

УДК 541.452

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА СН-КИСЛОТ

A. И. Шатенштейн и И. О. Шапиро

Проблема дифференцирующего влияния растворителей на относительную силу кислот рассматривается с позиций современной теории кислотно-основного равновесия, согласно которой углеводороды и их производные в соответствующих условиях являются кислотами. Описаны методы определения силы таких СН-кислот. Обсуждаются факторы, от которых зависит дифференцирующий эффект растворителей. При этом наиболее подробно освещен новый в литературе вопрос о возможных причинах изменения растворителями относительной кинетической кислотности СН-кислот, установленной измерениями скоростейprotoфильного изотопного обмена водорода в них с основаниями. Библиография — 110 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1946
II. Факторы, определяющие дифференцирующие эффекты растворителей	1947
1. Корреляция термодинамических и кинетических кислотностей	1947
2. Дифференцирующее действие растворителей на термодинамическую кислотность	1948
3. Соотношение скоростей стадий и строение переходных состояний реакций protoфильного изотопного обмена водорода	1949
III. Определение силы СН-кислот	1952

I. ВВЕДЕНИЕ

Сущность кислотно-основных реакций и кислотно-основного катализа была разъяснена теорией Бренстеда^{1, 2} (см. также обзоры³⁻⁵). Она не только обобщила множество явлений, происходящих в водных и неводных растворах и описала эти явления количественно, но обладала предсказательной силой. Однако с течением времени накопились факты, свидетельствующие об ограниченности и неточности теории Бренстеда^{6, 7}. Так, был открыт противоречащий ей эффект дифференцирующего действия растворителей на относительную силу кислот и оснований. Выяснилось, что механизм протолитических процессов сложнее, чем постулировала теория, причем в них могут участвовать вещества, которые, согласно теории Бренстеда, являются аprotными, т. е. не способны быть кислотами или основаниями. Стала очевидной необходимость пересмотра и уточнения теории кислот и оснований, изменения самих определений этих понятий. По новым определениям^{3, 8} основанием называется электронодонорный реагент, обладающий средством к протону; кислота — электроноакцепторный реагент, водород которого участвует в равновесной реакции с основанием. Кислота соединяется с основанием через водородную связь или отдает ему протон. Любые вещества, содержащие водород, могут в соответствующих условиях реагировать как кислоты. Таковы все органические соединения и в том числе углеводороды^{8, 9}. Их называют карбокислотами или СН-кислотами, поскольку водород связан с атомом углерода. Наши знания об углеводородах как о кислотах и о сопряженных с ними основаниях — карбанионах — очень обогатились за последние годы^{6, 10, 11}, а благодаря тому, что была доказана

кислотная функция углеводородов, шкала кислотности сейчас очень расширилась — она охватывает около пятидесяти единиц pK_a .

Для количественной оценки кислотности углеводородов потребовались новые методы, причем наряду с методами определения констант равновесия ионизации углеводородов, т. е. их термодинамической кислотности^{12, 13}, предложено^{6, 9, 14} определять кинетическую кислотность углеводородов и их производных путем измерения констант скорости реакций изотопного обмена водорода с сильными основаниями. Этот метод предназначен для установления силы очень слабых СН-кислот, вплоть до насыщенных углеводородов, и имеет то преимущество, что позволяет количественно оценивать кислотности отдельных СН-связей в молекулах органических веществ^{15, 16}.

Предпосылкой для измерения кислотности органических веществ кинетическим методом служит корреляция между константами скорости и константами равновесия ионизации кислот. Корреляция этого типа была впервые выражена в виде соотношения Бренстеда¹⁷ (в логарифмической форме: $\lg k = a \lg K + G$, где k — константа скорости, K — константа равновесия, a и G — постоянные величины). Соотношение Бренстеда является прототипом уравнения Гамметта и его модификаций. Физический смысл всех этих уравнений сводится к утверждению принципа линейности свободных энергий^{18—21}.

Один из главных выводов количественной теории кислотно-основного равновесия Бренстеда состоит в том, что относительная сила одинаково заряженных кислот не зависит от растворителя (S или M) т. е. $\lg(K_i/K_0)_S - \lg(K_i/K_0)_M = \text{const}$. (K_i — константа ионизации любой, а K_0 — стандартной кислоты). Если по осям координат откладывать величины $\Delta pK = pK_0 - pK_i$ в двух произвольно взятых растворителях, точки должны находиться на общей прямой, проходящей через начало координат под углом, равным 45° , к оси абсцисс. Фактически же, если растворители отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами, точки для кислот разного строения располагаются на нескольких прямых. В этом и проявляется дифференцирующее действие растворителей на относительную силу кислот, выраженную в величинах ΔpK .

Статья посвящена главным образом вопросу о дифференцирующем действии растворителей на кинетическую кислотность СН-кислот, определенную методом изотопного обмена водорода. Этот вопрос поставлен недавно и пока мало разработан. Но сначала надо коротко рассмотреть факторы, от которых зависит дифференцирующий эффект растворителей по отношению к силе кислот, и указать, какие существуют методы определения силы СН-кислот.

II. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

1. Корреляция термодинамических и кинетических кислотностей

Арндт и Эйстерт²² первыми подчеркнули необходимость ввести понятие о протонной подвижности водорода в соединениях и отметили, что константа диссоциации кислоты (K) отнюдь не является простой функцией подвижности водорода в ней. По мнению этих авторов, параллелизм между константами диссоциации кислот и протонными подвижностями водорода в них, т. е. кинетическими величинами, возможен только для соединений близкого строения. Пирсон и Диллон²³ подтвердили это. Они измерили скорости ионизации в водном растворе большого числа СН-кислот, содержащих одну или несколько сильно полярных групп

(карбонильную, карбэтоксильную, нитрильную, нитро-, сульфо-), по скорости бромирования и сопоставили величины $\lg k$ и pK_a кислот, pK_a были определены ими или другими авторами, например, потенциометрическим или иным методом. При соблюдении общей корреляции между $\lg k$ и pK_a для ряда кислот наблюдались большие отступления от нее.

Причины отклонений от соотношения Бренстеда подробно обсудили Белл^{5, 24, 25}, Леффлер, Грюнвальд^{19, 26, 27} и др. Отклонения определяются строением и условиями сольватации исходных веществ, переходных состояний и продуктов реакции. Если строение переходного состояния при ионизации кислоты близко к строению ее аниона, то параметры, способствующие повышению устойчивости последнего, будут стабилизировать и переходное состояние, а это должно благоприятствовать увеличению как константы равновесия, так и константы скорости ионизации, и тогда можно ждать корреляции между $\lg k$ и pK_a .

Запишем уравнение реакции ионизации СН-кислоты основанием В:



где k_1 — константа скорости ионизации, k_{-1} — константа скорости обратной реакции — присоединения к карбаниону $\equiv \text{C}^-$ протона кислоты. $k_1/k_{-1} = K_a$ — константа равновесия ионизации.

Крам¹⁰ отмечает, что линейной корреляции констант скорости и констант равновесия ионизации удовлетворяет постоянство скоростей рекомбинации различных карбанионов с протоном при одном и том же его доноре. Действительно, если $k_{-1} = \text{const}$, то $k_1 = \text{const } K_a$.

2. Дифференцирующее действие растворителей на термодинамическую кислотность

Причины дифференцирующего действия растворителей на термодинамическую кислотность осветил Измайлов⁷. Он показал, что процесс диссоциации протолитов включает ряд равновесий, а именно равновесия сольватации молекул и ионов кислоты, ионной ассоциации, и вывел уравнение, выражающее зависимость величины ΔpK_a — разности констант диссоциации кислоты в двух растворителях М и S от их свойств, в частности, от активностей растворителей (a_M , a_S ; стандартное состояние — вакуум) и от энергий сольватации молекул ($A'_{\text{мол}}$, $A_{\text{мол}}$) и ионов ($A'_{\text{ион}}$, $A_{\text{ион}}$) кислоты:

$$\Delta pK_a = \lg \frac{a_M}{a_S} + \lg \frac{K_{a(\text{MH}^+)} - K_{a(\text{SH}^+)}}{K_{a(\text{SH}^+)}} + \frac{\Sigma A'_{\text{ион}} - \Sigma A_{\text{ион}}}{2,3RT} - \frac{A'_{\text{мол}} - A_{\text{мол}}}{2,3RT} \quad (2)$$

$K_{a(\text{MH}^+)}$ и $K_{a(\text{SH}^+)}$ — термодинамические кислотности ионов лиония MH^+ и SH^+ соответственно в М и S.

Первые два члена уравнения (2) одинаковы независимо от строения кислоты. Следовательно, дифференцирующий эффект растворителей по отношению к константам диссоциации кислот зависит от соотношения энергий сольватации ионов и молекул кислоты в сопоставляемых растворителях. Если кислоты имеют близкое строение, то последние два члена уравнения (2) мало отличаются по величине. Это не соблюдается, когда сравниваются кислоты разного строения в растворителях разного типа и тогда наблюдается дифференцирующий эффект.

Для характеристики величины ΔpK_a Измайлов предложили также воспользоваться методом единых нулевых коэффициентов активности (γ_0), которые характеризуют изменение энергии вещества при переносе

из бесконечно разбавленного раствора в любом неводном растворителе в бесконечно разбавленный водный раствор:

$$\Delta pK_a = 2 \lg \gamma_{0(\text{ион})} - \lg \gamma_{0(\text{мол})} \quad (3)$$

Такое же уравнение позднее вывел Грюнвальд²⁸.

Отличия в энергиях взаимодействия молекул кислот неодинакового строения с растворителями разных химических групп являются результатом образования сольватов, отличающихся составом, прочностью и полярностью. Согласно Измайловой, ионизируются не молекулы самой кислоты, а ее сольваты. Дифференцирующее действие растворителей на относительную силу кислот обусловлено различиями в энергиях сольватации ионов и молекул растворителем, причем особенно велика роль отличий в энергиях сольватации анионов. Это положение впоследствии подчеркнул также Паркер²⁹⁻³¹.

Уравнения (2) и (3) имеют термодинамический характер и не раскрывают природу сил, вызывающих сольватацию молекул и ионов кислот. Необходимо учитывать следующие параметры²⁹: средство к протону молекулы растворителя, ее способность участвовать в образовании водородной связи или в ином виде донорно-акцепторного взаимодействия с кислотой или с ее анионом, силы электростатического диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия, а также дисперсионное взаимодействие между молекулами растворителя и анионом кислоты. Оно зависит от поляризуемости и потенциалов ионизации молекулы растворителя и аниона, от радиуса последнего. Электростатическая составляющая энергии сольватации — функция дипольных моментов молекул кислоты и растворителя, его диэлектрической постоянной, заряда и радиуса ионов (подробнее см. 7, 19, 32-34).

3. Соотношение скоростей стадий и строение переходных состояний реакций протофильтного изотопного обмена водорода

Арндт и Эйстерт²² указали, что для определения подвижности водорода в органических соединениях пригодны измерения скоростей действий обмена. При этом они считали, что в случае, например, флуорена и трифенилметана отсутствуют симптомы протонной подвижности, так как нет изотопного обмена водорода в этих соединениях с дейтероалкоголем.

Кинетический метод количественного определения кислотных и основных свойств углеводородов вытекает из идеи о протолитической природе гетеролитических реакций изотопного обмена, в которых углеводороды участвуют как кислоты или основания³⁵. Эта идея возникла и была обоснована в ходе исследований реакций изотопного обмена водорода в углеводородах с неводными растворителями, являющимися сильными основаниями или кислотами⁶.

Шатенштейн и Вырский¹⁴ в 1950 г. предложили применить для определения кинетической кислотности углеводородов жидкий аммиак. Благодаря протофильтности аммиака и высокому средству к протону иона амида, катализирующего обменные реакции в жидком аммиаке, удается обменивать водород на его изотопы даже в насыщенных углеводородах, которые при этом реагируют как очень слабые СН-кислоты. Это поставило кинетический метод определения кислотности углеводородов на практические рельсы и вызвало много аналогичных работ в СССР и за рубежом (см., например, Тупицын, Зацепина³⁶⁻³⁸, Стрейтвизер^{11, 39-43}, Шрингейм⁴⁴, Эбель⁴⁵ и др.).

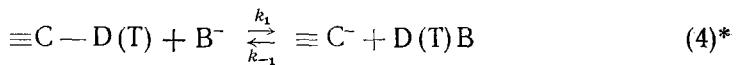
Из сказанного в разделе II, 1 следует, что условием применимости кинетического метода определения силы СН-кислот является линейная зависимость между константами скорости и равновесия их ионизации. А это, в свою очередь, предполагает наличие прямой связи между измеряемой константой скорости изотопного обмена и константой скорости ионизации СН-кислоты, участвующей в обменной реакции.

Вопрос о соотношении измеряемой на опыте константы скорости реакции водородного обмена и констант скоростей ее отдельных стадий тесно связан с вопросом о строении переходного состояния стадии, определяющей скорость изотопного обмена водорода. Информацию по указанным вопросам дает измерение величины дейтеро-тритий кинетического изотопного эффекта (КИЭ), т. е. отношения констант скорости обмена дейтерия или трития в одних и тех же связях с атомом углерода (k_D/k_T).

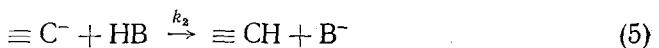
КИЭ реакций протофильтного обмена изотопов водорода впервые определены в ряде работ Лаборатории изотопных реакций Института им. Л. Я. Карпова Якушиным⁴⁶⁻⁴⁹.

В случае реакций обмена с жидким аммиаком (без катализатора и при катализе амидом калия), а также с алифатическими аминами (метил- и этиламином) отношение (k_D/k_T)_{0-25°} варьировало для разных систем от 1,9 до 2,7. В этих пределах k_D/k_T имеет тенденцию повышаться, если растет протофильтность основания или увеличивается реакционная способность СН-кислоты.

Анализ результатов измерений КИЭ в сочетании с другими данными о реакциях протофильтного замещения водорода (в частности, о реакциях металлизации) позволил остановиться^{48, 49} на механизме, включающем две стадии. Первая стадия состоит в атаке основанием (B^-) атома водорода, связанного с атомом углерода, причем связь растягивается или в предельном случае разрывается с образованием карбаниона ($\equiv C^-$):



Во второй стадии к промежуточно образовавшемуся карбаниону присоединяется протон молекулы растворителя (HB) и получается соединение иного изотопного состава:



В схеме не фигурирует противоион (катион металла), что не точно, так как, в принципе, он может участвовать в переходном состоянии.

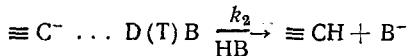
Если в переходном состоянии связь с изотопом водорода полностью разрывается, то величина КИЭ вычисляется по уравнению⁵⁰:

$$k_D/k_T = e^{N_0(h\nu_{C-D} - h\nu_{C-T})/2RT} \quad (6)$$

где k_D и k_T — константы скорости обмена на протий дейтерия и трития, ν_{C-D} и ν_{C-T} — частоты валентных колебаний связей C—D и C—T (k_D/k_T)_{25°} = 2,6. Если нарушаются также деформационные колебания, то (k_D/k_T)_{25°} = 3,2.

Из теории следует⁵⁰⁻⁵², что максимальные значения КИЭ соответствуют тому случаю, когда скорость реакции лимитируется первой стадией (4),

* Правую часть уравнения (4) изображают и так: $\equiv C^- \dots D(T)B$, чтобы показать, что карбанион сольватирован, и далее



а переходное состояние в ней имеет линейную трехцентровую структуру $[C^{\delta-} \dots D^{\delta+}(T) \dots B^{\delta-}]$, причем атом изотопа водорода находится в центре симметрии и силовые константы связей C—D(T) и B—D(T) эквивалентны друг другу. Нарушение симметрии трехцентрового линейного переходного состояния вызывает, согласно Вестгеймеру⁵¹, уменьшение величины КИЭ.

Белл⁵³ показал, что мерой степени эквивалентности силовых констант связей с атомом водорода в переходном состоянии являются величины разности ρK_a реагирующей СН-кислоты и кислоты, сопряженной реагирующему основанию. Симметричному строению переходного состояния соответствует $\Delta \rho K_a \approx 0$ и, наоборот, если величина $\Delta \rho K_a$ велика, то переходное состояние очень асимметрично и отношение k_D/k_t мало отличается от единицы.

Приведенные выше экспериментальные значения k_D/k_t , полученные при изучении обменных реакций с жидким аммиаком и аминами, близки к теоретически вычисленной максимальной величине. Это и позволило остановиться на двухстадийном механизме и принять, что лимитирующей является первая стадия реакции, а переходное состояние мало отличается от симметричного⁴⁶⁻⁴⁹.

Результаты и основные выводы работ⁴⁶⁻⁴⁹ подтвердили Стрейтивизер^{11, 39-42}, Тупицын³⁶⁻³⁸ и Эбель с сотр.⁴⁵.

Для реакций, протекающих в стационарных условиях, концентрация промежуточно образующегося карбаниона постоянна, и справедливо уравнение (7)^{10, 36, 54, 55}, связывающее наблюдаемую на опыте константу скорости обменной реакции (k) с константами скорости стадий (k_1 , k_{-1} и k_2)

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (7)$$

Пусть скорость обменной реакции лимитируется стадией ионизации связи C—D(T), а промежуточный карбанион относительно устойчив. Если $k_2 \gg k_{-1}$, то допустимо пренебречь в знаменателе ур-ния (7) величиной k_{-1} . Следовательно, $k = k_1$, т. е. наблюдаемая константа скорости обменной реакции равна константе скорости ионизации связи C—D(T). В таком случае измерение кинетики водородного обмена (в частности, с жидким аммиаком или аминами) адекватно характеризует кислотность данной связи.

При изучении кинетики реакций протофильтного изотопного обмена водорода СН-связей с диметилсульфоксидом (ДМСО), катализируемых трет.-бутилатом щелочного металла, обнаружены⁵⁶ существенные отличия в относительных кинетических кислотностях некоторых СН-кислот по сравнению с теми, которые были установлены измерениями, выполненными в аммиачных растворах. Аналогичное явление отметил и Стрейтивизер⁵⁷ на основании сопоставления измерений кинетики обменных реакций, выполненных им в циклогексиламине (ЦГА), и Шризгеймом⁴⁴ в ДМСО (подробнее см. ниже). Для дейтеро-тритий-обмена с ДМСО найдена^{56, 58-60} величина k_D/k_t , близкая к единице.

Применительно к реакции дейтеро-тритий-обмена метильной группы толуола в системе ДМСО — трет.-C₄H₉OK Джонс⁶¹ объяснил низкий КИЭ, опираясь на выводы Белла⁵³, тем, что поскольку разность ρK_a толуола и трет.-бутанола велика ($\Delta \rho K_a \approx 20$), то стадии ионизации соответствуют весьма несимметричное переходное состояние. В нем протон находится гораздо ближе к основанию (B⁻), чем к бензильному аниону (A⁻), т. е. [A⁻ ... H ^{δ-} B^{δ+}]^{δ-}.

Крам^{10, 54, 62} еще ранее наблюдал низкую величину КИЭ для реакции рацемизации, катализируемой *трет.*-бутилатом в ДМСО. По мнению Крама, поддержанному Стрейтвизером^{57, 63} и Шризгеймом⁶⁰, причина низкой величины КИЭ состоит в том, что скорость обменной реакции лимитируется стадией, не чувствительной к изотопному замещению водорода в СН-кислоте, а именно второй стадией (ур-ние 5). Малая ее скорость может быть обусловлена тем, что *трет.*-бутанол, образовавшийся в первой стадии (ур-ние 4) медленно диффундирует от карбаниона, и последний способен вновь захватить тяжелый изотоп водорода, т. е. $k_2 \ll k_{-1}$ ^{*}. В таком случае, в знаменателе ур-ния (7) допустимо пренебречь членом k_2 или $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K k_2$. Следовательно, нет прямой связи между константами скорости обменной реакции и ионизации. Если трактовка Крама правильна, то низкая величина КИЭ является признаком, указывающим, что измерения скорости обменной реакции в данной среде не дают правильного представления о силе СН-кислоты. Мы еще вернемся к обсуждению этого вопроса.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ СН-КИСЛОТ

Кислотность углеводородов впервые измерили Конант и Уэленд¹². Шкала кислотности была уточнена и расширена Мак Ивеном¹³. В этих работах изучались колориметрическим методом равновесия реакций металлизации в бензольном или эфирном растворах:



где RH и R'H — углеводороды, а R'M и RM — их металлические производные. Приняв $\text{p}K_a$ какого-либо вещества за стандарт (по шкале Мак Ивена метанол имеет $\text{p}K_a = 16$), устанавливают разность $\text{p}K_a$. Таким образом, шкала зависит от принятого стандарта. Эти работы, проведенные в тридцатых годах, были продолжены лишь в последнее время Стрейтвизером с сотр.^{64, 65}, которые измерили константы равновесия между циклогексиламидом лития или цезия и углеводородами (в основном — производными флуорена) в ЦГА, причем за стандарт взят фенилфлуорен с $\text{p}K_a = 18,49$.

В серии работ, преимущественно американских авторов^{62, 66–72} для измерения $\text{p}K_a$ СН-кислот применен индикаторный метод определения функции кислотности, предложенный Гамметтом⁷³. Функция H_- описывает способность основания отрывать протон от электронейтральной кислоты НА. По определению:

$$H_- = \lg \frac{a_{\text{H}^+} f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} = \text{p}K_a + \lg \frac{\text{A}^-}{\text{HA}} \quad (9)$$

где a_{H^+} — активность протона, f_{HA} и f_{A^-} — коэффициенты активности кислоты и ее аниона, НА и А⁻ — их концентрации.

В разбавленном водном растворе шкала H_- идентична обычной шкале pH, в чем состоит ее достоинство. (Обзор работ, посвященных функции кислотности H_- , см. ⁷⁴.)

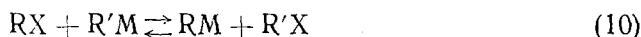
Функция H_- была определена для многих систем, содержащих основания (например, смеси ДМСО с водой или спиртом, в которых растворены гидроокиси тетраалкиламмония, едкие щелочи или алкоголяты. Обзор некоторых систем см. ^{74–76}).

* Предполагается⁶³, что стадия возврата (k_{-1}) особенно быстра, если превращение карбаниона в углеводород сопровождается незначительными изменениями структуры.

Укажем также на работы Куна с сотр.⁷⁷⁻⁸⁰, которые успешно применили спектрофотометрические измерения в сочетании с данными об Н_а для определения рК_а высококислых полициклических этиленовых и других углеводородов с большим числом конденсированных колец (например, *тристофениленвинилметан*, рК_а=6,2).

Ритчи^{82, 83} недавно удалось разработать технику потенциометрического определения рК_а СН-кислот со стеклянным электродом в неводных растворителях, в частности в ДМСО, пригодную для определения высоких значений рК_а (<30).

Надо сказать, что в литературе, помимо перечисленных выше методов, предложены и другие приемы, позволяющие судить о равновесных кислотностях углеводородов. Таковы, например, способы оценки относительной устойчивости карбанионов, в том числе карбанионов насыщенных углеводородов, путем измерений равновесий, в которых участвуют металлоорганические соединения. Так, Эпликвист⁸¹ в параллель равновесию (8) рекомендовал воспользоваться изучением равновесия типа (10):



где X=I, а M=Li.

Десси^{82, 83} показал, что аналогичная последовательность стабильности карбанионов получается при изучении ряда равновесий реакций обмена между ртуть- и магнийорганическими соединениями:



В этой статье мы не имеем возможности привести результаты, полученные разными авторами и обсуждать причины отличий в величинах рК_а для одних и тех же углеводородов при определениях, выполненных разными методами и особенно в разных растворителях, где обнаруживается и дифференцирующий эффект среды (ср., например,^{11, 18, 32, 33, 65, 68}).

Расхождения между величинами рК_а зависят как от метода определения и принятого стандарта, так и от свойств растворителей и особенностей строения СН-кислот и даже от природы противоиона. Работы, выполненные до 1965 г., обстоятельно рассмотрены в книге Крама⁵⁵, переведенной на русский язык¹⁰.

Принципиальная пригодность кинетического метода определения кислотности углеводородов по скорости изотопного обмена водорода была впервые обоснована¹⁴ существованием корреляции между логарифмами констант скорости дейтерообмена с жидким аммиаком (первое число в скобках — константа скорости) и значениями рК_а для тех же углеводородов, определенными Мак Ивеном¹³ (второе число в скобках): инден (4·10⁻¹; 21), флуорен (2·10⁻²; 25), трифенилметан (2·10⁻⁷; 33), дифенилметан (7·10⁻⁹; 35). Позднее появились аналогичные работы.

Десси⁸⁴ сопоставил данные Мак Ивена¹³ с константами скорости обмена (в смеси диметилформамид — D₂O — триэтиламин) циклопентадиена (1,1·10⁻²; 14—15), ацетофенона (2,2·10⁻⁴; 19), фенилацетилена (6,6·10⁻⁵; 21), флуорена (2,2·10⁻⁶; 25). Стрейтвизер^{11, 85} показал линейную зависимость между относительными константами скорости, измеренными в метаноле при катализе CH₃ONa и значениями рК_а, установленными тем же автором в ЦГА; 9-фенилфлуорен (47; 18,5), 3,4-бензофлуорен (26,3; 19,4), 1,2-бензофлуорен (7,6; 20), 4,5-метиленфлуорен (1,93; 22,6), флуорен (1; 22,9); 2,3-бензофлуорен (0,60; 23,2).

Несколько более косвенное сопоставление устанавливает⁸⁶ линейную зависимость между кинетическими кислотностями 9-замещенных флуо-

ренов, определенными в метанольном растворе (45°) и константами диссоциации уксусных кислот с теми же заместителями (CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CH_2OCH_3 , CF_3).

Хорошая корреляция между термодинамическими и кинетическими кислотностями углеводородов стимулировала Крама (¹⁰, стр. 28) попытаться создать единую шкалу кислотности углеводородов, основанную как на равновесных, так и на кинетических измерениях, выполненных Мак Ивеном ¹³, Стрейтвизером ¹¹, Эппликвистом ⁸¹ и Десси ⁸⁴ (с включением данных Вудинга и Хиггинсона ⁸⁷ для ацетилена). Эта шкала по фамилиям авторов сокращенно названа шкалой МСЭД. Крам ¹⁰ подчеркивает, что «несомненно последующая работа приведет к модификации этой шкалы».

Укажем также на работы, в которых сопоставляются результаты полярографических измерений с данными об устойчивости карбанионов, полученными иным способом. Стрейтвизер ⁸⁸ отмечает, что полярографическое восстановление бензилхлоридов и полициклических арилметилхлоридов может найти лишь ограниченное применение для определения устойчивости карбанионов.

Десси ⁸³ применил для этой цели полярографическое восстановление ртутьорганических соединений. Реутов, Белецкая и сотр. ^{89, 90} предложили полярографическую шкалу СН-кислотности, основанную на корреляции

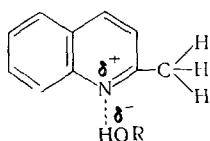
$$\alpha E_{1/2} = f(pK_a) \quad (12)$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны при полярографическом восстановлении симметричных ртутьорганических соединений R_2Hg , α — коэффициент переноса электронов и pK_a — константа равновесия ионизации кислоты RH по шкале МСЭД. Следовательно, отмечается корреляция между электрохимическими кинетическими данными и силой СН-кислот.

Однако корреляция кинетических и термодинамических величин соблюдается не всегда. Обратимся к основному вопросу, интересующему нас в этой статье,— о дифференцирующем эффекте применительно к относительной кинетической кислотности СН-кислот, определенной измерениями скоростей изотопного обмена водорода. В разделе II рассматривались в общем виде факторы, которые могут обусловить появление дифференцирующего эффекта.

Сейчас покажем на конкретных примерах, что изменение относительной кинетической кислотности может быть вызвано как специфической сольватацией самих кислот, вследствие которой изменяется подвижность водорода, так и явлениями, происходящими в ходе реакции, измерение скорости которой служит мерой кинетической кислотности.

Например, в работе ⁹¹, посвященной сравнению скоростей изотопного обмена водорода в некоторых углеводородах и азотных гетероциклах с жидким аммиаком и со спиртами, найдено, что в спиртовых растворах аномально высока скорость изотопного обмена водорода в метильной группе гетероцикла. В то время как константа скорости обмена водорода в метиленовой группе углеводорода (индена, флуорена) с аммиаком на 7—8 порядков выше, чем с этианолом, водород метильной группы хинальдина обменивается с последним в 25 раз быстрее, чем с аммиаком. Это объясняется специфической сольватацией молекулы хинальдина в спиртовом растворе путем образования водородной связи между гидроксильной группой спирта и атомом азота, который при этом приобретает положительный заряд:



Смещение к азоту электронов СН-связей метильной группы облегчает протонизацию в ней атомов водорода. Эффект тем сильнее, чем кислее спирт и чем, следовательно, выше энергия водородной связи: этиленгликоль (90; 547) > метанол (30, 50) > этанол (20; 12) > изопропанол (7; 1). (В скобках указаны константы скорости обменной реакции $k_{120^\circ} \cdot 10^7$ сек.⁻¹ и относительные константы ионизации спирта ⁹²).

Аналогичный дифференцирующий эффект наблюдается ⁹³ при сопоставлении скоростей дейтерообмена в метильной группе хинальдина и в метиновой группе трифенилметана с этилендиамином и этаноламином. Быстремое более высокойprotoфильтности первого растворителя водород в трифенилметане обменивается в пять раз быстрее, чем в хинальдине, тогда как со вторым растворителем водород в хинальдине обменивается в восемь раз скорее, чем в углеводороде из-за образования водородной связи между гидроксильной группой этаноламина и атомом азота гетероцикла.

Итак, в приведенных примерах дифференцирующее действие растворителя на кинетическую кислотность вызвано специфической сольватацией в основном состоянии молекул СН-кислот, отличавшихся от других строением.

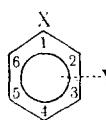
Теперь обратимся к примерам, позволяющим выявить влияние катализитических систем в разных растворителях на кинетические кислотности, тоже определенные методом водородного обмена, где дифференцирующий эффект зависит от явлений, которые связаны с самим процессом реакции.

Выше уже упоминалось (стр. 1951) об очень больших различиях в относительных кинетических кислотностях, которые были обнаружены нами ⁹⁶ при сопоставлении результатов измерений кинетики реакций дейтерообмена с ДМСО (при катализе трет.-бутилатом калия или лития) и с жидким NH₃ (при катализе KNH₂). Так, оказалось, что константы скорости обмена CD-связей в метильной группе и в кольце толуола с ДМСО различаются на шесть порядков вместо двух порядков при обмене с аммиаком ⁵⁶.

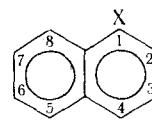
По оси координат рис. 1 ⁹⁴ нанесены величины $\lg (k_t / k_{C_6H_5D})_{\text{ДМСО}}$ против $\lg (k_t / k_{C_6H_5D})_{\text{NH}_3}$ для серии СН-кислот (перечень веществ, отмеченных на рис. 1 и на следующих рисунках, см. табл. 1). Точки для метильных групп толуола, изомеров ксиолола и эфиров крезола (кроме пара-изомеров) и для алкильных групп алкилбензолов находятся на прямой I, а точки для производных бензола, содержащих атом дейтерия в орто-положении, группируются вблизи прямой II. На той же прямой лежат точки для алкилтиогрупп, связанных с бензольным кольцом. В пользу допущения, что одной из причин такого дифференцирующего эффекта могут быть неодинаковые условия сольватации обоими растворителями переходных состояний, имеющих разное строение, говорит следующее соображение. Положение атома дейтерия, например, в молекуле толуола не отражается на теплоте ее сольватации. В то же время замена растворителя может неодинаково изменить теплоты сольватации переходных состояний при реакциях обмена дейтерия в алькильной группе и в ароматическом кольце. Поскольку вклад теплоты сольватации переходного состояния снижает энергию активации реакции (E) ⁹⁵, то следствием неодинаковых отличий в теплотах сольватации

ТАБЛИЦА 1

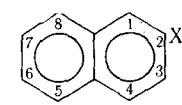
Перечень веществ, указанных на рисунках



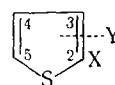
(I)



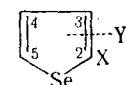
(II)



(III)

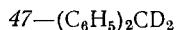


(IV)



(V)

№	Формула	X	Y	№	Формула	-X	Y
1	I	D	H	24	I	CD ₃	4-CH ₃ O
2	I	D	2-F	25	I	CD ₃	4-N(CH ₃) ₂
3	I	D	2-C ₆ H ₅ O	26	I	SCD ₃	H
4	I	D	2-CH ₃ O	27	I	SCD ₂ CH ₃	H
5	I	D	2-CH ₃ S	28	I	SCD ₃	2-CH ₃ O
6	I	D	2-C ₆ H ₅	29	I	SCD ₃	3-CH ₃ O
7	I	D	3-C ₆ H ₅	30	I	SCD ₃	4-CH ₃
8	I	D	4-C ₆ H ₅	31	IV	D	H
9	I	D	2-CH ₃	32	IV	D	3-CH ₃
10	I	D	3-CH ₃	33	IV	D	4-CH ₃
11	I	D	4-CH ₃	34	IV	D	5-CH ₃
12	II	D	H	35	IV	D	4-CH ₃ S
13	III	D	H	36	V	D	H
14	I	CD ₃	H	37	V	D	3-CH ₃
15	I	CD ₂ CH ₃	H	38	V	D	5-CH ₃
16	I	CD(CH ₃) ₂	H	39	II	CD ₃	H
17	I	CD ₃	2-CH ₃	40	II	CD ₃	4-CH ₃
18	I	CD ₃	3-CH ₃	41	II	CD ₃	5-CH ₃
19	I	CD ₃	4-CH ₃	42	II	CD ₃	8-CH ₃
20	I	CD ₃	4-i-C ₃ H ₇	43	III	CD ₃	H
21	I	CD ₃	3,5-(CH ₃) ₂	44	III	CD ₃	3-CH ₃
22	I	CD ₃	2-CH ₃ O	45	III	CD ₃	6-CH ₃
23	I	CD ₃	3-CH ₃ O	46	III	CD ₃	7-CH ₃



переходных состояний обойми растворителями будет их дифференцирующее действие на относительную кинетическую кислотность СН-кислот разного строения. Ориентировочные значения активационных параметров, вычисленные по результатам кинетических измерений (6, стр. 135), 96, 97, в общем, согласуются с высказанным предположением. Энергии активации реакций обмена водорода с NH₃ при катализе KNH₂ в боковой цепи алкилпроизводных бензола (14—16)* и в кольце замещенных бензолов (6—8, 10) имеют близкую величину порядка 14,5—16,0 ккал/моль, и изменения скоростей обменных реакций связаны с различиями в величинах предэкспоненциального члена. Энергии активации реакций дейтерообмена в системе ДМСО — трет.-C₄H₉OK заместителей алкилпроизводных бензола, точки для которых находятся на прямой I рис. 1, примерно на 5—6 ккал/моль меньше, чем в ароматическом кольце⁹⁴ (3—5) 23,0—24,5 ккал/моль, (14—15) 17,5—18,2 ккал/моль **. Терропты сольватации бензола и толуола в ДМСО одинаковы в пределах

* Здесь и далее курсивом указаны номера в табл. 1.

** Надо, правда, отметить, что, судя по ориентировочным данным, снижение энергии активации на 3—4 ккал/моль для обмена водорода алкилиогрупп⁹⁸ тиоанизола и тиофенетола по сравнению с данными для ароматического кольца производных бензола имеет место как при обмене с жидким аммиаком, так и с ДМСО. Так что это явление требует дальнейшего исследования.

ТАБЛИЦА 2

КИЭ реакции водородного обмена и полярные свойства растворителей

Растворитель	Катализатор	$^{\circ}\text{C}$	k_D/k_T	μ, D	$\Delta\text{D}_{25^{\circ}}$
NH_3 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	KNH_2 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHLi}$ $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	0	2,7*	1,46	16,9
		50	2,7	1,32	4,5(22°)
		50	1,9*	1,66	12,3**
$(\text{CH}_3)_3\text{SO}$ $(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	25	1,2	4,3***	46***
		25	1,3	3,6***	24,2***

* Определено Ф. С. Якушиным.

** Смесь 70 об.% $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ и 30 об.% ДГ (ДП смеси~10).

*** Определено в лаборатории Ю. Я. Фиалкова.

0,25 ккал/моль⁹⁹. Чему можно приписать отличия в энергиях сольватации переходных состояний реакций дейтерообмена, идущих в ДМСО и в NH_3 ? Бросается в глаза неодинаковая полярность этих растворителей (табл. 2), где μ — дипольный момент, ΔD — диэлектрическая постоянная, ДГ — диглим. Они отличаются также своими протонодонорными свойствами, которые слабо выражены у СН-связей ДМСО.

Переходные состояния, возникающие при ионизации СН-кислот, имеют строение, близкое к карбанионам. Дипольный момент растворителя и эффективный заряд, а также поляризуемости ионов существенно сказываются на величинах энергий ион-дипольного и дисперсионного взаимодействий. Молекулы протонодонорных растворителей способны образовать с карбанионом водородную связь. ДМСО может взаимодействовать с карбанионом, так как атом серы в молекуле ДМСО заряжен положительно. Следовательно, с изменением растворителя появляются новые возможности сольватации переходного состояния. Вместе с тем их реализация зависит от структурных особенностей карбаниона, в частности, обеспечивающих ту или иную степень локализации отрицательного заряда на атоме углерода⁹⁴ (ср. ³⁰). С этих позиций понятно проявление дифференцирующего эффекта именно при сопоставлении кислотности СН-кислот (карбанионов) с неодинаковой структурой в растворителях, сильно отличающихся полярностью, протонодонорными и другими свойствами.

Перейдем к сравнению кинетических кислотностей серий СН-кислот, определенных в ДМСО и в смеси *трет.*-бутанола (*трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) с диметиловым эфиром диэтиленгликоля (диглим, ДГ). Катализатор — *трет.*-бутилат щелочного металла.

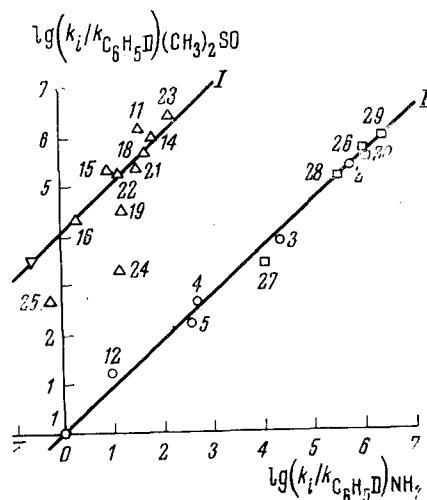


Рис. 1. Сопоставление кинетических кислотностей, определенных в жидком аммиаке при катализе амидом калия и в диметилсульфоксиде при катализе *трет.*-бутилатом калия. I — Обмен дейтерия в алкильных группах. II — Обмен дейтерия в бензольном кольце и в алкилигрупах

График рис. 2 вычерчен в координатах $\lg(k_i/k_{(C_6H_5)_2CD_2})_{DMCO}$ — $\lg(k_i/k_{(C_6H_5)_2CD_2})_{tr\text{-}C_4H_9OH}$. Точки для пятичленных гетероциклов — тиофена^{58, 100} и селенофена¹⁰¹ и некоторых их производных, содержащих атом дейтерия в положении 2, попадают на одну прямую (I), тогда как точки для метил- и диметилнафтилинов¹⁰², у которых в обменной реак-

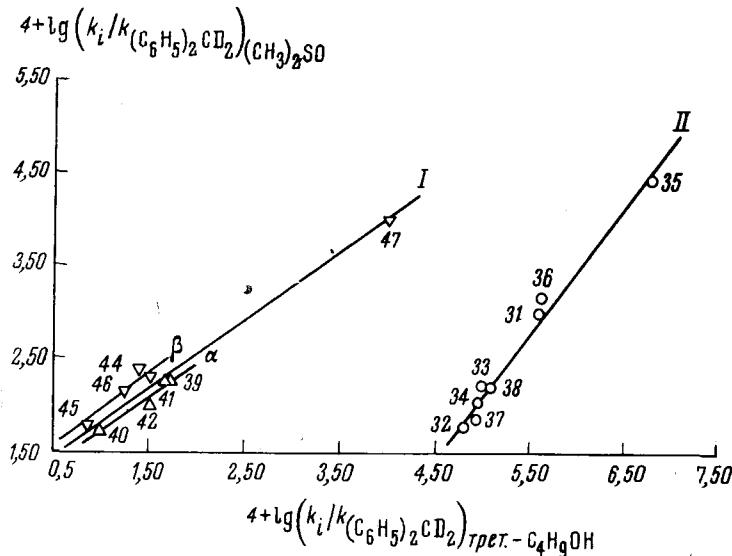


Рис. 2. Сопоставление кинетических кислотностей, определенных в смеси трет.-бутанола и диглима при катализе трет.-бутилатом калия и в диметилсульфоксиде при катализе бутилатом лития. I — Обмен дейтерия в метильных группах. II — Обмен дейтерия в кольце тиофена

ции участвуют алкильные группы, находятся вблизи прямой II. (Намечается дифференциация положения точек для α - и β -изомеров.) Общим для графиков рис. 1 и 2 является то обстоятельство, что на одну прямую попадают точки, характеризующие кислотность СН-связей ароматического или гетероароматического кольца, тогда как на второй прямой находятся точки, полученные при измерениях кинетики дейтерообмена метильных групп, связанных с ароматическим кольцом.

Кроме того, трет.-бутанол, как и жидкий аммиак, отличается полярными и протонодонорными свойствами от ДМСО. Аммиак и трет.-бутанол относятся к одной, а ДМСО — к другой группе растворителей, из числа приведенных в табл. 2. Родственным по отношению к аммиаку как по химическим свойствам, так и по величине дипольного момента, является циклогексиламин (ЦГА).

Дифференцирующий эффект отсутствует, когда сравниваются относительные кинетические кислотности, определенные в растворителях, принадлежащих к одной и той же группе табл. 2. Действительно, если нанести по осям координат величины $\lg(k_i/k_{C_6D_5})$ в NH_3 ^{6, 15} и ЦГА^{11, 40–42}, то на прямую, проходящую через начало координат, под углом 45° к оси абсцисс ложатся пятнадцать точек для ароматических соединений, независимо от того, находится ли обменивающийся атом дейтерия в бензольном кольце или в алкильной группе (рис. 3). Только точки для орто-D-дифенила (6) и для кумола с атомом дейтерия в метиновой группе (16) отклоняются от прямой. Это, вероятно, объясняется стерическими затруднениями ввиду того, что размеры иона цикло-

тексиламида и молекулы циклогексиламина больше размеров иона амида и молекулы аммиака. Заметим, что значения энталпии активации (ΔH^\ddagger) каталитических обменных реакций бензола (13 ккал/моль) и метильной группы толуола (15 ккал/моль) с ЦГА⁴², как и в случае катализитического обмена с аммиаком, близки по величине и кроме того мало отличаются от ΔH^\ddagger обменной реакции бензола с аммиаком (15 ккал/моль)¹⁰³.

На рис. 4 сопоставлены относительные кислотности, $\lg(k_i/k_{C_6H_5D})$ ряда СН-кислот, определенные в катализитических системах с растворителями — диметилсульфоксидом⁹⁴ и окисью метил-ди-(метоксиметил)fosфина¹⁰⁴ — $(CH_3OCH_2)_2P(O)CH_3$ (меди-фос, МДФ), отнесенными ко второй группе табл. 2. И в этом случае, точки для СН-кислот разных структурных типов, которые на рис. 1 находятся на двух прямых, ложатся на одну прямую. На нее попадает и точка 24, которая на рис. 1 занимала положение между обеими прямыми.

Обсуждение и приведенные факты приводят к заключению, что дифференцирующее действие рассмотренных растворителей на кинетическую кислотность СН-кислот, перечисленных в табл. 1, зависит от строения и условий сolvатации переходных состояний, образующихся в ходе реакции прото-фильтного изотопного обмена водорода, в стадии ионизации СН-кислоты. Мы не касаемся здесь вопроса о структурных особенностях СН-кислот, которые предопределяют появление дифференцирующего эффекта в катализитических системах, отнесенных к разным группам табл. 2.

Теперь остановимся на вопросе о влиянии растворителей на строение переходных состояний и на соотношении скоростей стадий в обменных реакциях, которые отражаются на величине КИЭ.

Как видно из табл. 2, указанное выше деление растворителей на две группы в первом приближении сохраняется и применительно к величи-

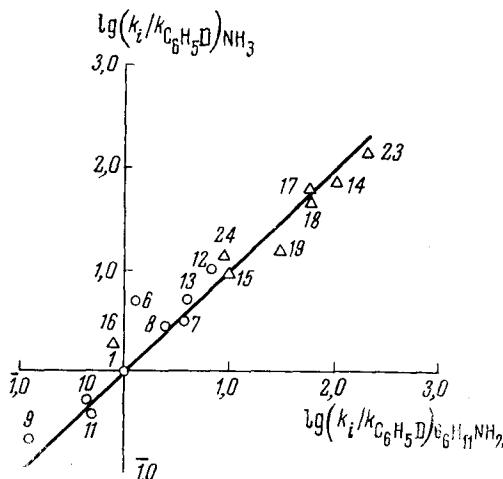


Рис. 3. Сопоставление кинетических кислотностей, определенных в циклогексиламине при катализе циклогексиламидом лития и в жидким аммиаке при катализе амидом калия

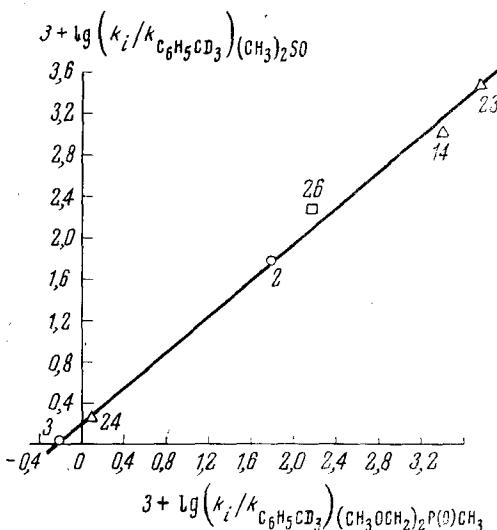


Рис. 4. Сопоставление кинетических кислотностей, определенных в метилди(метоксиметил)-фосфиноксиде и диметилсульфоксиде. Катализатор — третибутилат калия

нам отношений k_D/k_T , которые были определены^{48, 58, 59} измерениями скоростей обмена тяжелых изотопов водорода в алифатических связях толуола или дифенилметана. В опытах с NH_3 и ЦГА получены значения КИЭ, близкие к вычисленным теоретически (см. раздел II, 3, стр. 1951). Следовательно, можно полагать, что стадийность обменных реакций, строение переходных состояний и условия их сольватации в названных растворителях сходны, и поэтому естественно, что при сравнении относительных кинетических кислотностей, определенных в них, отсутствует дифференцирующий эффект, и в то же время измерения дают правильное представление об относительной силе СН-кислот, так как соблюдается соотношение Бренстеда. По-видимому, сказанное допустимо отнести и к изученным системам, содержащим *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (см. рис. 2), хотя нельзя не отметить, что последний по своим химическим свойствам отличается от аммиака и ЦГА тем, что будучи OH-кислотой, является более сильным донором протонов. Поэтому возможны отличия в специфической сольватации, как мы, например, убедились на примере сольватации молекул гетероциклов (стр. 1955). Спирты легко сольватируют анионы благодаря образованию водородной связи.

Для растворителей, отнесенных ко второй группе табл. 2 (ДМСО и МДФ), найдены низкие величины КИЭ обменных реакций, близкие к единице^{55, 58-60}. Как отмечалось выше (стр. 1952), существуют две точки зрения (Джонса⁶¹ и Крама^{10, 54, 62}) о причине низкого КИЭ при водородном обмене с ДМСО при катализе *трет.*-бутилатом щелочного металла (см. также⁵⁹). Первая имеет в виду только степень симметрии переходного состояния (в рамках его линейной трехцентровой модели), а вторая — принимает в качестве лимитирующей не первую, а вторую стадию обменной реакции.

Обсудим объяснение, предложенное Джонсом (ср.⁵⁹). Безусловно надо учитывать степень симметрии переходных состояний реакций, в которых разрывается СН-связь. Действительно, в случае перехода протона (дейтерона) от 9-метилфлуорена к 4,5-метилфенантренилкарбаниону¹⁰⁵ и от трифенилметана к димсилианиону¹⁰⁶ отношения k_H/k_D соответственно равны 4,2 и 4,7 (или в пересчете по уравнению Свейна¹⁰⁷ k_D/k_T : 1,9 и 2,0). Высокое значение КИЭ согласуется с выводом о симметрии переходного состояния, поскольку, в соответствии с положением Белла, разность pK_a близка к нулю (для первой реакции $\Delta pK_a = 19,7 - 20 \approx 0$, а для второй реакции $\Delta pK_a = -29 - 33 = -4$, см.^{67, 68, 106}). Однако для реакции изотопного обмена дифенилметана с ДМСО, катализируемой *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OLi}$; (k_D/k_T)_{25°} = 1,3 ± 0,1, хотя $\Delta pK_a = 30 - 28 = 2$ (см.^{67, 68, 106}) и, если придерживаться взгляда Джонса, то можно ожидать более высокой величины КИЭ. Заметим также, что для всех веществ, исследованных в⁵⁹, отличающихся по кислотности, получены почти одинаковые величины отношения (k_D/k_T)_{25°} (указанны в скобках, причем звездочкой отмечены результаты измерений, выполненных при 50°): дифенилметан- α (D) Т (1,3 ± 0,1); тиофен- α (D) Т (1,3 ± 0,1); фуран- α (D) Т (1,5 ± 0,1); тиоанизол- α (D) Т (1,2 ± 0,1); толуол- α (D) Т (1,2 ± 0,1); дифениловый эфир- α (D) Т* (1,1 ± 0,1).

В то же время для реакции изомеризации пентена-1, катализируемой *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ в ДМСО¹⁰⁸, наблюдается значительный КИЭ ($k_H/k_D = 4,4$ при 55°), вопреки тому, что по шкале МСЭД (10, стр. 28) pK_a пентена и толуола близки. По мнению Шризгейма¹⁰⁸, при изомеризации олефина протон переходит к карбаниону внутримолекулярно, т. е. по иному механизму, чем в случае реакции изотопного обмена.

Низкий кинетический эффект, наблюдаемый при реакциях изотопного обмена с ДМСО, катализируемого *трет.*-бутилатами щелочных металлов, видимо, обязан некоторым специфическим особенностям обменных

реакций в этих системах, благодаря которым скорость реакций лимитируется стадией, не зависящей от пометки вещества тяжелыми изотопами.

В этой связи укажем⁵⁹ на то, что для обменной реакции между метиленовыми группами индена и флуорена, одна из которых помечена дейтерием и тритием, отношение k_D/k_T находится в пределах 1,0—1,3. Реакцию проводили¹⁰⁹ в эфирах этиленгликоля, тетрагидрофуране, диоксане при катализе трет.-бутилатом лития. Роль растворителя в реакции сводится к сольватации катиона и к поляризации его связи с анионом, в обменной реакции растворитель не участвует. Концентрация углеводородов в растворе невелика и, вероятно, скорость обменной реакции лимитируется стадией перехода протона СН-связи углеводорода к карбаниону, и поэтому КИЭ близок к единице. Вспомним, что растворители, отнесенные к разным группам табл. 2, отличаются своей протонодонорной способностью. К первой группе с высоким КИЭ принадлежат OH- и NH-кислоты, а ко второй — СН-кислоты (ДМСО и МДФ), и именно для последних КИЭ мал.

Следует также обратить внимание⁵⁹ на то обстоятельство, что трет.-бутилаты щелочных металлов сильно ассоциированы в эфирных растворах (это относится и к растворам в ДМСО, где степень ассоциации меньше¹¹⁰). Не исключено, что двухстадийная схема обменной реакции и линейная трехцентровая модель переходного состояния в данном случае не отвечают действительности.

Надо, конечно, иметь в виду, что в заданной катализитической системе величина КИЭ может в некоторых случаях изменяться в зависимости от изучаемого вещества, более того, известны примеры значительного изменения КИЭ для разных связей одного и того же вещества при обменных реакциях в одной и той же системе⁶³.

Сейчас интенсивно проводятся работы как по теории КИЭ, так и по его определению в реакциях водородного обмена, осуществленных в разных системах.

По мнению Стрейтвизера^{11, 57}, дифференцирующий эффект, наблюдаемый при переходе от ЦГА к ДМСО, определяется тем, что во втором растворителе в зависимости от строения карбаниона изменяется соотношение скорости диффузии от карбаниона молекулы тяжелого спирта, образовавшегося из алкоголята, и скорости возврата к карбаниону тяжелого изотопа водорода из спирта. Но тогда можно ожидать разной величины КИЭ для обменных реакций с ДМСО тех СН-кислот, относительная кинетическая кислотность которых при замене растворителя (ЦГА или NH₃ на ДМСО) неодинаково изменяется. Но факты не согласуются с таким выводом, поскольку для ряда веществ, точки которых лежат на разных прямых рис. 1, получены⁵⁹ практически одинаковые значения k_D/k_T в ДМСО.

Обсуждение показало, что если при определении кинетической кислотности методом изотопного обмена водорода пользоваться системами, для которых величины КИЭ мало отличаются от вычисленных теоретически, то велика вероятность того, что измерения дают правильные представления об относительной силе СН-кислот (при этом не учитываются эффекты специфической сольватации в основном состоянии их молекул). Не столь однозначным является вопрос о применимости для измерений кинетической кислотности систем, в которых обменная реакция характеризуется низкой величиной КИЭ. Однако неверным было бы заключение о полной непригодности для таких измерений катализитических систем, подобных ДМСО — трет.-C₄H₉OM (ср. 11, 57). Рис. 1 и 2 показывают, что в границах класса структурно близких веществ эмпирически установлена корреляция относительных

кислотностей в системах, которые отнесены к разным группам табл. 2.* Правда, имеются и определяющиеся структурными причинами отступления, например для веществ, в молекулах которых наряду с CH_3 -группой в пара-положении находится электронодонорный заместитель (CH_3 , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Изложенный в статье материал свидетельствует, что на уровне современных знаний проблема определения не только кинетической, но и термодинамической кислотности достаточно сложна вследствие многообразия типов взаимодействия между веществами и растворителями, а также катализаторами в основных и переходных состояниях. Поэтому далеко не всегда можно предвидеть появление дифференцирующих эффектов. Это особенно относится к наименее изученным — CH -кислотам. Необходимы дальнейшие и притом интенсивные исследования в этой важной области теоретической органической химии, тем более, что сделанные обобщения будут весьма плодотворными и для синтетической органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Brönsted, Rec. trav. chim. Pay-Bas, **42**, 718 (1923).
2. J. N. Brönsted, Chem. Rev., **5**, 231 (1928).
3. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, ГХИ, М., 1949.
4. R. P. Bell Acid-base, catalysis, Oxford, 1941.
5. R. P. Bell, Proton in chemistry, N. Y., 1959.
6. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, М., 1960.
7. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, М., 1966.
8. А. И. Шатенштейн, Усп. химии, **24**, 377 (1955).
9. А. И. Шатенштейн, Там же, **21**, 914 (1952).
10. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
11. A. Streitwieser, J. A. Hammons, Progr. Phys. Org. Chem., **3**, 41 (1965).
12. J. B. Conant, G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1212 (1932).
13. W. K. McEwen, Там же, **58**, 1124 (1936).
14. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, ДАН **60**, 1029 (1950); ЖФХ, **25**, 1207 (1951).
15. A. I. Shatenstein, Advances in Physical Organic Chemistry, Ed. V. Gold. Acad. Press, 1963, т. 1, стр. 155.
16. А. И. Шатенштейн, Кинетика и катализ, **8**, 1056 (1967).
17. J. N. Brönsted, K. Pedersen, Ztschr. phys. Chem. **108**, 185 (1924).
18. L. P. Hammett, Chem. Rev., **17**, 125 (1935).
19. J. H. Leesler, E. Grunwald, Rates and equilibria of organic reactions, N. Y., 1963.
20. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов на Дону, 1966.
21. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
22. F. Arndt, B. Eistert, Ber., **74**, 423 (1941).
23. R. G. Pearson, R. L. Dillon, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2439 (1953).
24. R. P. Bell, J. Phys. Chem., **55**, 885 (1951).
25. R. P. Bell, Quart. Rev., **13**, 169 (1959).
26. J. E. Leffler, The reactive intermediates of organic chemistry, N. Y., 1956.
27. J. E. Leffler, Science, **117**, 340 (1953).
28. E. Grunwald, B. Berkowitz, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4939 (1951).
29. J. Miller, A. J. Parker, Там же, **83**, 117 (1961).
30. B. W. Clat, D. Cook, E. C. Ko, J. C. Mak, A. J. Parker, Там же, **88**, 1911, (1966).

* В более поздней работе⁶³ Стрейтвизер отмечает, что если константа скорости k_2 имеет одинаковое значение для серии сходных веществ, то отношения экспериментально определенных констант скорости соответствуют отношению равновесных кислотностей, так как в выражении $k = Kk_2$ второй множитель сокращается. Это может иметь место, когда реакция карбаниона с растворителем контролируется диффузией $B(D)$.

31. R. Alexander, A. J. Parker, Там же, **89**, 5549 (1967).
32. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, Там же, **89**, 1721 (1967).
33. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, Там же, **89**, 2752 (1967).
34. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, ЖФХ, **27**, 26 (1953).
35. А. И. Шатенштейн, Усп. химии, **28**, 3 (1959).
36. Н. Н. Зацепина, И. Ф. Тупицын, Л. С. Эфрос, ЖОХ, **34**, 4064 (1964).
37. И. Ф. Тупицын, Н. Н. Зацепина, А. А. Мусакин, Сб. Работы по термодинамике и кинетике, «Химия», Л., 1966, стр. 150.
38. И. Ф. Тупицын, Н. К. Семенова, Сб. Химия и технология изотопов, «Химия», Л., 1967, стр. 206.
39. A. Streitwieser, W. C. Langworty, D. E. Sickle, J. Am. Chem. Soc., **84**, 251 (1962).
40. A. Streitwieser, R. G. Lawler, C. Perrin, Там же, **87**, 5383 (1965).
41. A. Streitwieser, R. G. Lawler, Там же, **87**, 5388 (1965).
42. A. Streitwieser, R. A. Caldwell, Там же, **87**, 5394 (1965).
43. A. Streitwieser, R. A. Caldwell, R. G. Lawler, G. R. Ziegler, Там же, **87**, 5399 (1965).
44. J. E. Hofmann, R. J. Müller, A. Schriesheim, Там же, **85**, 3002 (1963).
45. H. F. Ebel, G. Ritterbusch, Ann., **704**, 15 (1967).
46. Ф. С. Якушин, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, ЖФХ, **33**, 2820 (1959).
47. Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн, Кинетика и катализ, **1**, 489 (1960).
48. А. И. Шатенштейн, Ф. С. Якушин, М. И. Аршинова, Е. А. Яковлева, Там же, **5**, 1000 (1964).
49. Ф. С. Якушин, Кандид. диссерт., ФХИ им. Л. Я. Карапова, 1965.
50. Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, «Мир», М., 1964.
51. F. H. Westheimer, Chem. Rev., **61**, 265 (1961).
52. J. Bigeleisen, Pure Appl. Chem., **8**, 217 (1964).
53. R. P. Bell, D. M. Goodall, Proc. Roy. Soc. A**294**, 273 (1966).
54. D. J. Cram, C. A. Kingsbury, B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3688 (1961).
55. D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, N. Y., 1965.
56. А. И. Шатенштейн, И. О. Шапиро, Ф. С. Якушин, Г. Г. Исаева, Ю. И. Раннева, Кинетика и катализ, **5**, 752 (1964).
57. A. Streitwieser, H. F. Koch, J. Am. Chem. Soc., **86**, 404 (1964).
58. А. И. Шатенштейн, А. Г. Камрад, И. О. Шапиро, Ю. И. Раннева, Е. Н. Звягинцева, ДАН, **168**, 364 (1966).
59. И. О. Шапиро, Ф. С. Якушин, И. А. Романский, А. И. Шатенштейн, Реакц. способн. орг. соед. (Тарту), **5**, 168 (1968).
60. J. E. Hoifmann, A. Schriesheim, E. E. Nickols, Tetrahedron Letters, **1965**, 1745.
61. J. R. Jones, Chem. Comm., **1967**, 710.
62. R. Stewart, J. P. O'Donnell, D. J. Cram, B. Rickborn, Tetrahedron, **18**, 917 (1962).
63. A. Streitwieser, J. A. Hudson, F. Mares, J. Am. Chem. Soc., **90**, 648 (1968).
64. A. Streitwieser, J. H. Hammons, E. Ciuffarin, J. I. Brauman, Там же, **89**, 59 (1967).
65. A. Streitwieser, E. Ciuffarin, J. H. Hammons, Там же, **89**, 63 (1967).
66. C. H. Langford, R. L. Burwell, Там же, **82**, 1503 (1960).
67. E. C. Steiner, J. M. Gilbert, Там же, **87**, 382 (1965).
68. E. C. Steiner, J. D. Starkey, Там же, **89**, 2751 (1967).
69. F. G. Bardwell, R. H. Imes, E. C. Steiner, Там же, **89**, 3905 (1967).
70. K. Bowden, R. Stewart, Tetrahedron, **21**, 261 (1965).
71. K. Bowden, A. F. Cockerill, Chem. Comm., **1967**, 989.
72. K. Stewart, J. B. Jones, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5069 (1967).
73. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry., N. Y., 1940, стр. 269.
74. K. Bowden, Chem. Rev., **66**, 119 (1966).
75. K. Stewart, J. P. O'Donnell, Canad. J. Chem., **42**, 1687 (1964).
76. D. Dolman, K. Stewart, Там же, **45**, 911 (1967).
77. R. Kuhn, D. Rewicki, Ann., **689**, 1 (1965).
78. R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki, Ann., **690**, 50 (1965).
79. R. Kuhn, D. Rewicki, Tetrahedron Letters, **1965**, 3513.
80. R. Kuhn, D. Rewicki, Ann., **704**, 9 (1967).
81. D. E. Applequist, D. F. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., **85**, 743 (1963).
82. R. M. Salinger, R. E. Dassy, Tetrahedron Letters, **1963**, 729.
83. R. E. Dassy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., **88**, 460 (1966).
84. R. E. Dassy, Y. Okuzumi, A. Chen, Там же, **84**, 2899 (1962).

85. A. Streitwieser, J. I. Grauman, J. H. Hammont, A. H. Pudjaatmaka, Там же, 87, 384 (1965).
86. A. Streitwieser, A. R. Marchand, A. H. Pudjaatmaka, Там же, 89, 693 (1967).
87. N. S. Wooding, W. C. Higginson, J. Chem. Soc. **1952**, 774.
88. A. Streitwieser, C. Perrin, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4938 (1964).
89. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, О. А. Рeutов, Электрохимия, **2**, 635 (1966);
90. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, А. Н. Кашин, О. А. Рeutов, J. Organometal Chem., **10**, 197 (1967).
91. А. И. Шатенштейн, Е. Н. Звягинцева, ДАН, **117**, 852 (1957).
92. J. Nipe, M. Nipe, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5266 (1952).
93. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, ЖХХ, **28**, 1714 (1958).
94. А. И. Шатенштейн, И. О. Шапиро, И. А. Романский, ДАН, **174**, 1138 (1967).
95. G. Heublein, Ztschr. Chem., **6**, 201 (1966).
96. Е. Н. Юрьина, П. П. Алиханов, Е. А. Израилевич, П. Н. Маночкина, А. И. Шатенштейн, ЖФХ, **34**, 587 (1960).
97. А. И. Шатенштейн, А. П. Таланов, Ю. И. Раннева, ЖХХ, **30**, 583 (1960).
98. А. И. Шатенштейн, Е. А. Гвоздева, ТЭХ, **1**, 352 (1965).
99. E. M. Aggett, D. R. McKelevy, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2598 (1966).
100. А. И. Шатенштейн, Я. Л. Гольдфарб, И. О. Шапиро, Е. Н. Звягинцева, Л. И. Беленький, ДАН, **180**, 1379 (1968).
101. А. И. Шатенштейн, Н. Н. Магдесиева, И. О. Шапиро, Ю. И. Раннева, А. И. Серебрянская, ТЭХ, **3**, 343 (1967).
102. А. И. Шатенштейн, И. О. Шапиро, И. А. Романский, Г. Г. Исаева, Е. А. Яковлева, Реакц. способн. орг. соед. (Тарту), **3**, 98 (1966).
103. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, ЖФХ, **28**, 3 (1954).
104. И. О. Шапиро, Е. Н. Цветков, А. И. Шатенштейн, М. И. Кабачник, ДАН, **179**, 886 (1968).
105. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1730 (1967).
106. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, Там же, **89**, 2960 (1967).
107. C. G. Swain, E. C. Stewens, J. F. Renwert, L. J. Schaad, Там же, **86**, 5885 (1958).
108. S. Bank, C. A. Rowe, A. Schriesheim, Там же, **85**, 2115, (1963).
109. В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн, ЖХХ, **37**, 101 (1967).
110. В. А. Бессонов, П. П. Алиханов, Е. Н. Гурьянова, А. П. Симонов, И. О. Шапиро, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, ЖХХ, **37**, 109 (1967).

Лаборатория изотопных реакций
Физико-химического института
им. Л. Я. Карпова, Москва