадии разрывается связь данного атома с другим элементом. Этот эффект выражают в виде отношения констант скоростей реакций с молекулами, содержащими разные изотопы данного элемента, и называют кинетическим изотопным эффектом. В настоящее время уже опубликовано много работ, посвященных как теоретическим расчетам кинетических изотопных эффектов, так и их экспериментальному определению. Последнее приобретает особое значение потому, что достаточно точные теоретические расчеты возможны лишь для сравнительно немногих реакций. Изучение кинетических изотопных эффектов является методом, дающим указания о механизме реакций, о характере переходного состояния и др. Эти исследования выполнены главным образом с изотопами водорода, азота и углерода и в меньшей степени с изотопами кислорода, хлора и др. В литературе имеется ряд обзоров¹⁻¹⁰, обобщающих данные по кинетическим изотопным эффектам.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению работ, преимущественно опубликованных в последние годы, в которых для изучения механизма гетеролитических реакций замещения, обмена и перемещения водорода используется тритий. Этот радиоактивный изотоп водорода имеет то преимущество по сравнению с дейтерием, что вследствие большей массы кинетический изотопный эффект (там, где он обнаруживается) больше по своей величине, чем в случае дейтерия. Совместное применение трития и дейтерия позволяет изучить кинетический изотопный эффект при водородном обмене.

Следует отметить, что при использовании трития для изучения механизма реакций, его концентрации должны быть малы, т. к. в противоположном случае собственное β -излучение может оказывать влияние на течение реакции¹¹.

II. О ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

При теоретическом анализе кинетического изотопного эффекта часто ограничиваются рассмотрением важнейшего фактора, определяющего его появление, а именно, разницы нулевых энергий связей изотопов данного элемента с каким-либо другим атомом. При таком рассмотрении кривые потенциальной энергии для связи с протием будут, в основном, идентичны кривым для связи того же атома с дейтерием или с тритием, т. е. классическую энергию активации для реакций таких молекул можно считать одинаковой. Различие в скоростях реакций обязано различию в колебательной энергии нулевых уровней в исходном и переходном состояниях.

При температурах, близких к комнатной, почти все связи находятся в наиболее низком энергетическом состоянии, и колебательная энергия, примерно, такова же, как и при абсолютном нуле, т. е. E^0 . Нулевая энергия связана с частотой колебания связи ν_i следующим образом:

$$E^0 = 1/2 \sum h\nu_i \quad (1)$$

Как известно, для гармонического осциллятора частота колебания связи:

$$\nu_i = 1/2\pi \sqrt{\frac{f}{m^*}} \quad (2)$$

где f — силовая константа; m^* — приведенная масса.

Отношение приведенных масс для сравнительно тяжелых молекул, содержащих протий, дейтерий или тритий, можно считать равным:

$$m_H^* : m_D^* : m_T^* = 1 : 2 : 3, \quad (3)$$

если принять, что силовые константы связей с разными изотопами одинаковы.

Таким образом нулевая энергия для связи с дейтерием будет примерно в $\sqrt{2}$ раза меньше, а для связи с тритием примерно в $\sqrt{3}$ раза меньше, чем для связи с протием.

Истинная энергия активации определяется соотношением (4):

$$E^a = E_{\text{кл}} + E_{\ddagger}^* - E^0, \quad (4)$$

где $E_{\text{кл}}$ — классическая энергия активации; E^0 — нулевая энергия соответствующей связи в исходном состоянии; E_{\ddagger}^* — она же в переходном состоянии.

Различие в энергиях активации разрыва X—H и X—T связей будет выражаться следующей разностью:

$$E_{\text{X-H}}^a - E_{\text{X-T}}^a = [(E_{\ddagger}^0)_{\text{X-H}} - (E^0)_{\text{X-H}}] - [(E_{\ddagger}^0)_{\text{X-T}} - (E^0)_{\text{X-T}}]. \quad (5)$$

Первая разность в правой части этого соотношения меньше второй, поэтому $E_{\text{X-H}}^a < E_{\text{X-T}}^a$, т. е. энергия активации разрыва связи с протием будет меньше, чем связи с тритием.

Рисунок демонстрирует максимальное различие в энергиях активации, а следовательно, и максимальный изотопный эффект, в предположении, что связь, о которой идет речь, в переходном состоянии полностью разорвана.

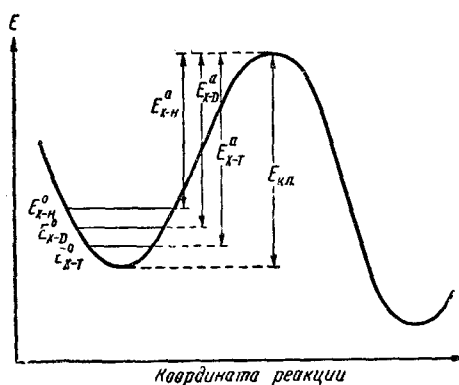


Рис. 1. Соотношение между классической энергией активации и нулевыми энергиями связи изотопных молекул

В качестве примера оценки влияния фактора разности нулевых энергий связей на различие в скоростях реакции можно привести приближенный расчет, сделанный Меландером¹² для обычного бензола и бензола, в котором атом водорода замещен на атом дейтерия или трития. Основное допущение состоит в том, что все связи сохраняются неизменными в переходном состоянии, кроме той, которая непосредственно участвует в реакции и, как предполагается, разрывается при этом. В этом случае различие в энергиях активации, а следовательно, и в скоростях, с которыми реагируют эти изотопные молекулы, будет определяться именно разностью нулевых энергий связей C—H, C—D и C—T в исходном состоянии. Для случая протий — тритий в молекулах бензола эту разницу можно записать следующим образом:

ТАБЛИЦА 1

Соединение	$1/2 \Sigma \omega, \text{ см}^{-1}$	$\Delta E^\circ, \text{ см}^{-1}$
C_6H_6	21536	
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-d}$	20838	698
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-1,4-d}_2$	20172	666
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-1,3,5-d}_3$	19506	666
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-1,2,4,5-d}_4$	18801	705
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-d}_6$	17431	2×685

$$E_{\text{C-T}}^\circ - E_{\text{C-H}}^\circ = 1/2 N h (\Sigma \nu_{\text{C,H}} - \Sigma \nu_{\text{C,H,T}}) = 1/2 N h c (\Sigma \omega_{\text{C,H}} - \Sigma \omega_{\text{C,H,T}}), \quad (6)$$

где $\omega_{\text{C,H}}$ и $\omega_{\text{C,H,T}}$ — волновые числа исходных состояний соответственно C—H и C—T-связей. Ароматической C—H-связи соответствуют следующие волновые числа: 3000 см^{-1} , 1100 см^{-1} и 700 см^{-1} . Поскольку из соотношения (2) при соответствующих допущениях, следует, что

$$\omega_{\text{C-T}} : \omega_{\text{C-H}} \approx 1/\sqrt{3} \quad (7)$$

то

$$E_{\text{C-T}}^\circ - E_{\text{C-H}}^\circ = 1/2 (1 - 1/\sqrt{3}) \Sigma' \omega_{\text{C,H}}, \quad (8)$$

здесь Σ' относится только к простой C—H-связи). Тогда,

$$E_{\text{C-T}}^\circ - E_{\text{C-H}}^\circ = 1/2 (1 - 1/\sqrt{3}) (3000 + 1100 + 700) = 1020 \text{ см}^{-1} \quad (9)$$

Аналогичный расчет для дейтерия дает

$$E_{\text{C-D}}^\circ - E_{\text{C-H}}^\circ = (1 - 1/\sqrt{2}) \Sigma'' \omega_{\text{C,H}} = 703 \text{ см}^{-1}, \quad (10)$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для дейтерозамещенных бензолов (табл. 1).

В единицах энергии:

$$E_{\text{C-T}}^\circ - E_{\text{C-H}}^\circ = 1/2 N h C \cdot \Sigma' \omega_{\text{C,H}} = 2900 \text{ кал/моль} \quad (11)$$

Отношение соответствующих экспонент, связанных с константами скоростей, дает при комнатной температуре следующую величину для пары тритий — протий:

$$\frac{e^{-E_{\text{C-T}}^\circ/RT}}{e^{-E_{\text{C-H}}^\circ/RT}} = e^{-\frac{2900}{2300}} = 1/125 \quad (12)$$

Для пары дейтерий — протий при тех же условиях и допущениях это отношение равно приблизительно 1/29.

При расчете величины кинетического изотопного эффекта основные допущения относятся к характеру реагирующей связи в переходном

состоянии. В одном из предельных случаев предполагается, что эта связь полностью разорвана, т. е. атом изотопа в переходном состоянии бесконечно удален от остальной части молекулы. Расчет для такого случая, проведенный Бигелейеном¹³, дает величину максимального изотопного эффекта, равную 60 для пары протий — тритий и величину, равную 18 для пары протий — дейтерий при комнатной температуре.

В другом предельном случае, когда реагирующая связь в переходном состоянии остается приблизительно такой же, как и в исходном, расчет дает величину отношения констант скорости реакции «легких» и «тяжелых» молекул, зависящую от их массы:

$$k_H/k_D \cong \sqrt{\frac{m_D^*}{m_H^*}} \cong \sqrt{2} \quad (13)$$

и соответственно

$$k_H/k_T \cong \sqrt{3} \quad (14)$$

В реальных условиях имеет место промежуточный случай, т. е. реагирующая связь в переходном состоянии не полностью разорвана, а лишь в большей или меньшей степени деформирована.

Вообще говоря, нельзя пренебрегать различием нулевых энергий связей в переходном состоянии. Эта разница уменьшает максимальный изотопный эффект. На отношение констант скоростей оказывает влияние также взаимодействие с растворителем, неодинаковое для молекул субстрата, содержащих изотопные молекулы. Это взаимодействие приводит к различной степени поляризации реагирующих связей, что отражается на величине кинетического изотопного эффекта^{4, 12, 14}. Кроме того, для атомов водорода имеется возможность неклассического прохождения энергетического барьера («туннель»-эффект). Бэлл¹⁵ на ряде примеров показал его влияние на величину отношения констант скоростей реакций, сопровождающихся перемещением водорода. В некоторых случаях при теоретической оценке можно этот эффект учитывать. Как правило, он мал и уменьшается при переходе от водорода к дейтерию и тритию.

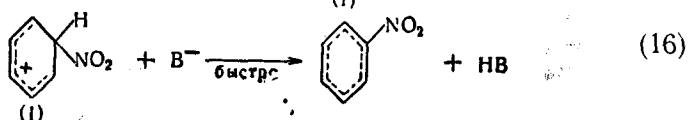
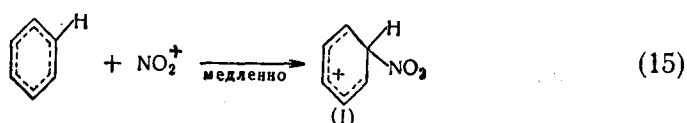
В зависимости от указанных обстоятельств величина кинетического изотопного эффекта может колебаться в довольно широких пределах. Обычно замена в реагирующей связи X—H протия на дейтерий приводит к уменьшению скорости реакции в 3—8 раз, а замена протия на тритий — в 6—20 раз на этапе, контролирующем скорость. Таким образом, для оценки величины кинетического изотопного эффекта необходимо учитывать, по-возможности, все факторы: массу изотопа, температуру, характер связей в переходном состоянии, т. е. в конечном счете его строение и др. В противном случае оценка затруднена, и ее можно провести лишь по аналогии с близкими, но уже изученными системами, либо с привлечением гипотетических моделей переходного состояния, что позволяет нередко получать правильный порядок величины кинетического изотопного эффекта.

III. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ТРИТИЯ В РЕАКЦИЯХ АРОМАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И КИСЛОТНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

Рассмотрение экспериментального материала, посвященного определению кинетического изотопного эффекта показывает, что здесь используются два метода: первый метод состоит в сравнении экспериментально найденных констант скоростей одной и той же реакции, проведенной с обычными и изотопнозамещенными соединениями; вто-

рой метод,— безусловно более точный,— основан на определении изменения изотопного состава молекул субстрата или продуктов реакции, соответствующего определенной доле превращения в ходе реакции. Для различных случаев получены соответствующие соотношения, связывающие указанные величины^{16–18}, а в работах^{5,12} дается анализ области применения подобных соотношений в зависимости от условий измерений.

1. *Нитрование.* Меландер^{19,20} воспользовался данными по кинетическому изотопному эффекту для суждения о механизме некоторых реакций электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях. Наиболее тщательно была изучена реакция жидкофазного нитрования ароматических соединений. Нитрующим реагентом является нитроний-ион NO_2^+ , существование которого было доказано многими исследованиями^{21,22}. Подробное изучение этой реакции привело к заключению о двухстадийности процесса, который выражается следующей схемой:



где B^- — основание, связывающее протон. Опытная проверка этой схемы была проведена Меландером²⁰ путем измерения величины кинетического изотопного эффекта при нитровании ряда ароматических соединений, меченных тритием. Оказалось, что наличие трития в молекуле ароматического соединения заметно не отражается на скорости реакций, проведенных со всеми исследованными соединениями (бензол, бромбензол, *p*-, *o*-, *m*-толуол, нафталин и т. д.). Как видно из табл. 2, отношение констант скоростей k_T/k_H близко к единице при температуре 350°K.

Изотопный эффект не был обнаружен также и другими авторами²³ при изучении нитрования бензола, содержащего ~91% монодейтеробензола.

Отсутствие заметного кинетического изотопного эффекта, показанное в этих работах, авторы объясняют тем, что скорость нитрования лимитируется, по-видимому, не стадией разрыва С—Н-связи ароматического кольца, а стадией присоединения нитроний-иона с образованием промежуточного комплекса (интермедиата) (1), строение которого сходно со строением комплекса, постулированного Уэллендом²⁴.

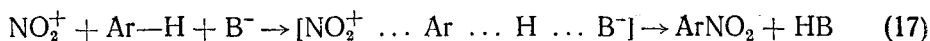
Распад этого комплекса с отщеплением протона происходит быстро*.

В согласии с двухстадийной схемой механизма реакции нитрования находится и характер влияния полярности растворителя на скорость образования и расхождения нитроний-иона. Характер влияния растворителя на кинетику процесса, ставит под сомнение возможность нитрования по схеме тримолекулярного механизма:

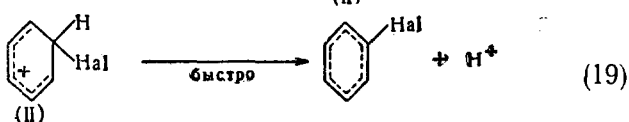
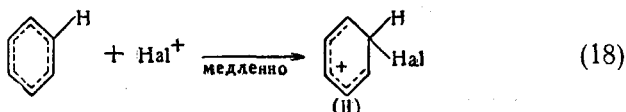
ТАБЛИЦА 2

Соединение	Положение	Нижний предел величин k_T/k_H
Бензол	—	0,84
Нитробензол	3	0,74
Толуол	2	0,85
Бромбензол	2	0,78
<i>p</i> -Нитробромбензол	2	0,81
Нафталин	α	0,77

* Хэммонд²⁵ отмечает, что такое заключение не безусловно (см. ниже стр. 250).

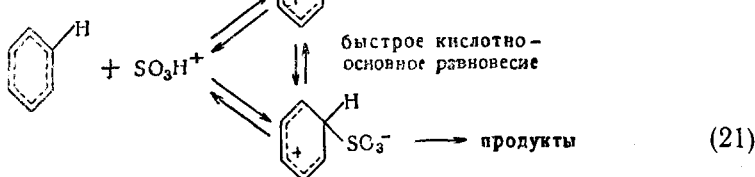
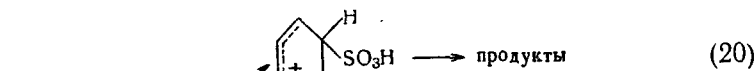


2. **Бромирование.** Изучение кинетического изотопного эффекта при реакции бромирования ароматических соединений осложняется протекающей параллельно реакцией водородного обмена между ароматическим соединением и образующимся при реакции бромистым водородом, когда в качестве катализатора используются бромиды металлов¹². Однако, если катализатором является йод, обменная реакция протекает медленней, и было найдено, что при дибромировании тритийсодержащих бензола и изомерных бромбензолов при $85 \pm 2^\circ$ отношение констант скоростей лишь незначительно отличается от единицы. Это свидетельствует о том, что, как и в случае нитрования, при бромировании скорость реакции, вероятно, не контролируется стадией отрыва протона от атома углерода ароматического кольца. Такой вывод согласуется со схемой ароматического галоидирования, предложенной Робертсоном, Де ла Мар и Джонстоном²⁶.

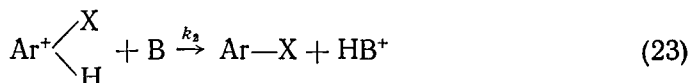
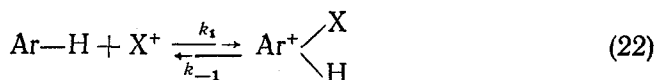


Промежуточному комплексу (II) Меландер приписывает строение, аналогичное строению комплекса (I).

3. **Сульфирование.** В отличие от рассмотренных реакций, в случае сульфирования олеумом бромбензола и бромбензола — 4-*t* (часть опытов проводилась в присутствии нитробензола как растворителя) был обнаружен незначительный изотопный эффект ($k_T/k_H = 0,55 \pm 0,09$ при 0°)²⁷. Этот эффект, как было показано в дальнейшем²⁸, очень мало изменяется при повышении температуры от 0 до 50° . Предполагается, что в этом случае реакция осуществляется по двухстадийному механизму ароматического электрофильного замещения, так же как нитрование и галоидирование. Различие в скоростях сульфирования обычных и тритийсодержащих молекул авторы объясняют тем, что вторая стадия, т. е. отрыв протона в переходном состоянии, частично определяет скорость. Общая схема реакции дается в следующем виде:



При реакции сульфирования, в противоположность реакциям нитрования и бромирования в присутствии йода, первая стадия, состоящая в атаке молекулы ароматического соединения сульфлирующим агентом, обратима, и можно предположить, что промежуточный комплекс находится в квазистационарном равновесии с исходными веществами⁷. Тогда для скорости реакции:



можно написать, согласно Боденштейну, следующее выражение:

$$v_1 = k_1 [\text{ArH}] [\text{X}^+] = v_{-1} = k_{-1} \left[\text{Ar}^+ \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right] + k_2 \left[\text{Ar}^+ \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right] [\text{B}] \quad (24)$$

где v_1 и v_{-1} — скорость образования и расходования промежуточного комплекса.

Отсюда получается, что

$$\left[\text{Ar}^+ \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right] = \frac{k_1 [\text{ArH}] [\text{X}^+]}{k_{-1} + k_2 [\text{B}]} \quad (25)$$

Выражая скорость образования конечного продукта уравнением

$$\frac{d[\text{ArX}]}{dt} = k_2 \left[\text{Ar}^+ \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right] [\text{B}] \quad (26)$$

и, подставляя в (26) выражение (25) для $\left[\text{Ar}^+ \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right]$, получим:

$$\frac{d[\text{ArX}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{B}]/k_{-1}}{1 + k_2 [\text{B}]/k_{-1}} [\text{ArH}] [\text{X}^+]. \quad (27)$$

При анализе этого уравнения видно, что, когда k_{-1} — мала, выражение в знаменателе $1 + k_2 [\text{B}]/k_{-1} \cong k_2 [\text{B}]/k_{-1}$, и тогда уравнение (27) принимает вид:

$$\frac{d[\text{ArX}]}{dt} \cong k_1 [\text{ArH}] [\text{X}^+], \quad (28)$$

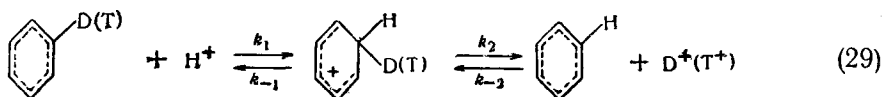
откуда следует, что при замене в молекуле $\text{Ar}-\text{H}$ протия на дейтерий или тритий изотопный эффект наблюдаться не будет, так как такая замена сказывается только на константе скорости k_2 . В другом крайнем случае, т. е. когда k_{-1} — велика, скорость процесса будет примерно пропорциональна константе скорости k_2 , и тогда должен проявляться кинетический изотопный эффект. По-видимому, такой случай может иметь место при проведении сульфирования в условиях, при которых был обнаружен изотопный эффект, т. е. если вторая стадия протекает не слишком быстро по отношению к обратному ходу первой стадии. Подобное явление отмечено Золлингером⁷ и для реакции азосочетания, где был обнаружен еще больший изотопный эффект при замене протия на дейтерий в молекуле ароматического соединения. По мнению автора, этот эффект согласуется, наряду с другими наблюдениями, со схемой двухстадийного механизма электрофильного замещения водорода [см. схему (22) — (23)] при условии наличия квазистационарной стадии.

Следует отметить трудности, возникающие при изучении изотопного эффекта при сульфировании: отсутствие гомогенности реакционной системы, образование побочных продуктов, если растворителем является нитробензол и, наконец, возможность обмена водорода.

4. Реакции кислотного водородного обмена. Совместное использование трития и дейтерия позволяет определить кинетический изотопный эффект для реакции водородного обмена.

Ряд примеров, показывающих глубокую связь реакций кислотного водородного обмена и электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях, подробно разобран в книге Шатенштейна²⁹.

Трактовка кинетического изотопного эффекта, наблюдаемого при реакциях кислотного обмена водорода в ароматических соединениях учитывает сходство их механизма с механизмом химических реакций электрофильного замещения водорода. Меландер и Олссон^{30,31} измерили эффект различия скоростей водородного обмена дейтерированных и меченных тритием бензола и изомерных толуолов в 80% серной кислоте при 25°. Авторы привлекают для описания процесса обмена водорода схему двухстадийного механизма, подобную принятой для реакций электрофильного замещения водорода:



При такой схеме реакции обмена величина кинетического изотопного эффекта дейтерия и трития будет зависеть от отношения констант скоростей:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1}{k_{-1}/k_2 + 1} \quad (30)$$

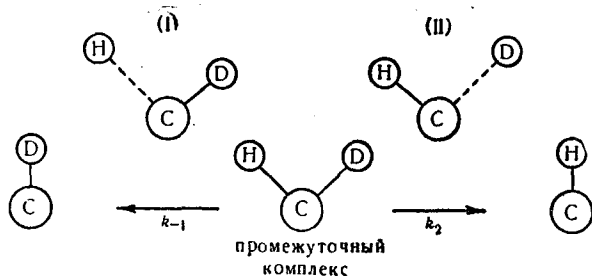
При сравнении констант скоростей обмена трития и дейтерия получается отношение (31):

$$k_{\text{T}}/k_{\text{D}} = \frac{(k_{-1}/k_2)_{\text{D}} + 1}{(k_{-1}/k_2)_{\text{T}} + 1} \quad (31)$$

в предположении, что замена дейтерия на тритий не сказывается заметно на скорости первой стадии, определяющейся константой k_1 (т. е. $(k_1)_{\text{T}}/(k_1)_{\text{D}} = 1$). Таким образом, наблюдаемый изотопный эффект будет определяться k_{-1}/k_2 — отношением константы скорости отрыва протия к константе скорости отрыва дейтерия или трития. Если предположить, что промежуточный комплекс ведет себя подобно нормальной молекуле, можно приблизительно оценить величину $k_{\text{T}}/k_{\text{D}}$. Действительно, обычное значение $k_{\text{D}}/k_{\text{H}}$ при комнатной температуре 1/4, т. е. в данном случае $(k_{-1}/k_2)_{\text{D}} = 4$. Соответствующее значение для $(k_{-1}/k_2)_{\text{T}}$ можно получить, исходя из соотношения

$$k_{\text{H}}/k_{\text{T}} = (k_{\text{H}}/k_{\text{D}})^{1.44}, \quad (32)$$

выведенного Свэйном с сотрудниками³² и распространенного Меландером³³ и Олссоном³⁴ на случай реакций изотопного обмена водорода в кислой среде, где, как предполагается, промежуточный комплекс содержит оба изотопа водорода. Изотопный эффект будет определяться главным образом колебаниями углерод-водородных связей в переходных состояниях (I) и (II) и не будет зависеть от колебаний связей в промежуточном комплексе³⁵, который является общим реагентом для обеих реакций:



На этой модели реакции кислотного водородного обмена С представляет собой реакционный центр и атом углерода ароматического кольца; пунктирная линия изображает связь, разрывающуюся в переходном состоянии. Полученное соотношение между протий — тритий и протий — дейтерий изотопными эффектами

$$(k_{-1}/k_2)_T = (k_{-1}/k_2)_D^{1,44} \quad (33)$$

дает величину $(k_{-1}/k_2)_T = (4)^{1,44}$, т.е. 7,4. Тогда для отношения k_T/k_D получается величина 0,60 [на основании уравнения (31)]. Установленная экспериментально величина соответствует такой оценке (табл. 3)*.

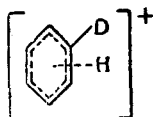
При этом относительные скорости обмена для трития и дейтерия в орто-, мета- и пара-положениях толуола таковы:

$$47:1:41 \text{ и } 51:1:46$$

Следует отметить, что по вопросу о детальном механизме кислотного обмена водорода в ароматических соединениях пока нет единой точки зрения. По мнению Меландера, образующийся промежуточный продукт имеет строение σ -комплекса (схема на стр. 248). Атом углерода, у которого происходит замещение, соединен с другими атомами четырьмя связями типа sp^3 . Два π -электрона принимают участие в образовании одной из них, остальные π -электроны образуют пентадиеновую систему. Сэтчел³⁶ допускает при обмене с серной кислотой наличие, по крайней мере, трех стадий с двумя видами промежуточных комплексов: сначала протон взаимодействует со всеми π -электронами кольца и возникает промежуточный комплекс, типа π -комплекса:

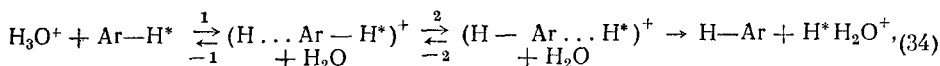
ТАБЛИЦА 3

Изотопно-замещенное соединение	k_T/k_D
Толуол, орто-положение	0,53
Толуол, мета-положение	0,59
Толуол, пара-положение	0,52
Бензол	0,65



Затем он перегруппировывается в σ -комплекс, распад которого приводит к образованию продуктов обмена.

Согласно работе³⁷, экспериментально полученные величины кинетических изотопных эффектов могут быть объяснены как схемой Меландера и Олссона, так и схемой, которую привлекают Голд и Сэтчел. Как было обнаружено, скорость обмена трития в молекуле *o*-*t*-*p*-крезола с водной серной кислотой в 2—3 раза медленнее, чем обмен дейтерия в соответствующем дейтеросоединении. Исходя из схемы механизма



авторы объясняют различие в скоростях обмена дейтерия и трития неодинаковым расслаблением связи отрывающегося изотопа водорода на медленной стадии.

* В работе³⁴ приводятся более точные значения величин отношения k_T/k_D для тех же условий. Но общий характер зависимости k_T/k_D от положения водорода в кольце остается тем же.

Выше уже отмечалось большое влияние, которое оказывает природа субстрата и реакционная среда на характер связей в переходном состоянии. Это влияние может отразиться и на величине кинетического изотопного эффекта. Меландер и Олссон³⁰ обратили внимание на то обстоятельство, что уменьшение реакционной способности сопровождается некоторым уменьшением величины кинетического изотопного эффекта (см. табл. 3). Так, для орто-положения в толуоле $k_T/k_D=0,53$, а для менее реакционно-способного мета-положения это отношение равно 0,59. Еще больше различаются величины отношения констант скоростей обмена трития и дейтерия в пара-положении толуола по сравнению с бензолом (соответственно 0,52 и 0,62). Отношение констант скоростей обмена водорода пара-атома толуола и одного из атомов водорода бензола с серной кислотой равно 200—300. Чтобы более надежно проверить положение о зависимости величины изотопного эффекта от реакционной способности определенного положения в молекуле, Естман и Олссон³⁸ воспользовались тиофеном, так как скорости обмена атомов водорода в положении 2- и 3- его молекулы различаются более, чем в 900 раз³⁹. При 24,6° и концентрации серной кислоты, равной 57%, для положения 2-получено значение $k_T/k_D=0,51$, а для положения 3- $k_T/k_D=0,59$. Следовательно, обнаруживается тот же характер зависимости величины кинетического изотопного эффекта и реакционной способности, что и в рассмотренной выше работе³⁰. При водородном обмене с серной кислотой различия в реакционной способности неравноценных положений в значительной степени нивелированы. Поэтому для изучения указанной закономерности, вероятно, было бы удобнее воспользоваться жидким бромистым водородом, который, как показал Шатенштейн и сотрудики^{29, 40}, является в значительной степени дифференцирующим растворителем при кислотном обмене водорода.

5. *О некоторых трудностях истолкования механизма реакции на основании данных по кинетическому изотопному эффекту.* Хэмонд²³ отмечает, что наличие очень малого изотопного эффекта при реакции электрофильного замещения водорода с промежуточным комплексом типа σ -комплекса еще не является однозначным доказательством отсутствия разрыва реагирующей C—H-связи в стадии, определяющей ее скорость. По его мнению, небольшой эффект может наблюдаться и в том случае, когда отрыву протона предшествует в высшей степени незначительное ослабление C—H-связи промежуточного комплекса. Такое заключение отличается от выводов Меландера³, сделанных им в ходе обсуждения результатов, полученных при изучении изотопного эффекта нитрования ароматических соединений.

Другие авторы при изучении реакции галоидирования обнаружили, что замена в ароматическом соединении водорода на тяжелый изотоп неодинаково сказывается на скорости этой реакции в зависимости от того, какое соединение и галоидирующий агент участвуют в реакции и какова среда.

Так, Вайнштейн и Шилов⁴¹ установили при йодировании различных ароматических аминов, что в то время как для одних кинетический изотопный эффект отсутствует, для других он мал ($k_H/k_D=1,4$), тогда как для третьих достигает значительной величины ($k_H/k_D=4$). Такая же величина получена при йодировании фенола⁴². Фарэл и Мейсон⁴³ определяли кинетический изотопный эффект при бромировании диметиланилина бромом в серной кислоте при 25°. Величина k_H/k_D оказалась равной 1,8. Фарэл и Мейсон указывают, что имеется зависимость между характером связи в переходном состоянии и природой атакующей ароматической молекулы и замещающим реагентом. При бромировании 1,3,5-третий-бутилбензола в системе уксусная кислота — диоксан — бром в присутствии перхлората серебра и хлорной кислоты Майр⁴⁴ нашел, что замена водорода на тритий понижает скорость реакции приблизительно

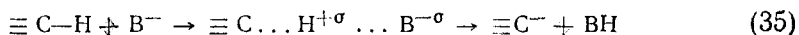
в 10 раз. Сравнивая этот результат с отсутствием изотопного эффекта при бромировании бензола в присутствии йода как катализатора¹² и бромировании бензола бромноватистой кислотой⁴⁵, автор высказывает предположение, что на отношение констант скоростей оказывает влияние стерический фактор. Большой объем заместителя, находящегося в орто-положении по отношению к месту замещения водорода, способствует тому, что вторая стадия в общей схеме электрофильного замещения (см. схему на стр. 247) становится лимитирующей.

Таким образом, имеющиеся данные по измерению кинетического изотопного эффекта в реакциях ароматического галоидирования пока не позволяют установить определенную связь между величиной эффекта и факторами, влияющими на эту реакцию. Как показали Вайнштейн и Шилов⁴⁶, такую связь трудно выявить даже в пределах изучения одной и той же реакции бромирования ароматических аминов.

IV. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ТРИТИЯ В РЕАКЦИЯХ МЕТАЛЛИРОВАНИЯ И ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА С ОСНОВАНИЕМ

В работах Шатенштейна и сотрудников²⁹ неоднократно указывалось на большое сходство закономерностей реакций водородного обмена с основаниями и реакций металлирования щелочноорганическими соединениями.

Совокупность известных фактов приводит к заключению, что обсуждаемые реакции протекают через стадию, которая схематически может быть записана в следующем виде:



Основание атакует водород С—Н-связи, протонируя его. Можно ожидать, что замена протия на более тяжелый изотоп водорода отразится на скорости реакции, если на лимитирующей стадии будет происходить разрыв связи водорода с углеродом. Брис-Смит, Голд и Сэтчел⁴⁷, измеряя скорость металлирования бензола и толуола этилкалием, обнаружили изменяющийся с температурой положительный изотопный эффект при замене водорода ароматической молекулы на дейтерий. Гроновитц и Хальварсон⁴⁸ при сравнении скоростей металлирования бутиллитием обыкновенного тиофена и меченного тритием в α -положение тиофена нашли, что протий замещается на литий приблизительно в 6 раз быстрее, чем тритий. По мнению авторов, наличие изотопного эффекта как в том, так и в другом случае указывает на разрыв связи углерода с водородом в переходном состоянии в результате атаки карбанионной части металлирующего агента на водород С—Н-связи ароматического соединения. Дополнительные исследования⁴⁹ направляющего действия 3-замещенных тиофенов делает маловероятным электрофильный механизм, который рассматривает Мортон⁵⁰ при изучении реакций металлирования.

Тот же характер влияния массы изотопа на скорость реакции наблюдается при водородном обмене с основанием. Было найдено^{51, 52}, что дейтерированный в метиленовой группе флуорен и метил- β -нафтилкетон, содержащий дейтерий в СН₂-группе, обмениваются с жидким аммиаком при 25° в 2 раза быстрее, чем те же соединения, содержащие тритий. Это различие в скоростях обмена можно приписать неодинаковой энергии активации разрыва С—D и С—T связей переходного состояния, как и в случае реакций металлирования.

Стрейтвизер⁵³ получил при изучении стереохимии реакций катализируемого основанием водородного обмена в метиленовой группе этилбензола с циклогексиламинем лития в циклогексиламин (49,9°) вели-

чину $k_D/k_T = 3,0 \pm 0,3$ и привел результат Лэнгуорти, который при замещении дейтерия и трития в метильной группе толуола нашел $k_D/k_T = 2,75; 2,98$. При рассмотрении изотопного эффекта реакций ароматического электрофильного замещения и водородного обмена с кислотой отмечалось, что величина изотопного эффекта в большой степени зависит от реакционной способности реагентов, природы заместителей и среды. Те же факторы должны учитываться также и в рассматриваемых реакциях металлирования и водородного обмена с основаниями. В этом случае также могут быть использованы различные условия проведения реакций, благодаря изменению которых они протекают либо по молекулярному, либо по ионному механизму. Таким образом, создается возможность изучения влияния указанных условий на величину кинетического изотопного эффекта. То, что такой путь может способствовать

ТАБЛИЦА 4

Катализатор	k_H/k_T
H^+	9,7
CH_3COOH	11,4
CH_3COO^-	10,2
HO^-	12,9

более глубокому пониманию механизма реакции, показывает работа Свэйна и сотрудников³², посвященная изучению енолизации кетонов. Было найдено, что величина отношения k_H/k_T изменяется в зависимости от того, какой именно нуклеофильный реагент участвует в реакции. Это отношение растет при увеличении силы реагента как основания, так как протон менее прочно связан в переходном состоянии в том случае, когда

в реакции участвует более сильное основание. Эта зависимость видна из табл. 4, в которой показаны результаты измерения кинетического изотопного эффекта трития при енолизации α -фенилизоксапрофенона.

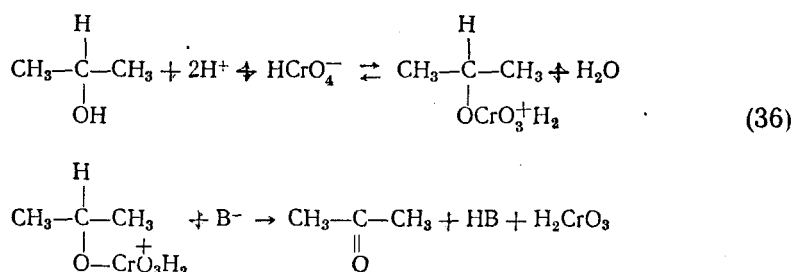
В работе³² рассматривалась реакция перемещения водорода. К рассмотрению этого класса реакций мы перейдем в следующем разделе.

У. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ТРИТИЯ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА

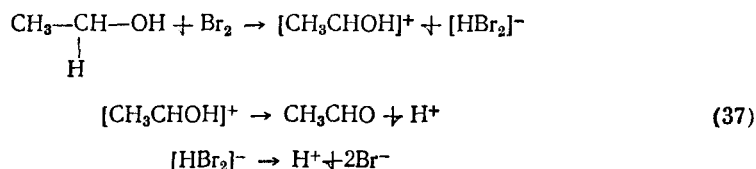
Опубликовано значительное число работ, посвященных изучению механизма реакций перемещения водорода на основании данных по изучению кинетического изотопного эффекта. В большинстве случаев с этой целью выясняли, как изменяется скорость реакции при замене протия на дейтерий. Большое внимание было уделено различным реакциям окисления и восстановления органических соединений, реакциям Канниццаро, Меервейна — Пондорфа и др. Этому вопросу посвящена серия работ Миклухина и Рекашевой^{54, 55}, которые использовали, в частности, кинетический изотопный эффект дейтерия при исследовании механизма реакций этого типа. Мы остановимся вкратце на некоторых работах, в которых был применен тритий.

Большой кинетический изотопный эффект, установленный⁵⁶ при окислении 2-пропанола — 2-d хромовой кислотой, окислении бензальдегида хромовой кислотой, перманганатом и другими окислителями, указывает на факт разрыва C—H-связи в стадии, определяющей скорость реакции. При этом отмечена зависимость величины изотопного эффекта от кислотности среды. Эти основные выводы были подтверждены и дополнены при изучении названных и подобных им реакций, осуществленных с частичной заменой в реагирующих молекулах водорода на тритий. Согласно Брауну и Каплану⁸, отношение k_T/k_H , найденное для реакции окисления 2-пропанола, варьирует от 0,13 до 0,26 при изменении концентрации хромовой кислоты от 0,3 до 2 мол. В присутствии ионов марганца, переводящих ионы Cr^{IV} в Cr^{VI} , отношение

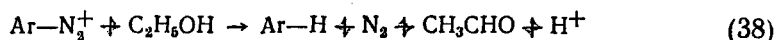
$k_T/k_H = 0,04$. Таким образом, изменение кислотности среды заметно отражается на изотопном эффекте. Полученные результаты позволили предложить^{57,58} следующую схему этого процесса:



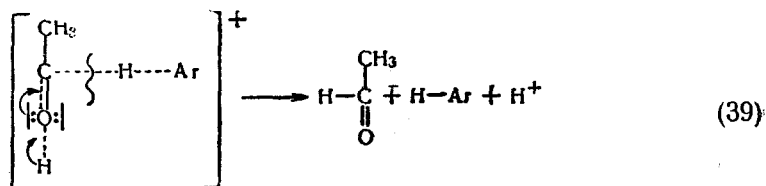
При окислении хромовой кислотой бензилового спирта, меченного тритием у α -углеродного атома, найденное отношение $k_H/k_T = 5$ при $37,5^\circ$. При окислении бромом этанола, меченного тритием, у α -углеродного атома был обнаружен изотопный эффект k_H/k_T , равный $6,7^{59}$. Этот результат, так же как и результаты, полученные в упомянутых выше работах, свидетельствует о наличии медленной стадии отрыва атома водорода с присоединением его к атакующему агенту, в частности к молекуле Br_2 . Тем самым ставится под сомнение промежуточное образование этилгипобромита, которое предполагалось при получении ацетальдегида в этой реакции⁶⁰. По мнению авторов работы, более вероятна следующая схема реакции



Очень незначительный изотопный эффект, обнаруженный при проведении реакции Канниццаро с бензойным альдегидом, меченным как дейтерием, так и тритием в альдегидной группе, указывает на отсутствие разрыва $\text{C}-\text{H}$ -связи и перемещения гидридного иона⁴. Изотопный эффект был обнаружен при изучении восстановления солей диазония спиртами^{3, 61}, содержащими тритий (или протий) у α -углеродного атома. Общая схема этой реакции:



Было найдено, что спирт, меченный тритием (CH_2TOH или CH_3CHTOH), расходуется на восстановление нитробензол-диазоний-иона со скоростью приблизительно в 7 раз меньшей, чем спирт, не содержащий трития. Полученные данные привели Меландера⁶¹ к заключению о механизме восстановления, сходному с представлениями, высказанными ранее Дьюаром при рассмотрении реакций этого типа. По-видимому, водород при восстановлении соли диазония перемещается в едином бимолекулярном акте. Меландер характеризует эту реакцию как электрофильное $\text{S}_\text{E}2$ -замещение водорода. Величина изотопного эффекта указывает на определяющий скорость разрыв связи углерода с водородом в переходном состоянии, строение которого в случае, если процесс имеет ионный характер, может быть изображено следующим образом:



Однако возможно, как отмечают Миклухин и Рекашева⁶², протекание этой реакции гомолитическим путем, по свободно-радикальному механизму.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ТРИТИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ РЕАКЦИЙ

Кинетический изотопный эффект может быть использован для изучения самых разнообразных реакций. Кроме работ, рассмотренных выше в настоящем обзоре, большой интерес представляет и ряд других исследований, о которых мы только упоминаем. Важное значение имеют исследования кинетического изотопного эффекта при кислотном и основном катализе ионных реакций в растворе, обсуждаемые в обзоре Виберга⁷.

Кинетическому изотопному эффекту с использованием трития в изучении реакций нейтрализации карбанионов посвящена серия работ Ас-сарсона⁶³⁻⁶⁵. Эти исследования играют большую роль, особенно потому, что очень многие меченные изотопами водорода вещества получают именно путем разложения водой или спиртом соответствующих соединений Гриньяра.

Несколько работ⁶⁷⁻⁶⁸ посвящены изучению механизма гидролиза триалкилсиланов с использованием и дейтерия и трития.

Антоновский и Березин⁶⁹⁻⁷¹ использовали изотопный эффект замены на тритий водорода, бензола и ряда парафинов при выяснении механизма их взаимодействия с метильными радикалами в жидкой фазе.

В области гетерогенного катализа кинетический изотопный эффект дейтерия и трития был привлечен⁷² при изучении механизма реакции обмена циклогексена с водой на платиновом катализаторе. Кинетический изотопный эффект использован Боресковым⁷³⁻⁷⁴ для суждения о молекулярности реакции обмена, в частности, водорода с дейтерием и тритием на металлических катализаторах.

Большое число работ с использованием кинетического изотопного эффекта было выполнено при изучении реакций в газовой фазе. Вестон⁷⁵ таким путем подверг экспериментальной проверке кинетическую схему протекания мономолекулярной реакции в зависимости от давления. В области цепных газовых реакций изотопный эффект трития оказался полезным для определения контролирующего этапа фотохимической реакции водорода с хлором⁷⁶ и разветвленной цепной реакции окисления водорода, содержащего тритий под действием β -излучения трития⁷⁷.

Тритий широко применяется при изучении механизма различных реакций. В настоящем обзоре мы ограничились только рассмотрением работ, в которых был использован кинетический изотопный эффект трития и дейтерия в ряде реакций замещения, обмена и перемещения водорода. Из этого рассмотрения видно, что во многих случаях удастся уточнить схему механизма той или иной реакции, особенно тогда, когда определения изотопных эффектов подкреплены исследованием других закономерностей данной реакции. Вместе с тем, ряд фактов, связанных с интерпретацией полученных значений кинетических изотопных эффектов, не получил пока надлежащего объяснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1956.
2. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1957.
3. L. Melander, The Use of Nuclides in the Determination of Organic Reaction Mechanisms, Notre Dame, Indiana, 1955.
4. K. Wiberg, Chem. Rev., **55**, 713 (1955).
5. J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, Advances in Chemical Physics. Ed. J. Prigogin, Vol. 1, N.-Y., L., 1958, 15.
6. V. Gold, D. P. N. Satchell, Quart. Rev., **9**, 51 (1955).
7. H. Zollinger, Angew. Chem., **70**, 204 (1958).
8. В. Браун, Л. Каплан, А. Ван Дикен, К. Вильцбах, Труды конференции по мирному использованию атомной энергии, т. VI, изд. ГНИХЛ, М., 1956, стр. 94.
9. R. P. Bell, Acid-Base Catalysis, Oxford, 1941.
10. R. P. Bell, Proton in Chemistry, N.-Y., 1959.
11. R. Hentz, J. Chem. Educ., **35**, 625 (1958).
12. L. Melander, Arkiv för Kemi, **2**, 211 (1950).
13. J. Bigeleisen, Science, **110**, 4 (1949).
14. A. V. Willi, Bunsen Tagung, 59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Bonn, 1960, стр. 51.
15. Р. П. Белл, Доклад на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 40.
16. J. Bigeleisen, J. Phys. Chem., **56**, 823 (1952).
17. А. И. Бродский, Укр. хим. ж., **22**, 417 (1956).
18. D. A. Semenov, J. D. Roberts, Chem. Educ., **33**, 2 (1956).
19. L. Melander, Acta Chem. Scand., **3**, 95 (1949).
20. L. Melander, Nature, **163**, 599 (1949).
21. G. M. Bennett, J. C. D. Brand, G. Williams, J. Chem. Soc., **1946**, 869.
22. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
23. W. M. Lauer, W. E. Noland, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3689 (1953).
24. G. M. Wheland, Там же, **64**, 900 (1942).
25. G. S. Hammond, Там же, **77**, 334 (1955).
26. P. W. Robertson, P. B. D. de la Mare, W. T. G. Johnston, J. Chem. Soc., **1943**, 276.
27. U. Berglund-Larsson, L. Melander, Arkiv för Kemi, **6**, 219 (1953).
28. U. Berglund-Larsson, Acta Chem. Scand., **10**, 701 (1956).
29. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований, Изд. АН СССР, М., 1960.
30. L. Melander, S. Olsson, Acta Chem. Scand., **10**, 879 (1956).
31. S. Olsson, Arkiv för Kemi, **15**, 259 (1960).
32. C. G. Swain, E. C. Stivers, J. F. Reuwer мл., L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5885 (1958).
33. L. Melander, Isotope Effects on Reaction Rates. The Ronald Press Company, New York, 1960.
34. S. Olsson, Arkiv för Kemi, **16**, 489 (1961).
35. L. Melander, P. C. Myhre, Там же, **13**, 507 (1959).
36. A. Kresge, D. P. N. Satchell, Tetrahedron Letters, **13**, 20 (1959).
37. V. Gold, R. W. Lambert, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., **1960**, 2461.
38. B. Östman, S. Olsson, Arkiv för Kemi, **15**, 275 (1960).
39. K. Halvarson, L. Melander, Там же, **8**, 29 (1955).
40. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Химиздат, М., 1949.
41. Ф. М. Вайнштейн, Е. А. Шилов, Доклад на VIII Менделеевском съезде. Сессия радиохимии и химии изотопов, Изд. АН СССР, 1958, стр. 40.
42. E. Grovenstein, D. Kilby, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2972 (1957).
43. P. Farrell, S. Mason, Nature, **183**, 251 (1959).
44. Ph. C. Myhre, Acta Chem. Scand., **14**, 219 (1960).
45. P. B. de la Mare, T. M. Dunn, J. T. Harvey, J. Chem. Soc., **1957**, 923.
46. Ф. М. Вайнштейн, Е. А. Шилов, ДАН, **133**, 581 (1960).
47. D. Bryce-Smith, V. Gold, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., **1954**, 2743.
48. S. Gronowitz, K. Halvarson, Arkiv för Kemi, **8**, 343 (1955).
49. S. Gronowitz, Там же, **7**, 361 (1954).
50. A. Morton, J. Am. Chem. Soc., **69**, 969 (1947).
51. Ф. С. Якушин, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, ЖФХ, **33**, 2821 (1959).
52. Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн, Кинетика и катализ, **1**, 491 (1960).
53. A. Streitkieser мл., D. E. van Sickle, L. Reif, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1513 (1960).
54. Г. П. Миклухин, Изотопы в органической химии, Изд. АН УССР, Киев, 1961.
55. Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 24.

56. F. H. Westheimer, N. Nicolaides, J. Am. Chem. Soc., **71**, 25 (1949).
57. F. H. Westheimer, Chem. Rev., **45**, 419 (1949).
58. M. Cohen, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4387 (1952).
59. L. Kaplan, Там же, **76**, 4645 (1954).
60. L. Farkas, B. Perlmutter, O. Schächter, Там же, **71**, 2829 (1949).
61. L. Melander, Arkiv för Kemi, **3**, 525 (1951).
62. Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, ЖОХ, **25**, 1146 (1956).
63. L. Assarson, Acta Chem. Scand., **9**, 1399 (1955).
64. L. Assarson, Там же, **11**, 1283 (1955).
65. L. Assarson, Там же, **12**, 1545 (1958).
66. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6152 (1952).
67. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, Там же, **77**, 1297 (1955).
68. C. Bunke, G. Dunn, U. Gilman, Там же, **78**, 4909 (1956).
69. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Научн. докл. высшей школы, **4**, 731 (1958).
70. В. Л. Антоновский, Кандидатская диссертация, МГУ, 1959.
71. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, ДАН, **134**, 860 (1960).
72. S. Thomson, A. Walton, Trans. Faraday Soc., **53**, 821 (1957).
73. Г. К. Боресков, ДАН, **129**, 607 (1959).
74. Г. К. Боресков, А. А. Василевич, Кинетика и катализ, **1**, 69 (1960).
75. R. Weston, J. Chem. Phys., **26**, 975 (1957).
76. W. M. Jones, Там же, **19**, 78 (1951).
77. L. M. Dorfman, B. A. Hemmer, Там же, **22**, 1555 (1954).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова