

УДК 538.271

ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОГО ПРОТОННОГО ОБМЕНА МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

B. K. Погорелый и И. П. Грагеров

Обзор представляет собой критическую сводку и обобщение литературных данных о процессах быстрого протонного обмена, полученных методом протонного магнитного резонанса (ПМР). Сделана попытка установить, где это возможно, зависимость скорости и механизма обмена от химического строения реагентов, в частности от свойств образуемых ими водородных связей.

Библиография — 163 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1856
II. Протонный обмен в группах OH	1859
III. Протонный обмен в группах NH	1868
IV. Обмен во фтористом водороде	1874
V. Протонный обмен в группах RH и SH	1875
VI. Обмен в группах CH	1878
VII. Некоторые общие вопросы протонного обмена	1881

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие важнейшие типы химических реакций сводятся к переносу протонов между молекулами или ионами. К этой группе относятся, например, диссоциация кислот и оснований, нейтрализация, кислотно-основный катализ, ряд случаев сольволиза, различные таутомерные превращения, быстрый изотопный обмен водорода и др. Понимание движущих сил, кинетики и механизма таких процессов в зависимости от строения реагентов и условий опыта составляет одну из центральных задач теоретической химии.

Успехи в этой области связаны с применением релаксационных методов^{1–2}, позволивших, в частности, изучить кинетику быстрых протолитических превращений ионов различного знака, и метода ПМР. Последний оказался особенно удобным для изучения деталей механизма протолитических реакций и роли в этих превращениях процессов сольватации.

В настоящем обзоре рассмотрены работы по быстрым реакциям обмена протонов, выполненные методом ПМР. В дополнение к нескольким имеющимся обзорным статьям^{3–8} литература здесь рассмотрена до конца 1968 г. Особенное внимание обращено на зависимость скорости и механизма обмена от химического строения участников реакций и, в частности, от свойств образуемых ими водородных связей. Роль этих связей в протонном обмене обсуждалась в ряде исследований (см. например^{9–16}), но обычно недооценивалась при трактовке экспериментальных данных, полученных методом ПМР.

Мы здесь не будем подробно рассматривать основы метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и его применения для изучения быстрых

реакций, а ограничимся формулировкой некоторых необходимых нам понятий, изложением основных принципов расчета скоростей обмена и ссылками на соответствующие источники.

Применение метода ЯМР к проблемам химической кинетики основано на изучении формы спектральных линий. Мультиплетность спектра, ширина и интенсивность линий частично определяются динамическими процессами, которые можно разделить на два типа: процессы межмолекулярного обмена атомов, групп атомов или электронов и внутримолекулярные процессы, например затрудненное вращение атомных групп, инверсия конфигурации, перегруппировки. Рассмотрим интересующий нас случай обмена протонов между двумя молекулами:



При очень медленном обмене (время жизни протона в молекулах АН и ВН — τ_A и τ_B больше одной секунды) в спектре ПМР такой системы наблюдаются два узких резонансных сигнала, обязаны магнитной неэквивалентности обоих ядер водорода. С увеличением скорости обмена (уменьшением τ_A и τ_B) магнитное окружение протонов в связях А—Н и В—Н усредняется, поэтому линии поглощения уширяются и при определенной частоте обмена сливаются в единый сигнал, который при дальнейшем ускорении обмена сужается.

Первые приближенные соотношения, связывающие изменение формы линии со скоростью обмена, предложили Гутовский, Мак-Колл и Слихтер¹⁷, Гутовский и сотр.^{18, 19}. Они использовали решение уравнений Блоха²⁰, в котором временное изменение вектора ядерной намагниченности было учтено путем введения экспоненциального множителя, зависящего от времени жизни протона в данном состоянии. В этих работах было также показано, что методом ПМР можно наблюдать такие процессы обмена, частота которых соизмерима с разностью химических сдвигов $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ обменивающихся пропонов.

Более строгую трактовку предложил Мак Коннелл²¹, который ввел в уравнение Блоха ряд дополнительных членов, характеризующих обмен. При этом были сделаны следующие допущения: а) протонный обмен является обратимым процессом, в котором ядра водорода переходят из одного электронного окружения в другое; б) время жизни протонов в положениях АН и ВН многое больше времени перехода протонов от А к В и обратно; в) вероятности пребывания протонов в равновесных положениях P_A и P_B и равновесное время обмена τ , в соответствии с принципом детального равновесия, связаны с величинами τ_A и τ_B соотношениями:

$$P_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B}; \quad P_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}; \quad \tau = \frac{\tau_A \cdot \tau_B}{\tau_A + \tau_B}$$

Величины P_A и P_B автор рассматривает, как статистические весовые доли протонов в соответствующих положениях.

Рассмотрим подробнее некоторые частные случаи протонного обмена.

1. В условиях «медленного» обмена, когда τ_A и $\tau_B \gg \Delta\nu^{-1}$, в спектрах ПМР наблюдаются два раздельных сигнала. Их ширина (Δ) увеличивается по мере уменьшения τ (ускорения обмена).

Эти величины связаны уравнением²²:

$$\pi\Delta_A = T_{2A}^{-1} + \tau_A^{-1}$$

которое позволяет по ширине сигнала в отсутствие обмена ($T_{2A}^{-1} = \pi\Delta_0$) определить время жизни протона (время обмена) τ_A .

2. В случае «быстрого» обмена, когда τ_A и $\tau_B \ll \Delta v^{-1}$ в спектре имеется один общий сигнал, положение которого зависит от соотношения P_A и P_B , а ширина связана с τ_A и τ_B уравнением²³:

$$\pi\Delta = T_2^{-1} + P_A^2 P_B^2 (\tau_A + \tau_B)$$

из которого и находят τ . При очень больших скоростях обмена вкладом второго члена в ширину линии можно пренебречь и приведенная формула делается непригодной для определения τ . В этих случаях τ можно найти по изменению интенсивности слитого сигнала²⁴.

3. В области промежуточной скорости обмена, когда τ_A и τ_B сравнимы по величине с Δv^{-1} значения τ можно определить несколькими способами. Один из них заключается в сравнении кривых поглощения, рассчитанных для различных τ , с экспериментальными спектрами. Наиболее общее решение этой задачи получено в работе²⁵. Гутовский и Холм¹⁹ при допущении, что $P_A = P_B$, $\tau_A = \tau_B = 2\tau$ и $T_{2A} = T_{2B} = \infty$ (в отсутствие обмена линии поглощения бесконечно узки) получили для интенсивности сигнала q_v выражение:

$$q_v = \frac{K\tau (v_A - v_B)^2}{\left[\left(\frac{v_A + v_B}{2} \right) - v \right]^2 + 4\pi^2\tau^2 (v_A - v)^2 (v_B - v)^2}$$

В этой же работе выведено уравнение и для более общего случая, когда $T_{2A} = T_{2B}$, имеют конечные значения и $P_A \neq P_B$. Определение скорости обмена существенно упрощается, если получена универсальная (пригодная для любых значений Δv и T_2) кривая зависимости величины τ от ширины линии на полувысоте или от отношения максимальной и минимальной интенсивности сигнала. Такая задача была решена для равноинтенсивного дублета^{26,27} и для случая, когда $P_A \neq P_B$. Разработан также метод определения τ по расстоянию между максимумами ($\Delta v_{\text{макс}}$) сигналов от обменивающихся состояний¹⁹. Полученное уравнение имеет наиболее простой вид в случае бесконечно узкой линии ($T_{2A} = T_{2B} = \infty$):

$$\tau^{-1} = \sqrt{2}\pi (\Delta v^2 - \Delta v_{\text{макс}}^2)^{\frac{1}{2}}$$

Из уравнения видно, что сигналы сливаются, когда $\tau^{-1} = \sqrt{2} \cdot \pi (v_A - v_B)$. Точка слияния характеристична для данной системы и может служить для оценки τ .

Различие от описанного выше двухцентрового обмена, получение аналитических выражений для многоцентрового обмена представляет довольно сложную задачу, решение которой было получено лишь в самых простых случаях²⁹⁻³³. Общее выражение для n -центрового обмена в отсутствие спин-спинового взаимодействия между неэквивалентными протонами было получено в работе²².

Если линии поглощения, соответствующие подвижным протонам в молекулах А—Н и В—Н имеют мультиплетную структуру, обязанную спин-спиновому взаимодействию, то обмен протонов (как эквивалентных, так и неэквивалентных) приводит к уширению и слиянию компонент мультиплета. По этим изменениям можно судить о скорости обмена. Так, Соломон и Бломберген³⁴ решили задачу об уширении линий мультиплета при «быстром» обмене. Каплан^{35,36} разработал общую теорию, которая включает «быстрый» и «медленный» обмен как предельные случаи. Метод Каплана был использован Александером^{37,38} для случая

обмена между различными молекулами. Широко применяемые методы расчета спинового дублета приведены в работах³⁹⁻⁴³. Известны также уравнения, связывающие скорость обмена протонов с изменениями формы триплета^{29-30, 44} и квартета⁴².

Более подробные сведения о расчете скорости протонного обмена по спектрам ЯМР можно найти в монографиях^{45, 46}.

Время жизни протона в молекуле НА та связано с константой скорости протонного обмена k . Очевидно, что соотношение между τ_A , концентрацией вещества НА и скоростью обмена имеет вид:

$$\tau_A = [HA] / -\frac{d[HA]}{dt} \text{ или } \tau_A^{-1} = -[HA]^{-1} \cdot \frac{d[HA]}{dt}$$

С другой стороны:

$$-\frac{d[HA]}{dt} = k [HA]^m [HB]^n$$

Следовательно:

$$R = \tau_A^{-1} = k [HA]^{m-1} [HB]^n$$

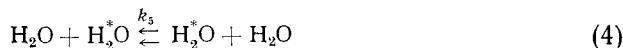
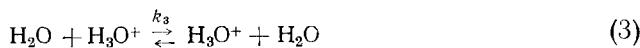
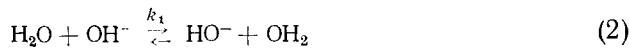
где R — относительная скорость протонного обмена.

С помощью ЯМР можно измерять величины τ в пределах 1— 10^{-4} сек. Если они выходят за этот интервал, то для измерения скорости обмена ее меняют, варьируя концентрации, температуру или растворитель.

Метод ЯМР имеет преимущества перед другими методами исследования быстрых реакций — он позволяет более подробно изучать их механизм и дает более точные значения констант скорости. Существенно, что в процессе измерения, в отличие от релаксационных методов, не смешается и не нарушается равновесие в испытуемой системе. К недостаткам метода ЯМР следует отнести невысокую чувствительность, затрудняющую исследование разбавленных растворов или газов при низком давлении.

II. ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ГРУППАХ ОН

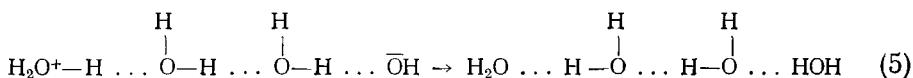
Обмен в воде изучался в нескольких работах Мейбума, Левенстейна и их сотр.^{23, 47, 48}. Кислород содержит некоторое количество изотопа ^{17}O , обладающего ядерным спином. Спин-спиновое взаимодействие с протонами должно приводить к мультиплетной структуре спектра ПМР воды в отсутствие обмена. Спектр, однако, состоит из одиночной линии, что объясняется быстрой обменной реакцией. Ее скорость увеличивается в присутствии кислоты или щелочи, что видно по сужению линии. Эти тонкие изменения формы линии не удается наблюдать в обычных стационарных условиях. Они были измерены методом спинового эха⁴⁹ в образцах воды, обогащенной ^{17}O , в зависимости от pH и найдены константы скорости процессов, ведущих к обмену:



При 25° они оказались следующими: $k_1 = 3,8 \cdot 10^9 \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, $k_3 = 10^{10} \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и $k_5 = 2,2 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$. По температурной зависи-

мости скорости обмена в интервале 20—80° были определены энергии активации (E) и предэкспоненциальные множители (A) реакции: $E_1 = 4,8 \text{ ккал/моль}$ и $E_3 = 2,6 \text{ ккал/моль}$; $A_1 = 2 \cdot 10^{12}$ и $A_3 = 10^{12}$. Значения E были позднее уточнены⁵⁰ и получены величины $E_1 = 2,1 \text{ ккал/моль}$ и $E_3 = 2,4 \text{ ккал/моль}$, которые хорошо согласуются с рассчитанными из аномальной подвижности ионов в воде. Эти данные интересно сопоставить со значениями $k = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$, $E = 2\text{--}3 \text{ ккал/моль}$ и $A = 9 \cdot 10^{12}$, найденными Эйгеном и Де Майером^{51—53} релаксационным методом для переноса протонов между ионами H_3O^+ и OH^- .

Результаты рассматриваемых работ важны для понимания механизма переноса протонов и аномальной подвижности ионов в воде. Приведенные константы скорости согласуются с найденными по аномальной подвижности ионов водорода и гидроксила из данных по электропроводности. Для реакции между H_3O^+ и OH^- константа отвечает вычисленной для процесса, лимитированного диффузией при условии сближения ионов на расстояние $\sim 7 \text{ \AA}$, что отвечает их разделению двумя-тремя водородными связями. Отсюда делается вывод, что при сближении ионов, вследствие диффузии, на это расстояние — реакция быстро заканчивается перемещением протонов вдоль цепи водородных связей:



Аналогичный механизм объясняет аномальную подвижность ионов водорода в воде. Реакция идет в две стадии. Первая состоит в образовании цепи водородных связей при подходящей ориентации молекул, достигаемой их вращением. Вторая — в переносе протонов по цепи этих связей. Скорость лимитируется первой стадией. Вероятно, механизм такого типа имеют все быстрые реакции с участием ионов H_3O^+ и OH^- *

Следует отметить, что в спиртах (см. ниже) константы скорости протонного обмена на несколько порядков меньше, чем в воде и подвижность ионов водорода тоже значительно ниже. Поскольку прочность водородных связей в спиртах и воде почти одинакова⁵⁵, а, значит, почти одинакова и энергия активации протонного обмена (см. раздел VII), можно думать, что скорость обмена в спиртах, как и в воде лимитируется образованием цепи водородных связей типа (5), которое затрудняется объемистыми углеводородными радикалами.

Опубликованы данные о скорости протонного обмена между молекулами воды в различных органических растворителях⁵⁶. Обмен оказался тем медленней, чем выше электронодонорная способность растворителя. Эти наблюдения объясняны тем, что растворитель разрывает водородные связи между молекулами воды и образует водородные связи с ее протонами, что уменьшает их подвижность.

В работах^{57, 58} констатировался быстрый протонный обмен в спиртах, но первое количественное исследование принадлежит Арнольду²⁸, который оценил значения τ по изменению формы триплета от протонов гидроксильной группы этанола при изменении рН.

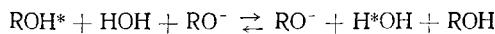
Подробное изучение обмена в этаноле и метаноле выполнено в работах^{59—61}. В нейтральном этиловом спирте реакция идет медленно и спектр ПМР состоит из триплета группы CH_3 , двух перекрывающихся квадруплетов CH_2 и триплета OH . Если этанол содержит воду, то ее одиночный сигнал появляется между мультиплетами CH_2 - и OH -групп. В подкисленном или подщелоченном спирте сигнал от метиленовых про-

* Аналогичный механизм был недавно предложен для обмена между ионами H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в воде⁵⁴.

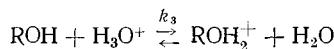
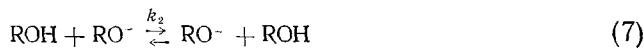
тонов превращается в простой квартет, триплет гидроксила переходит в синглет, а отдельный пик воды не наблюдается.

Эти изменения в спектре вызваны уменьшением времени жизни протона гидроксильной группы между двумя последовательными переходами.

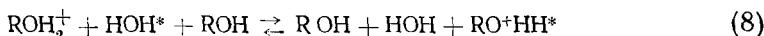
В безводном спирте обмениваются только протоны групп OH и величины τ , найденные из анализа формы сигналов CH_2 и OH, одинаковы. Если же спирт содержит воду, то имеют место две обменные реакции — между молекулами спирта и между спиртом и водой. Скорость суммарного процесса R была найдена по изменению формы метиленового сигнала, а скорость обмена с водой R_w по ширине линии воды. Скорость обмена спирт—спирт $R_A = R - R_w$. Оказалось, что величины R_A и R_w линейно зависят от концентрации кислоты или щелочи. По наклону полученных прямых и константам равновесия, определяющим отношения $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{ROH}_2^+]$ и $[\text{OH}^-]/[\text{RO}^-]$, были найдены константы скорости реакций, ведущих к обмену:



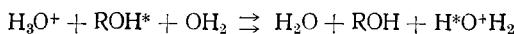
или



или

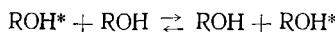


Отметим, что в системе изопропанол — вода⁶² найдена зависимость механизма обмена в кислой среде от соотношения спирта и воды. Реакция осуществляется по схеме (8), если растворителем служит спирт, и по схеме:



если им служит вода.

В отличие от этанола, даже в очень тщательно очищенном метаноле дублет метильных протонов и квадруплет гидроксила уширенены. В водном растворе вблизи уширенного квадруплета появляется линия воды. Суммарная скорость обмена была найдена по изменению формы дублета, а R_w — по уширению линии воды. Результаты оказались аналогичными полученным для этанола, с той только разницей, что в нейтральном безводном метаноле заметный вклад в общую скорость обмена вносит реакция:



которая для этанола слишком медленна, чтобы ее можно было изучать методом ЯМР. Энергия активации обмена метанола в кислой или щелочной среде составляет 2—3 ккал/моль, что соответствует энергии активации процессов диффузии. Имеются данные⁶³ об увеличении энергии активации обмена в дегазированном метаноле по сравнению со спиртом, насыщенным кислородом.

ТАБЛИЦА I

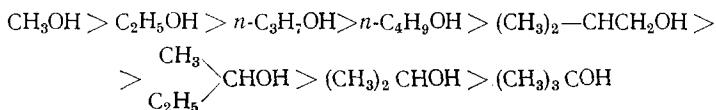
Константы скорости протонного обмена в спиртах и воде

$R-OH$	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
$H-OH$	$3,8 \cdot 10^9 *$	—	$1 \cdot 10^{10} *$		$2,2 \cdot 10^5 *$
CH_3-OH	$2,6 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^8 *$	10^8	$3,5 \cdot 10^9 *$	3
C_2H_5-OH	$2,8 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^8$	0,8
$n-C_3H_7-OH$	—	$0,6 \cdot 10^6$	—	$8 \cdot 10^6$	—
$(CH_3)_2CHCH_2-OH$	—	$2,7 \cdot 10^6$	—	$2 \cdot 10^7$	—

Примечание: обозначения k ($\text{л.моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$) те же, что в уравнениях (2)–(4) и (6)–(10). Температура $2 \pm 2^\circ$, для значений, отмеченных звездочкой, 25° .

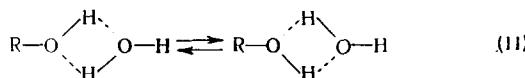
В табл. 1 сопоставлены константы скорости реакций обмена этанола и метанола, а также изопропилового и изобутилового спиртов⁶⁴ и воды.

В работах^{64–66} изучена кинетика протонного обмена различных спиртов с водой в нейтральном растворе в зависимости от концентрации воды; скорость обмена убывает в ряду:

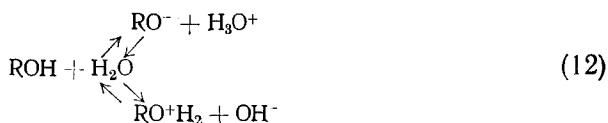


Мы уже отмечали выше, что уменьшение скорости катализированного обмена в спиртах по сравнению с водой вызвано пространственным влиянием углеводородных остатков, затрудняющих ориентацию молекул и экранирующих гидроксильную группу, что препятствует возникновению комплексов типа (5), которое лимитирует скорость обмена. Данные табл. 1 подтверждают эту мысль, так как скорость в ряду спиртов уменьшается по мере увеличения объема углеводородного радикала. Возможно, что некоторую роль играет понижение кислотности спиртов, приводящее к ослаблению образуемых ими водородных связей. Этот фактор, по-видимому, не имеет решающего значения, так как вариации кислотности (и прочности водородной связи) невелики по сравнению с изменением скорости обмена. Отмеченная закономерность нарушается в случае изобутилового спирта.

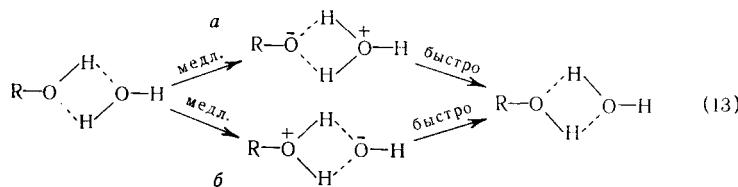
В нейтральной среде константы скорости обмена на много порядков ниже, чем при катализе кислотой или щелочью. Имея в виду, что скорость образования реакционного комплекса в нейтральном спирте и при катализе кислотой или щелочью должна быть близкой, можно думать, что скорость нейтрального обмена лимитируется перемещением протонов по водородным связям в комплексе. Для этого случая предложен⁶⁵ синхронный механизм обмена в циклическом ассоциате:



или механизм, включающий медленную диссоциацию на пары ионов и их быструю рекомбинацию:



Последний механизм мало вероятен ввиду больших энергетических затрат на разделение ионов. Более приемлемо образование «тесных» ионных пар, связанных водородными мостиками:

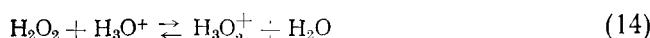


Из приведенных вариантов лишь *a* объясняет обнаруженное ускорение обмена с увеличением кислотности спирта. Это ускорение трудно согласовать и со схемой (11), по которой скорость не должна зависеть от кислотности спирта. Заметим также, что образование четырехцентровых комплексов, принятых в схемах (11) и (13), мало вероятно. Оно энергетически невыгодно^{13–15} и не было подтверждено определением порядка реакции.

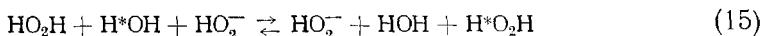
Мы уже отмечали, что в спектре ПМР чистого нейтрального метанола оба мультиплета уширены. В работе⁶⁷ было найдено, что прибавление к спирту ацетона ведет к сужению линий мультиплетов вследствие локализации протона гидроксила в комплексе спирта с ацетоном, образованном водородной связью. Локализация затрудняет обмен между молекулами спирта, искажающий форму спектра. Такого рода влияние комплексообразования на скорость протонного обмена уже отмечалось при рассмотрении работ, касающихся воды. Как будет видно из дальнейшего, оно имеет общее значение.

Сошлемся еще на две работы, касающиеся протонного обмена в гидратированном ацетальдегиде⁶⁸ и его полуацетале⁶⁹, в которых наблюдался быстрый обмен водорода OH-группы гидрата, полуацетала, спирта и воды.

Протонный обмен между перекисью водорода и водой изучен в работе⁷⁰. Спектр смеси этих веществ при комнатной температуре состоял из одной линии, ширина которой зависела от концентрации перекиси и pH. В интервале pH 2,5–4 скорость обмена пропорциональна концентрации ионов H₃O⁺ и при 27° $k = 1,6 \cdot 10^7$ л. моль⁻¹ сек⁻¹. Лимитирующей стадией, по-видимому, является:

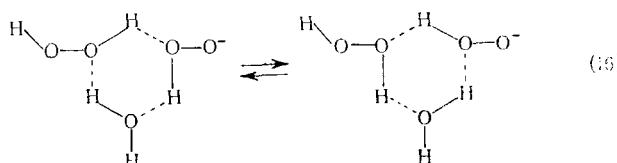


При pH 5,0–6,5 скорость оказалась пропорциональной концентрациям OH⁻ и перекиси и лимитировалась реакцией:



с $k = 7,3 \cdot 10^7$ л. моль⁻¹ сек⁻¹ при 27°.

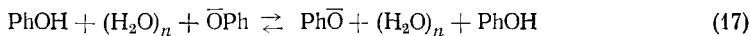
Поскольку столкновение трех молекул маловероятно и не может вести к быстрым превращениям, было принято⁷⁰, что процесс проходит через стадию комплексообразования между перекисью или ионом HO₂⁻ и водой и осуществляется в циклическом активированном комплексе:



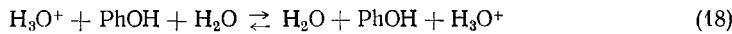
Отметим, что скорость обмена между перекисью водорода и водой на несколько порядков ниже, чем в воде, но близка к скорости обмена в спиртах.

В работе⁷¹ изучен обмен трет.-бутилгидроперекиси с водой. В кислой среде установлен механизм аналогичный (14) и найдено, что скорость реакции практически та же, что для H_2O_2 : $k = 1,1 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 23° . Напротив, в щелочной среде механизм оказался другим. Относительная скорость уже не зависела от концентрации перекиси и была пропорциональна только концентрации щелочи ($k = 6,5 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 23°). Отмеченное изменение механизма может быть вызвано тем, что для гидроперекиси невозможно образование циклического комплекса типа (16).

Серия работ посвящена изучению протонного обмена в фенолах. Обмен фенола с водой при катализе фенолятом натрия⁷² характеризуется константой скорости $k_B = 7,1 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 25° и энергией активации $E_B = 4,2 \text{ ккал/моль}$. Скорость реакции пропорциональна концентрации фенола и щелочи; уравнение реакции обмена включает одну или несколько молекул воды:

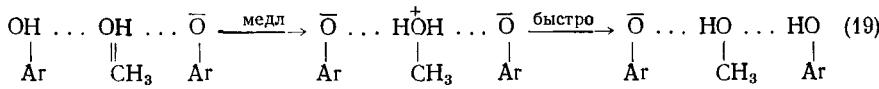


В работе⁷³ изучен обмен фенолов с водой при катализе как щелочью, так и кислотой. Для реакции (17) получены несколько другие характеристики: $k_B = 5,7 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 25° ; $E_B = 3,2 \text{ ккал/моль}$ и установлено, что в нее вовлекается одна молекула воды. Для кислой среды предложена схема:

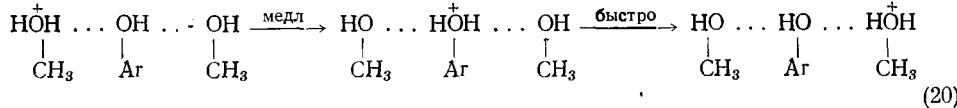


где $k_A = 1,5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 25° и $E_A = 5,5 \text{ ккал/моль}$.

Работы по обмену замещенных фенолов с метанолом^{74, 75} привели к более глубокому пониманию механизма процессов типа (17) и (18). Оказалось, что в щелочной среде скорость реакций серии фенолов изменяется симбатно с кислотностью. Эти данные объяснены обменом по диссоциативному механизму в тримолекулярном комплексе. Протон передается в медленной стадии от фенола к спирту:



При катализе кислотой скорость меняется антибатно с кислотностью фенолов. Следовательно, медленной стадией обмена является протонирование фенола:



Аналогичные результаты получены⁷⁶ для реакции ряда других фенолов с водой в растворе диоксана или диметилсульфоксида.

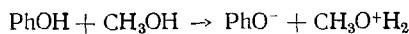
Отмечалось⁷⁵, что скорость обмена фенолов с метанолом в кислой среде тем меньше, чем больше объем заместителей в орто-положении молекулы фенола. Это наблюдение было объяснено пространственными препятствиями, которые создают заместители переносу протонов к фено-

лу в медленной стадии процесса (20). Такая трактовка согласуется с результатами исследования водородной связи в пространственно-затрудненных фенолах⁷⁷⁻⁸². Заметим, что для обмена в щелочной среде следует ожидать меньшего пространственного влияния заместителей, так как стерические препятствия слабее сказываются на кислотной диссоциации фенолов, лимитирующей скорость процесса (19), чем на протонировании фенолов в реакции (20).

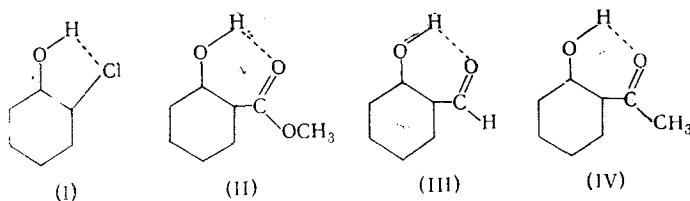
Изучено влияние пространственных препятствий на обмен 2,6-дизамещенных фенолов с метанолом в нейтральной среде⁸². Скорость обмена уменьшается в ряду заместителей: $\text{H} > \text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$, при постоянной энергии активации, что объясено увеличением в приведенном ряду энтропии активации.

При исследовании ассоциации и протонного обмена серии пара-замещенных фенолов с этианолом показано⁸³, что энергия активации обмена тем меньше, чем прочнее водородная связь в ассоциате фенола со спиртом. Таким образом, получено одно из первых экспериментальных подтверждений, предсказанной ранее¹⁴ зависимости между высотой потенциального барьера обмена и энергией водородной связи в реакционном комплексе.

Существенное влияние на скорость протонного обмена в фенолах оказывает внутримолекулярная водородная связь. Так, некатализированный обмен *o*-хлорфенола (I) с метанолом идет значительно медленней, чем фенола с тем же спиртом. Вероятно, скорость определяется стадией образования ионной пары:

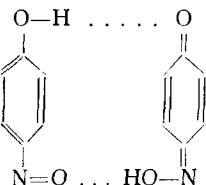


Константа скорости равна $9 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$, а энергия активации 4,6 ккал/моль. Относительно низкая скорость обмена объясняется тем, что внутримолекулярная водородная связь $\text{OH} \dots \text{Cl}$, несмотря на незначительную энергию ($\Delta H = -2,4 \text{ ккал/моль}$), существенно снижает способность (I) давать межмолекулярные водородные связи. Эта трактовка подтверждается тем, что метиловый эфир салициловой кислоты (II), салициловый альдегид (III) и *o*-оксиацетофенон (IV):



образующие более прочные внутримолекулярные водородные связи, обмениваются значительно медленнее, чем (I)⁸⁴. Подробнее были исследованы соединения (III) и (IV)⁸⁵. Оказалось, что (III) обменивается быстрее чем (IV), так как в последнем внутримолекулярная водородная связь прочнее, благодаря электронодонорному влиянию метильной группы.

Исследован интересный случай протонного обмена между таутомерными формами *p*-нитрозофенола⁸⁶. Относительная скорость реакции в нейтральной среде пропорциональна концентрации, следовательно, в элементарном акте участвуют две молекулы, по-видимому, молекулы обеих таутомерных форм. Естественно предположить, что обмен осуществляется в комплексах, образованных водородными связями, например:

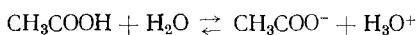


В присутствии кислот или оснований скорость обмена увеличивается. Катализ основаниями был объяснен ионизацией субстрата:

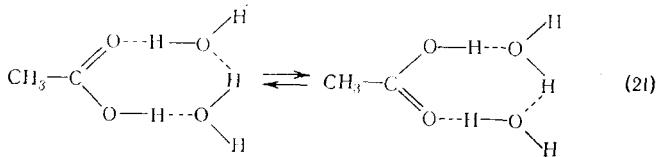


Каталлизированная реакция идет с более низкой энергией активации, чем некаталлизированная.

Протонный обмен в органических кислотах был исследован на ряде примеров. Так, Луц и Мейбум изучили⁸⁷ систему уксусная кислота — вода, обогащенная ¹⁷O. Скорость оказалась слишком большой, чтобы ее можно было объяснить диссоциацией кислоты:



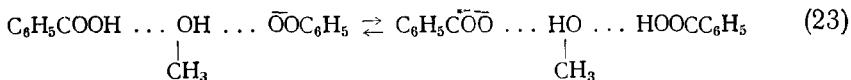
Предел скорости диссоциации можно рассчитать по константе диссоциации и скорости реакции между ионами CH_3COO^- и H_3O^+ , которая не может быть выше границы лимитирующей диффузией. Полученный таким путем верхний предел скорости диссоциации оказался на несколько порядков ниже найденной скорости обмена. Поэтому был предложен синхронный циклический механизм реакции:



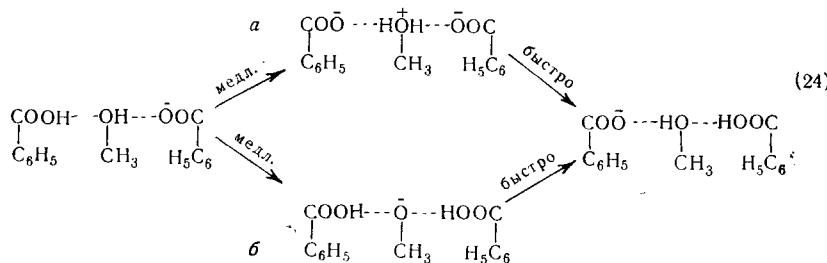
Обмен бензойной кислоты и серии замещенных бензойных кислот (HA) с метанолом исследовали Грюнвальд и сотр.^{88–90} Они нашли, что выражение для скорости реакции в щелочной среде включает два слагаемых, отвечающих некатализированному и катализированному процессу:

$$R = k_1 + k_B [\text{A}^-] \quad (22)$$

Значения k_1 и k_B для бензойной кислоты оказались равными $1,3 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ и $1,2 \cdot 10^8 \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при $24,8^\circ$. В некатализированном процессе, наряду с молекулой кислоты участвуют, как было установлено, две молекулы спирта, а в катализированном — молекулы кислоты, спирта и анион кислоты. Скорость первой реакции много выше предела, который можно объяснить диссоциацией кислоты, а энтропия активации имеет отрицательное значение. Поэтому авторы предложили схему обмена, аналогичную (21). Перемещение протонов в этом комплексе может совершаться как синхронно, так и асинхронно, с образованием в медленной стадии «тесных» ионных пар. При катализе щелочью обмен в открытом тримолекулярном комплексе может также идти по механизмам двух типов — синхронному:



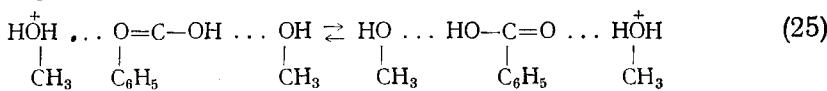
или ионизационному:



Скорость реакции по этим схемам должна по-разному зависеть от кислотности НА. Мерой чувствительности скорости к изменению силы кислоты служит отношение $d \log k / d \log K_A$, которым Грюнвальд и сотр. воспользовались для суждения о механизме. Это отношение должно равняться +1, если скорость лимитируется кислотной диссоциацией (24, а) и -1, если она определяется протонированием основания (24, б). При синхронном механизме отношение не должно зависеть от силы кислоты, так как увеличение кислотности НА полностью компенсируется уменьшением основности A^- . Оказалось, что $d \log k_1 / d \log K_A = 0,53$, а $d \log k_B / d \log K_A = 0,26$. Поэтому был сделан вывод о том, что некатализированный и катализированный щелочью обмен идет как по синхронному, так и по ионизационному механизму (24, а). Мы считаем эти выводы слабо аргументированными, так как они не учитывают ряда факторов, влияющих на обмен. Укажем, например, что изменение кислотности меняет прочность водородных связей в комплексах типа (21) и (23), от которой зависит не только легкость перемещения протонов в комплексах, но и их концентрация. Ниже будут сформулированы другие критерии, позволяющие отличать синхронный от ионизационных механизмов (см. раздел V).

Результаты, аналогичные изложенным выше, были получены при изучении обмена уксусной, циануксусной и трихлоруксусной кислот с неопентиловым спиртом при катализе щелочью⁹¹. Отношение $d \log k_1 / d \log K_A$ в этом случае оказалось равным 0,55. Авторы, однако, пришли к выводу о синхронном механизме обмена типа (23), так как не обнаружили зависимости отношения $d \log k / d \log K_A$ от диэлектрической постоянной растворителя, которую следовало ожидать в случае правильности схемы типа (24, а).

В работе⁹⁰ для обмена бензойной кислоты с метанолом в кислой среде получена константа скорости $k_A = 2,52 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и предложен trimолекулярный реакционный комплекс:



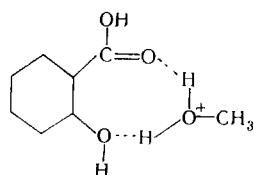
хотя порядок по спируту не был определен.

Влияние внутримолекулярной водородной связи в салициловой кислоте на скорость протонного обмена карбоксильной и гидроксильной групп с метанолом в кислой среде при -80° изучили Пуар и Грюнвальд⁹². Были найдены следующие кинетические уравнения:

$$R_{\text{COOH}} = k_1 + k_A [\text{HCl}] \quad \text{и} \quad R_{\text{OH}} = k'_A [\text{HCl}]$$

с $k_1 = 440 \text{ сек}^{-1}$; $k_A = 1,35 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и $k'_A = 5,8 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Эти уравнения аналогичны выражениям, описывающим обмен бензой-

ных кислот и фенолов с подкисленным метанолом. Поэтому для реакции в карбоксиле были предложены механизмы типа (21) и (25), а для обмена в гидроксиле — механизм (20). Величина k_1 для салициловой кислоты значительно больше, чем для бензойной, так как салициловая кислота сильнее последней и, вероятно, потому, что внутримолекулярные связи в салициловой кислоте, растворенной в метаноле, разрушены и не мешают образованию комплексов (21). Величины k_A и k_A' , напротив, меньше, чем для бензойной кислоты и фенолов. Это наблюдение объяснено высокой стабильностью комплекса



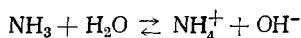
образование которого снижает концентрацию тримолекулярных комплексов и тем самым замедляет реакции по схемам (20) и (25).

Обмен протонов между OH и COOH группами *p*-оксибензойной кислоты изучался в различных растворителях²⁷. Наблюдалось замедление реакции при переходе от ацетона к диметилформамиду и диметилсульфоксиду. Это связано с повышением электронодонорной способности растворителя и прочности его ассоциатов с кислотой. Ассоциация с растворителем препятствует образованию димеров кислоты, в которых происходит обмен.

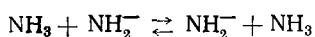
В ряду изомерных оксибензойных кислот скорость некатализированной реакции в растворе диметилсульфоксида увеличивалась в ряду: орто > пара > мета. Обмен *m*-оксибензойной кислоты подробнее изучен в более поздней работе⁹³.

III. ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ГРУППАХ NH

Исследование протонного обмена в группах NH было начато Огтом^{94, 95} на примере аммиака. Спектр ПМР тщательно высущенного жидкого или газообразного аммиака представляет триплет с расщеплением ~46 Гц. Он возникает в результате спин-спинового взаимодействия протона с ядром ¹⁴N, спин которого равен единице. В присутствии следов воды в жидким аммиаке триплет сливаются в синглет благодаря быстрой реакции:



Этот вывод противоречит данным работ^{96–98}, в которых наблюдалась раздельные пики NH и OH («медленный» обмен) для растворов, содержащих менее 50% воды. Расхождение объясняют⁹⁸ тем, что Огт наблюдал реакцию, катализированную ионами аммония, возникавшими при взаимодействии аммиака с протонами, адсорбированными на стекле. Обмен в жидким аммиаке катализируется также амидом калия. Вероятно идет реакция:

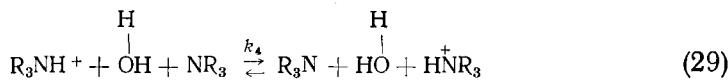
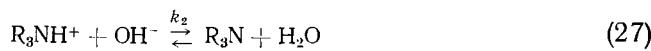
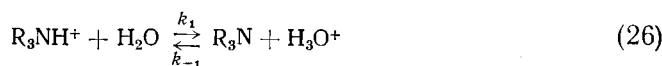


Ее константа скорости близка к $10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. В газовой фазе вид спектра не зависит от присутствия паров воды, следовательно, быстрая реакция с водой не идет.

В большой серии работ был подробно изучен обмен между солями аммония и водой. Рассмотрим эти исследования на примере хлористого метиламмония^{41, 99–101}.

В кислой среде ($\text{pH} \sim 1$) скорость обмена невелика и в спектре наблюдается квадруплет метильных протонов, возникающий благодаря спин-спиновому взаимодействию с протонами группы NH_3^+ , тройной протон NH_3^+ , обусловленный взаимодействием с ^{14}N , и синглет, отвечающий воде. С увеличением pH скорость обмена растет. Пики метильного квадруплета уширяются и сливаются в одну широкую линию, которая затем сужается, а тройной NH_3^+ все более уширяется и исчезает.

Оба эти эффекта могут служить мерой среднего времени жизни протонов в NH_3^+ . Синглет воды уширяется, сливается с сигналом от NH протонов и слитый пик сужается. Исследование описанных изменений спектра позволило обосновать следующие механизмы обмена:



и найти значения соответствующих констант скорости. Суммарная скорость обмена определяется соотношением:

$$R = k_1 + \frac{1}{[\text{H}^+]} \{k_2 \cdot K_w + (k_3 + k_4) \cdot K_A [\text{R}_3\text{NH}^+]\}$$

где K_w — ионное произведение воды, а K_A — константа кислотной диссоциации R_3NH^+ . Константы k_1 , k_2 и $(k_3 + k_4)$ были определены по зависимости R (рассчитанной по изменению формы квадруплета CH_3) от pH и концентрации R_3NH^+ . Раздельные значения k_3 и k_4 были получены с помощью анализа уширения линии воды. Оказалось, что при малых pH вклад реакций (26) и (27) в общую скорость невелик и что k_4 при любых соотношениях концентраций реагирующих веществ примерно в 1,5 раза больше, чем k_3 . В более поздней работе⁹⁹ величины констант скорости были уточнены с учетом изменений вязкости. Полученные значения приведены в табл. 2.

Аналогичным образом были исследованы ионы аммония^{102–104}, диметил- и trimетиламмония^{42, 105–107}, триэтиламмония¹⁰⁸, $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ¹⁰⁹ и их обмен объяснен теми же схемами (26) — (29). Сводка полученных констант скорости приведена в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что величины k_1 , как и следовало ожидать, меняются симметрично с кислотностью ионов аммония. Константы скорости обратных реакций k_{-1} имеют значения, характерные для процессов, лимитированных диффузией, и эти превращения, по-видимому, идут почти при каждом столкновении.

Величины k_1 оказались чувствительными к присутствию нейтральных солей и к величине pH . Они уменьшаются при добавлении солей и сильных кислот^{103–105, 110}. Исследование влияния кислотности среды позволило детализировать схему реакции (26). Новая схема¹¹⁰ включает две

ТАБЛИЦА 2

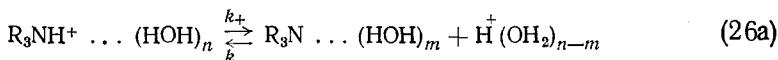
Константы скорости протонного обмена солей аммония в воде при 22°*

R_3NH^+	k_1	$k_{-1} \cdot 10^{-10}$	$k_2 \cdot 10^{-11}$	$k_3 \cdot 10^{-8}$	$k_4 \cdot 10^{-8}$	$K_A \cdot 10^{10}$
NH_4^+	25	4,4	10	11,7	0,9	5,68
$CH_3NH_3^+$	—	—	1	4,0	5,3	0,242
$(CH_3)_2NH_2^+$	—	—	1	0,5	9,0	0,168
$(CH_3)_3NH^+$	4,7	3,0	1	0,3	3,4	1,57
$(C_2H_5)_3NH^+ **$	0,31	2,0	0,17	—	1,8	0,155
$CH_3NH_2CH_2COOH$	1,10	3,2	—	—	—	30

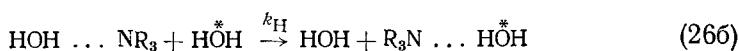
* k_1 (сек⁻¹); k_{-1} , k_2 — k_4 (л. моль⁻¹ сек⁻¹);

** Температура 25—30°.

стадии: обратимую ионизацию, при которой молекула амина еще не теряет связи с ушедшим протоном:



и обмен молекулами воды между гидратной оболочкой амина и массой растворителя:



Один только процесс (26a) не приводит к обмену протонов, связанных с азотом, пока не произойдет реакция (26b). В сильноислой среде первая реакция играет роль предравновесия и скорость обмена определяется стадией (26b). Кинетическое уравнение суммарного процесса имеет вид¹⁰⁴:

$$R = k_+ [R_3NH^+] \frac{k_H}{k_H + k_- [H^+]}$$

При достаточно высокой кислотности $k_H \ll k_- \cdot [H^+]$ и

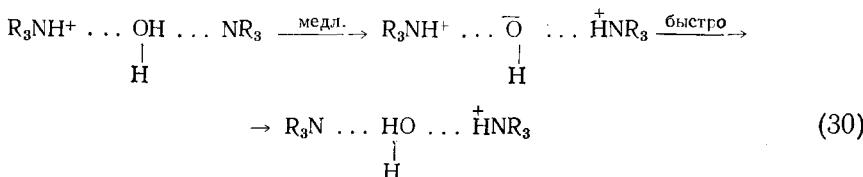
$$R = \frac{k_+ \cdot k_H [R_3NH^+]}{k_- [H^+]} = \frac{K_A \cdot k_H [R_3NH^+]}{[H^+]} \quad (26b)$$

т. е. в определенных условиях скорость обмена обратно пропорциональна концентрации водородных ионов. Подчинение кинетики обмена приведенным уравнениям означает, что и в очень кислых средах амин остается гидратированным. Если учесть гидратацию протона, то станет ясно, что в реакции (26a) участвует не менее двух молекул воды¹¹⁰.

Величины k_H , которые можно найти по уравнению (26b), представляют большой интерес, так как это константы скорости разрыва водородных связей между аминами и водой. В табл. 3 они приведены вместе с обратными величинами — τ_H , определяющими среднее время жизни водородных связей.

Данные табл. 3 позволяют предположить, что τ_H определяется не одной только основностью амина, но и пространственными факторами, от которых зависит легкость сближения амина с водой, а также другими особенностями структуры аминов.

Величина k_3 (см. табл. 2), в противоположность значениям K_A , монотонно убывает от ионов аммония к ионам триметиламмония, что, как полагают⁴², вызвано главным образом пространственными препятствиями. В том же ряду монотонно растет отношение k_4/k_3 . Значения k_4 коррелируются с K_A : скорость реакции (29) растет с понижением кислотности ионов аммония. Эта закономерность нарушается лишь для ионов триэтиламмония, вероятно, из-за пространственных препятствий. Механизм реакции (29) подробно рассмотрен в работе⁹⁹. Из табл. 2 видно, что процессы (26) идут настолько медленно, что перенос протонов от ионов аммония к воде не может обеспечить течение быстрых реакций (29). Поэтому было предположено, что скорость лимитируется переносом протонов от воды гидратной оболочки ионов алкиламмония к молекулам аминов в комплексах, образованных водородными связями:

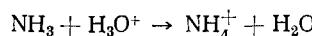


Электростатическое поле катиона способствует медленной стадии реакции (30), так как повышает кислотность воды на несколько порядков. Поле почти одинаково для различных ионов аммония. Поэтому при не слишком объемистых радикалах, скорость реакции определяется основностью амина, что и объясняет опытные данные.

В работе Мейбура²⁶ схема (30) была уточнена. Он исследовал кинетику протонного обмена в системе хлористый триметиламмоний — триметиламин — вода, обогащенная ^{17}O в зависимости от концентрации последней и показал, что в реакцию (30) вовлекается только одна молекула воды. Молекулы воды, возможно, участвуют и в реакциях типа (27).

Температурная зависимость скорости обмена солей аммония с водой исследовалась в нескольких работах^{100, 105, 106, 110}. В первой из них на примере ионов NH_4^+ и $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ было найдено, что энергия активации реакций (28) и (29) близка к нулю. Этот результат кажется сомнительным, так как для реакции между ионами H_3O^+ и OH^- , лимитированной диффузией, энергия активации составляет 2—3 ккал/моль^{51–52}.

В более поздней работе¹⁰⁵ для обмена $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ по схеме (29) было получено правдоподобное значение $E=3,3$ ккал/моль⁻¹. Для реакции (26) с ионами NH_4^+ E оказалась равной 12,2 ккал/моль. Поскольку изменение энタルпии составляет 12,4 ккал/моль, следует считать, что энергия активации обратного процесса:



близка к нулю, что соответствует его очень большой скорости (см. выше).

В нескольких работах был исследован протонный обмен аминокислот и полипептидов с водой в кислой среде. Механизм обменных процессов

ТАБЛИЦА 3
Константы скорости разрыва (k_H) и средние времена жизни (τ_H) водородных связей $R_3N \dots \text{HOH}$ при 25°

R_3N	$k_H \cdot 10^{-10},$ сек ⁻¹	$\tau_H \cdot 10^{11},$ сек.	$K_A \cdot 10^{10}$
NH_3	50	0,2	5,68
CH_3NH_2	8	1,25	0,242
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	1,1	9	1,57
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,38	26,3	0,155
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$	0,8	12,5	30

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости обмена солей аммония в метаноле при 24°

Ионы аммония	k_1 сек $^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^{-10}$ л·моль $^{-1}$ сек $^{-1}$	$k_4 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ сек $^{-1}$	$K_A^* \cdot 10^{10}$
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$	$2,9 \cdot 10^3$	1,04	0,81	2800
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	0,6	0,5	3,25	1,2
2-Пиколин·Н $^+$	$9,1 \cdot 10^3$	1,2	2,89	7580
4-Пиколин·Н $^+$	$10,6 \cdot 10^3$	1,2	3,44	8830
2,4-Лутидин·Н $^+$	$1,32 \cdot 10^3$	0,97	2,97	1360
2,6-Лутидин·Н $^+$	$1,15 \cdot 10^3$	0,75	0,85	1530

* K_A измерена в метаноле при 25°.

глицина¹¹¹, сарказина¹⁰⁹, глицилглицина¹¹², триглицина¹¹³ и солей аммония оказался аналогичным.

В противоположность этому, в случае солей ацетамидина¹¹⁴ существенное значение имеет лишь реакция типа (27). Это было объяснено тем, что благодаря низкой константе кислотной диссоциации иона $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$ концентрация амидина настолько мала, что реакции типа (28) и (29) практически не идут.

Интересные результаты были получены при сопоставлении протонного обмена аммониевых солей в воде и других растворителях¹¹⁵. Удалось проследить за изменением кинетики и механизма обмена в зависимости

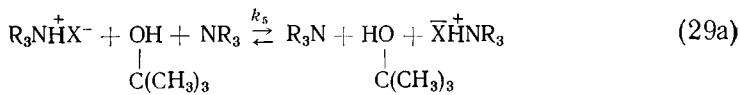
ТАБЛИЦА 5

Константы скорости протонного обмена солей аммония с трет-бутиловым спиртом при 35°

от свойств растворителей и строения солей. Эти данные имеют общее значение для понимания влияния растворителя на механизм протолитических превращений.

В метаноле^{116–119}, обладающем как и вода высокой диэлектрической постоянной ($D=33,7$ при 20°), механизм обмена описывается схемами, аналогичными (26–29), и скорость отдельных процессов изменяется лишь незначительно по сравнению с водой, как это видно из сопоставления данных табл. 2 и 4.

В противоположность этому, в трет-бутиловом спирте, имеющем значительно более низкую диэлектрическую постоянную ($D=12,5$ при 25°) механизм обмена меняется и резко снижается его скорость^{120–122}. Причина изменений состоит в том, что аммониевые соли в этом растворителе существуют в форме ионных пар¹²³, а не свободных (сольватированных) ионов. В этих условиях основную роль в обмене играют процессы типа (29), но разыгрывающиеся не со свободными ионами, а с ионными парами:

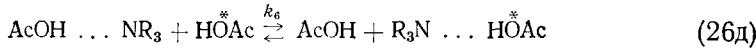


В табл. 5 приведены экспериментальные данные и отношения констант скорости реакций (29) и (29a).

Из табл. 5 видно, что соли метиламмония резко отличаются от солей триметиламмония. Отношение k_4/k_5 для первых близко к 25 и мало зави-

сит от природы аниона X^- , а для вторых — меняется от нескольких тысяч до сотен и существенно зависит от характера X^- . Различие вызвано, вероятно, тем, что единственный водород у азота в молекулах $(CH_3)_3N^+HX^-$ связан с анионом сильной водородной связью, снижающей скорость обмена по схеме (29а) и тем в большей степени, чем прочнее эта связь. В $CH_3NH_3^+X^-$ с анионом связан лишь один атом водорода, а два других образуют водородные связи с растворителем и обмениваются значительно быстрее со скоростью, мало зависящей от природы аниона.

В растворе безводной уксусной кислоты ($D=6,2$ при 25°) соли аммония также образуют ионные пары, а не свободные ионы. Обменные реакции идут, по-видимому, в две стадии типа (26а) и (26б):



из которых (26г) отличается от (26а) тем, что перенос протонов происходит внутри ионной пары. Аналогия с процессом диссоциации и обмена в воде подтверждается параллелизмом между изменениями энталпии и энтропии кислотной диссоциации ионов аммония в воде и теми же параметрами активации протонного обмена солей аммония с уксусной кислотой. Экспериментальные данные¹²⁴⁻¹²⁶ приведены в табл. 6.

Эти данные показывают, что величины k_6 для уксусокислых солей зависят от констант кислотной диссоциации ионов аммония в воде — K_A . Они почти пропорциональны K_A в соответствии с приведенным механизмом обмена, включающим ступень ионизации. Из его двух стадий лимитирующей, по-видимому, является (26д)^{124, 125}. Из табл. 6 видно, что скорость обмена сильно зависит от природы аниона.

В соответствии со схемой (26г) — (26д) для солей с одним и тем же катионом скорость оказалась пропорциональной основности аниона в уксусной кислоте.

Аналогичные результаты получены при исследовании протонного обмена солей N,N-диалкиламилина в уксусной кислоте¹²⁷.

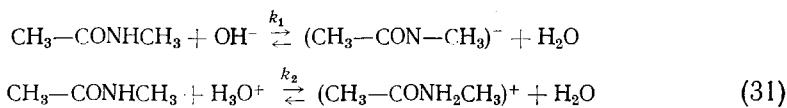
В некоторых случаях растворитель меняет скорость обмена при неизменном механизме и обменивающихся компонентах. Так, реакция $NH_4^+ + H_2O + NH_3$ в воде на два порядка быстрее, чем в жидким амиаке, по-видимому, благодаря его низкой диэлектрической постоянной⁹⁸.

В нескольких работах исследовались кинетика и механизм протолитических реакций с участием гидразидов¹²⁸ и амидов^{43, 129} карбоновых кислот. Было, например, установлено, что в водном растворе N-метил-ацетамида при $pH=5$ спектр ПМР состоит из синглета C-метильных протонов, дублета N-метильных протонов, синглета воды и широкой линии амидного водорода. По форме дублета было найдено, что полупериод об-

ТАБЛИЦА 6
Константы скорости протонного обмена
солей аммония с уксусной кислотой при 25°

R_3NH^+	X^-	$k_6 \text{ сек}^{-1}$	$K_A \cdot 10^{10}$
NH_4^+	CH_3COO^-	6080	5,69
$CH_3NH_3^+$	CH_3COO^-	230	0,238
$(CH_3)_3NH^+$	CH_3COO^-	945	1,58
$(HOCH_2)_3CNH_3^+$	CH_3COO^-	41000	84,0
NH_4^+	$C_6H_2(NO_2)_3O^-$	30	
NH_4^+	CCl_3COO^-	2	
NH_4^+	Cl^-		слишком ма- ла для изме- рения мето- дом ЯМР
$CH_3NH_3^+$	Cl^-		
$(CH_3)_3NH^+$	Cl^-		

мена больше 1 сек. При увеличении или уменьшении pH N-метильный дублет переходит в одиночную линию, а синглет воды уширяется, что свидетельствует о катализе обмена как кислотой, так и щелочью. Предложены следующие механизмы реакции:



$k_1 = 5,2 \cdot 10^6 \text{ л. моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 21° , $k_2 = 3,8 \cdot 10^2 \text{ л. моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 23° .

Энергия активации обмена, катализируемого кислотой, лежит в пределах 14—16 ккал/моль^{130, 131}.

В сильно кислом растворе дублетная структура сигнала N-метильных протонов сохраняется в присутствии диоксана, замедляющего обмен. Это наблюдение показывает, что протонирование в основном осуществляется по кислороду, так как в случае протонирования по азоту сигнал N-метильных протонов стал бы триплетом. Конкуренция реакции (31) с протонированием по кислороду объясняет относительно низкое значение k_2 .

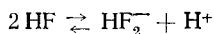
Протонирование амидов по кислороду было подтверждено в ряде работ^{132—134}. В первой из них изучали реакцию формамида, ацетамида и их N,N-диметилпроизводных с фторсульфоновой кислотой и нашли, что при низких температурах в спектре появляется новая линия, принадлежащая группе $=\text{COH}$.

Тиоамиды и сульфамиды также протонируются по сере или кислороду. Тиомочевина и N-метилтиомочевина во фторсульфоновой кислоте дают дипротонированные формы¹³⁵. Получены данные о протонировании сульфамата натрия¹³⁶.

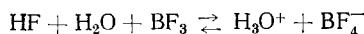
Следует отметить, что метод ЯМР — единственный надежный метод изучения направления протонирования амидов кислот и их аналогов.

IV. ОБМЕН ВО ФТОРИСТОМ ВОДОРОДЕ

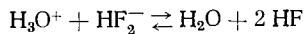
В жидком фтористом водороде содержатся ионы HF_2^- и H^+ , которые образуются по схеме:



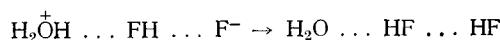
Концентрация протонов увеличивается в присутствии BF_3 , а когда в системе имеется вода, то появляются ионы H_3O^+ :



В этом случае спектр ПМР состоит из одного пика при комнатной температуре и из двух пиков, принадлежащих HF и H_3O^+ , при температуре ниже -50° . Слияние пиков при нагревании было объяснено¹³⁷ следующей реакцией протонного обмена:



Ее константа скорости оказалась близкой к $10^{11} \text{ л. моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, а температурный коэффициент — небольшим. Ввиду близости приведенной величины к лимитирующему диффузией константе скорости реакции ионов водорода и гидроксила в воде было предположено, что имеется аналогия и в механизме обмена, который идет по схеме:

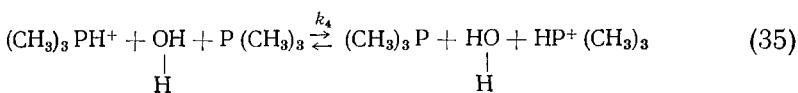
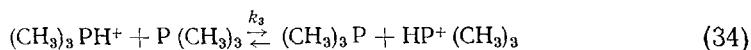
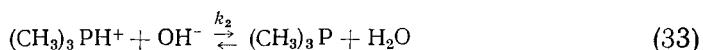


Возможно, что в этой реакции участвует не одна, а несколько молекул фтористого водорода.

V. ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ГРУППАХ РН и SH

Мы не раз подчеркивали влияние кислотности участников протолитических реакций и прочности образуемых ими водородных связей на скорость переноса протонов. До сих пор, однако, не удавалось раздельно оценить роль каждого из этих факторов, так как в рядах соединений одного и того же типа они меняются параллельно. Такую оценку можно сделать, если сопоставить скорость протонного обмена в рядах аналогичных азот- и фосфорсодержащих соединений, окси- и меркаптосоединений, так как замена азота фосфором и кислорода серой повышает кислотность, но понижает прочность водородных связей. Поэтому исследование обмена в группах РН и SH представляет особенный интерес. Имеющиеся данные довольно бедны, но все-таки позволяют сделать определенные выводы.

В работе ¹³⁸ был подробно исследован перенос протонов от связей РН в водных растворах ионов триметилфосфония. В кислой среде ($\text{pH} < 6$) скорость обмена невелика и спектр ПМР состоит из септета от водорода РН, двойного дублета метильных водородов, возникающего в результате спин-спинового взаимодействия с протоном РН и с ³¹P, и одиночной линии воды. При увеличении pH скорость реакции растет и септет слидается в очень широкий синглет, сигнал метильных протонов переходит в уширенный дублет и слабо уширяется линия воды. Анализ формы метильного сигнала позволил найти суммарную скорость обмена ионов триметилфосфония, а по ширине сигнала воды удалось определить скорость процессов с участием воды. Были предложены механизмы реакций, аналогичные принятым для солей аммония:



но величины k_3 и k_4 раздельно определены не были.

В табл. 7 сопоставлены соответствующие константы скорости обмена ионов триметиламмония и триметилфосфония в воде.

Эти данные не удается объяснить на основании кислотно-основных свойств обменивающихся ионов. Так, большее значение k_1 для $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$ согласуется с большей его кислотностью, но остается непонятным, почему k_2 для него на три порядка меньше, чем для $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$,

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости обмена ионов $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ и $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$
в воде при 22°

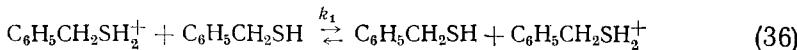
$(\text{CH}_3)_3\text{XH}$	$k_1, \text{сек}^{-1}$	$k_2, \lambda \cdot \text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$	$(k_3+k_4), \lambda \cdot \text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$	pK_A
$(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$	7,9	$4,6 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^2$	8,8
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	4,7	$< 10^{11}$	$3,4 \cdot 10^8$	9,8

хотя ионы триметилфосфония и в реакции (33) играют протонодонорную роль. Соотношение констант (k_3+k_4) авторы рассматриваемой работы объяснили тем, что в реакции (35), как и в процессе (29), скорость лимитируется переносом протонов воды к фосфину. Остается, однако, непонятным, почему различие в основности амина и фосфина всего лишь на один порядок вызывает огромное различие в величине (k_3+k_4) (на 6 порядков).

Данные табл. 7 можно, напротив, объяснить, если предположить, что соотношение рассматриваемых скоростей определяется соотношением прочности водородных связей. Эти связи для фосфора значительно слабее, чем для азота и, надо полагать, особенно слабы в тех случаях, когда фосфор служит акцептором протонов. Это и объясняет снижение величины k_2 и еще большее снижение (k_3+k_4) при переходе от аммониевых к фосфониевым ионам. Остается, однако, невыясненным, почему k_1 при этом немного повышается.

Сопоставление, аналогичное приведенному выше, не удается сделать для ионов диметилфенилфосфония в метаноле¹¹⁸, так как их азотсодержащий аналог не изучен. Можно только утверждать, что реакции типа (34) и (35) идут для них на много порядков медленней, чем для аммониевых солей, что согласуется с резким ослаблениемprotoноакцепторной функции фосфора в водородных связях.

Обмен в связях SH изучен несколько шире. Исследование бензилмеркаптана показало¹³⁹, что скорость реакции пропорциональна концентрации щелочного или кислотного катализатора. На этом основании предложены следующие схемы обмена:

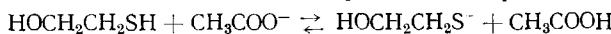


$$k_1 = 1,35 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1} \text{ и } k_2 = 6 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

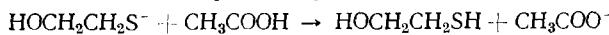
Некатализированный процесс идет настолько медленно, что его скорость нельзя определить методом ЯМР.

Изучена скорость обмена протонов в группе SH 2-меркаптоэтанола¹⁴⁰. Спектр ПМР раствора этого вещества в CCl_4 состоит из триплета тиольного водорода, квадруплета $\text{S}-\text{CH}_2$, триплета $\text{O}-\text{CH}_2$ и синглета OH . Спектр сохраняет свой вид в подкисленной водной среде, но в нейтральном или подщелочном ацетатом натрия растворе триплет SH и синглет OH сливаются в общий сигнал. Анализ этих изменений в зависимости от концентраций катализатора, с учетом констант кислотно-основного равновесия в системе, позволил найти (при 27°) константы скорости некатализированного обмена ($k_0=32 \text{ сек}^{-1}$) и реакции, катализированной ацетат-ионами ($k=2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$).

В работе была найдена константа равновесия реакции:



и рассчитана константа скорости процесса:



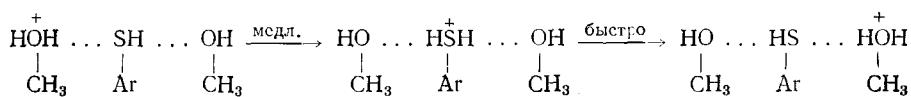
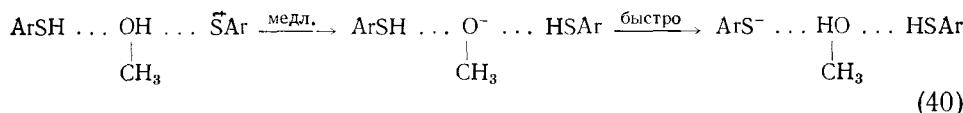
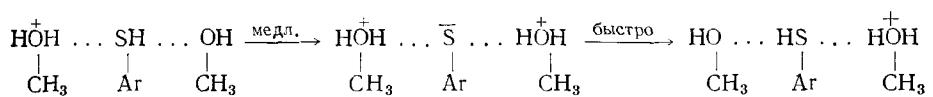
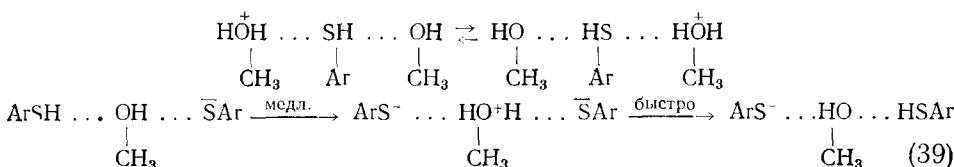
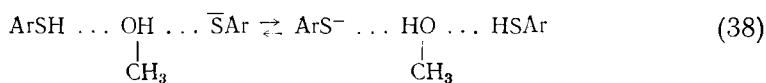
оказавшаяся равной $10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Отсутствие кислотного катализа обмена протонов SH 2-меркаптоэтанола было объяснено малой основностью тиольной группы.

Приведенные данные интересно сопоставить с результатами для спиртов, например, сравнить k_1 и k_2 из уравнений (36) и (37) с k_4 и k_2 из уравнений (9) и (7) (см. табл. 1). Сравнение показывает, что скорость обме-

на в группах SH на несколько порядков меньше, чем в OH. Мы объясняем это различие слабостью водородных связей SH...S по сравнению с OH...O.

Такая трактовка получила подтверждение в наших работах^{141, 142} по протонному обмену тиофенолов.

Изучался обмен серии замещенных тиофенолов с метанолом при катализе HCl или метилатом натрия. Скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации тиофенола, спирта и катализатора. Она увеличивалась (а энергия активации падала) симбатно с кислотностью — при введении в ядро тиофенола электроно-акцепторных заместителей. Для пара- и мета-замещенных соединений наблюдалась линейная зависимость энергии активации и логарифма констант скорости обмена в щелочной и кислой среде (E_B , E_A , $\lg k_B$ и $\lg k_A$) от σ -констант Гамметта, причем, величины ρ в корреляционных уравнениях для обеих сред оказались практически одинаковыми. Эти данные позволили обосновать механизм обмена. Рассматривались три наиболее вероятные схемы, в которых участники реакции сведены водородными связями в единый реакционный комплекс:



Данные об ускорении обмена с увеличением кислотности тиофенолов противоречат схемам (40), требующим обратной зависимости, но согласуются со схемами (39). Выбор между последними и механизмом (38) был сделан на том основании, что только реакции (39) объясняют найденное равенство величин ρ в корреляционных уравнениях, так как лишь по механизму (39) медленная стадия обмена как в щелочной, так и в кислой среде одна и та же — перенос протона по водородной связи в димерах SH...OH. Отсюда следовало, что должна быть количественная зависимость между кинетическими параметрами обмена и термодинамическими характеристиками водородной связи. Такая зависимость действительно существует.

Методом ЯМР мы изучили¹⁴³ термодинамику водородной связи между ацетоном и той же серией тиофенолов, для которой исследовался обмен, и нашли линейную связь между E_B , E_A и изменением энталпии

ТАБЛИЦА 8

Кинетические параметры протонного обмена тиофенолов с метанолом и термодинамические параметры водородной связи тиофенолов с ацетоном

ArSH	Протонный обмен				Водородная связь		
	$k_B, 27^\circ$ л·моль ⁻¹ /сек	$k_A, 27^\circ$ л·моль ⁻¹ /сек	$E_B,$ ккал/моль	$E_A,$ ккал/моль	$K 27^\circ$ мольн. долей ⁻¹	$-\Delta H$ ккал/моль	$-\Delta S,$ э. ед.
<i>p</i> -Метоксилифенол	$4,2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^2$	9,0	12,5	2,3	2,6	7,1
<i>p</i> -Гиоксиленол	$3,3 \cdot 10^3$	—	8,3	—	2,1	2,9	8,2
2-Тетралилтиол	$5,5 \cdot 10^3$	—	8,5	—	2,6	2,8	7,8
<i>p</i> -Тиокрезол	$5,8 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^2$	8,2	12,0	2,6	2,9	7,8
Тиофенол	$14,0 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^2$	7,5	11,0	2,9	3,2	8,6
<i>p</i> -Хлортифенол	$28,3 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^2$	6,3	10,0	3,3	3,8	10,0
3,4-Дихлортифенол	$112,0 \cdot 10^3$	$33,3 \cdot 10^2$	5,5	8,5	4,5	4,1	10,4

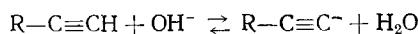
при образовании водородной связи ΔH , а также между k_B , k_A и константами ассоциации K . Существенно, что эта зависимость не нарушается и для орто-замещенных тиофенолов. Сводка кинетических и термодинамических данных, полученных в рассматриваемых работах, приведена в табл. 8.

Вся совокупность полученных результатов показывает, что особенности водородной связи, образуемой серой, играют определяющую роль в кинетике и механизме протонного обмена тиофенолов. Слабостью этих связей объясняются, в частности, относительно высокие энергии активации и низкие скорости обмена (значительно меньше, чем в системе фенолы — метанол⁷⁵). По-видимому, особенно ослаблена протоноакцепторная функция серы. Это предположение объясняет то обстоятельство, что обмен тиофенолов в кислой среде не идет по схеме (40), в которой сера служит акцептором протонов, в отличие от обмена фенолов, совершающегося по реакции (20), аналогичной (40). Напомним, что и в случае водородных связей, образуемых фосфором, особенно ослаблена, по-видимому, протоноакцепторная функция фосфора по сравнению с азотом.

VI. ОБМЕН В ГРУППАХ О—Н

Быстрый обмен протонов в связях С—Н углеводородов и их производных имеет место лишь при катализе основанием и в тех случаях, когда кислотность водорода особенно повышена. Как и другие рассматриваемые здесь процессы обмена, эти реакции идут, по-видимому, в комплексах, образованных водородными связями. Для углерода водородные связи мало характерны, что и объясняет редкость быстрого обмена в группах С—Н.

Несколько работ были выполнены с замещенными ацетиленами $R-C\equiv CH$ ^{144, 145}. Оказалось, что при $R=C_6H_5$, CH_2CH_2OH , CH_2OCH_3 , $C(CH_2)_2OCH_3$, $C(CH_3)_2OH$ и $CH(OCH_2C_6H_5)_2$ скорость обмена с водным трет.-бутиловым спиртом при катализе щелочью пропорциональна концентрации субстрата и катализатора, и что логарифм константы скорости линейно зависит от σ^* . Механизм изображен схемой:



Изучен также обмен в соединениях с $R=SC(CH_3)_3$, OCH_3 , $C(CH_3)_3$, $SCH=CH_2$ и $OCH=CH_2$ при катализе $(CH_3)_4NOH$ ¹⁴⁶. Скорость оказалась наибольшей для серусодержащих веществ, наименьшей — для трет.-бутилацетилена и тем ниже, чем выше диэлектрическая постоянная рас-

творителя. Эти данные объясняны тем, что лишь в соединениях, содержащих серу, имеет место сопряжение типа:

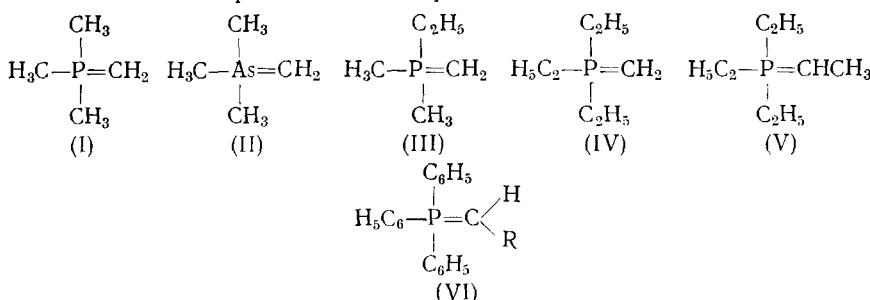


стабилизирующее анион, снижающее энергию переходного состояния реакции $R-C\equiv C^{-\delta} \dots H \dots OH^{-\delta}$ и повышающее скорость обмена. Переходное состояние менее сольватировано, чем ионы OH^- , что и объясняет уменьшение скорости обмена с ростом диэлектрической постоянной растворителя.

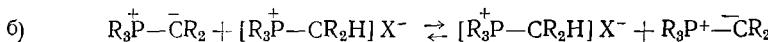
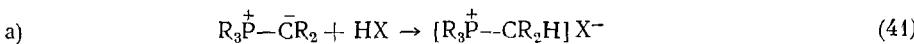
В некоторых системах наблюдался быстрый обмен водорода С—Н с карбанионами. Так, в работе¹⁴⁷ установлено, что константы скорости реакции между диметилсульфоксидом и Na^+ или $Li^+CH_3SOCH_2^-$ (определенные по изменению формы ^{13}C -сателлитов сигнала CH_3 -группы) равны при 37° , соответственно, 12 и $7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$.

В другой работе¹⁴⁸ методом двойного резонанса показано, что скорость обмена между флуореном и 9-флуорениллитием в растворе диметилсульфоксида при 38° характеризуется величиной $k=0,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Последние результаты не согласуются со значительно большей скоростью обмена в аналогичной системе из 9-метилфлуорена и аниона 4,5-метиленфенантрила¹⁴⁹, найденной в очень разбавленном растворе диметилсульфоксида методом остановки струи. Различие, вероятно, вызвано самоассоциацией металлоорганического соединения в концентрированном растворе.

Быстрый протонный обмен был недавно обнаружен в фосфоранах и их аналогах. Так, при комнатной температуре в спектрах ПМР чистого или растворенного в бензоле соединения (I) наблюдаются дублеты метильных и метиленовых протонов (расщепление вызвано взаимодействием с ядрами ^{31}P), но вызванный нагреванием быстрый обмен обезличивает атомы водорода, что приводит к уширению сигналов, смазыванию дублетной структуры и к слиянию в синглет при температуре выше 100° . В присутствии протонодонорных соединений, например следов спирта, синглет наблюдался уже при комнатной температуре^{150, 151}. Аналогичное поведение отмечено для соединений (II)¹⁵², (III) — (V)¹⁵³. В последних обезличиваются лишь α -атомы водорода. Температурная зависимость формы сигнала группы $\equiv P=CHR$ наблюдалась и для соединений общей формулы (VI) с $R=H, CN, CO(CH_2)_2C_6H_5, COCH_3, COOCCH_3, CHO$ ¹⁵⁴. Она также была объяснена быстрым обменом протонов.

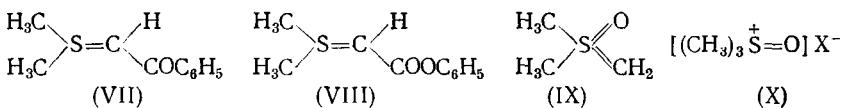


Механизм рассматриваемых процессов изучался в работах^{154—156}, авторы которых пришли к выводу, что обмен происходит между фосфоранами и присутствующими в растворе каталитическими количествами фосфониевых солей, получающихся при взаимодействии фосфоранов с протонодонорными молекулами:



Эта схема объясняет упомянутый выше катализ обмена протонодонорными соединениями. Ее подтверждает подавление реакции основаниями, разрушающими фосфониевые соли.

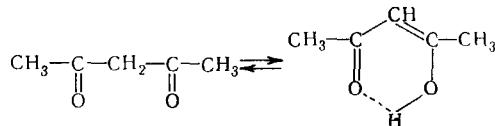
Быстрый обмен по схеме (41) объясняет, по-видимому, уширение сигнала метинового водорода в спектре ПМР сульфоранов (VII) и (VIII)¹⁵⁶.



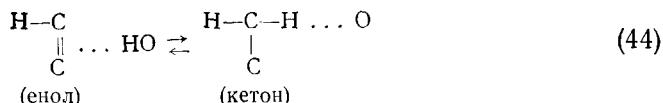
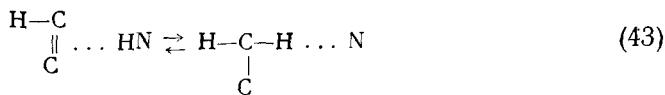
Недавно быстрый обмен был найден в диметилоксисульфонийметилиде (IX)¹⁵⁷. Он приводит к обезличиванию всех атомов водорода этого вещества в растворах даже при -30° . Обмен, вероятно, катализируется какими-то примесями. Не исключено, что он идет по схеме аналогичной (41) и катализируется соединениями типа (X). Косвенным подтверждением этого предположения служат данные¹⁵⁸ о быстром протонном обмене соединений типа (X) в водных щелочных растворах.

Заметим, что реакции типа (41б) представляют собой кислотно-основное взаимодействие. Их скорость велика потому, что илидная структура фосфоранов и их аналогов приводит к высокой основности метиленового углерода, а положительный заряд на фосфоре, мышьяке или сере повышает кислотность водорода у соседнего атома углерода.

Интересный случай протонного обмена в группах CH , связанный с гаутомерией ацетилацетона, изучен в работах^{159, 160}. В спектре ПМР чистого ацетилацетона наблюдаются отдельные сигналы, отвечающие енольной и кето-форме; но в присутствии диэтиламина равновесие



смещается в сторону образования енола, и в спектре появляется общий сигнал для протонов OH , NH и $=\text{CH}-$. Для объяснения вовлечения в обмен водорода метиновой группы енола были предложены схемы с промежуточным участием кетонного таутомера (обозначены лишь атомы или группы, между которыми перемещаются протоны):



Заметим, что реакция (44) — есть обычное кето-енольное превращение.

Специальные опыты показали, что обмен в $=\text{CH}-$ идет значительно медленнее, чем в OH и NH . Это находится в соответствии с тем, что водородные мостики с участием электронов π -связей обычно слабее, чем с участием неподеленных электронных пар.

VIII. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

В этом разделе мы обобщим данные о роли в механизме протонного обмена водородных связей и о форме реакционных комплексов, в которых происходит обмен, а также рассмотрим некоторые соображения о кислотности соединений со связями SH и PH, возникшие у нас при сопоставлении данных о скорости и механизме протонного обмена.

Вся совокупность сведений, приведенных в обзоре и, по-видимому, все другие литературные данные согласуются с предположением о том, что в быстрых реакциях обмена протоны всегда перемещаются по водородным связям и тем легче, чем эти связи прочнее. Так, эта гипотеза уже давно позволила Бродскому¹⁶¹ обобщить огромный опытный материал, касающийся изотопного обмена водорода, дать пыне общепринятую его классификацию и объяснить, почему в быстрый протонный обмен вступает водород, связанный с атомами, несущими свободные электронные пары. На ее основе Миклухин^{162, 163} предсказал зависимость скорости изотопного обмена водорода (и протонного обмена) от прочности водородных связей в реакционных комплексах. Эти прогнозы были впоследствии подтверждены на опыте (см. например, раздел V). Рассматриваемая гипотеза объясняет обычно наблюдалемую симбатность между скоростью обмена и кислотностью обменивающегося водорода тем, что кислотность и прочность водородных связей параллельно меняются в рядах однотипных соединений. Она объясняет, также, неоднократно отмечавшуюся выше, большую скорость обмена между ионами противоположного знака, чем между ионом и молекулой или нейтральными молекулами, так как водородные связи между ионами различного знака прочнее, чем между ионом и молекулой или нейтральными молекулами. Ею можно объяснить и быстрый обмен в связях C—H (см. раздел VI). Этот обмен наблюдается лишь в системах, состоящих из соединений с сильно кислым водородом и сильного основания (X), обладающего неподеленными электронными парами или π-электронами. По-видимому, изотопный обмен в таких системах идет по водородным связям типа C—H...X. Напомним, наконец, что в некоторых случаях (см. разделы II и V) была установлена линейная зависимость энергии активации протонного обмена от прочности водородных связей. Таким образом, имеются веские основания для того, чтобы считать, что быстрый протонный обмен всегда совершается в реакционных комплексах, образованных водородными связями.

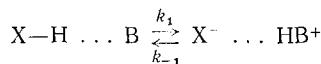
Что же касается формы этих комплексов, то она изучена лишь в редких случаях и, как правило, остается неизвестной. Так, циклическое строение комплексов, предполагаемое во многих работах для процессов некатализированного обмена, обычно никак не аргументируется. Произвольно выбирается и число членов в цикле (4, 6, 8 и более), так как в большинстве случаев неизвестно количество молекул, участвующих в медленной стадии реакции.

В трактовке механизма реакций различных типов циклическим комплексам иногда отдают предпочтение перед открытыми потому, что циклические комплексы могут обеспечивать большую скорость превращений (см., например,¹⁵). Заметим, однако, что для того, чтобы в интересующих нас процессах быстрого протонного обмена могли возникать циклические комплексы, образованные водородными связями, необходимо, чтобы каждая из молекул, входящих в комплекс, была способна одновременно выполнять функции как донора, так и акцептора водорода. Это условие, как правило, не выполняется при катализированном обмене, так как катализирующая кислота блокирует свободные электронные пары и часто приводит к потере молекулой акцепторной способности, а основание

обычно приводит к образованию из молекул ионов, лишенных подвижного водорода. Таким образом, многие из очень быстрых реакций катализированного протонного обмена несомненно идут в открытых комплексах. Мы полагаем, что не исключено течениe в открытых комплексах и многих реакций некатализированного обмена.

В разделе V уже говорилось о том, что низкие скорости и относительно высокие энергии активации протонного обмена в группах РН и SH по сравнению с NH и OH объясняются слабостью водородных связей, образуемых фосфором и серой. Обобщая эти факты, можно, вслед за Миклухиным¹⁶³, полагать, что обмен в группах AsH, SbH, SeH, TeH должен быть еще медленнее, а энергии активации выше.

Мы отмечали также (см. раздел V), что свойства водородных связей, образуемых серой и фосфором, определяют механизм обмена меркапто-соединений и фосфониевых солей и что протоноакцепторная функция серы и фосфора, по-видимому, ослабляется в большей степени (по сравнению с кислородом и азотом), чем протонодонорная. Мы полагаем, что эти особенности водородной связи обусловливают также кислотные свойства меркапто-соединений и фосфониевых солей. Ослабление водородных связей серы и фосфора по сравнению с кислородом и азотом приводит к тому, что в кислотно-основном равновесии типа



обычно замедляются как прямая, так и обратная реакции. Обратная реакция замедляется в большей степени, чем прямая. Это происходит потому, что, как говорилось выше, особенно ослабляется протоноакцепторная функция серы и фосфора. В итоге константы кислотной диссоциации $K = k_1/k_{-1}$ оказываются выше, чем для соответствующих кислород- и азотсодержащих веществ.

Эта трактовка, вероятно, имеет общее значение. Она объясняет, например, большую кислотность фосфинов, чем аминов и увеличение кислотности в рядах:



Очевидно, что такой подход к проблеме кислотности пригоден лишь в тех случаях, когда водород в связях X—H имеет парциальный положительный заряд, достаточный для образования водородной связи X—H...B.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Eigen, L. de Maeyer, Rates and Mechanisms of Reactions, Friess Lewis and Weisberger ed., N. Y., 1963.
2. G. H. Czerlinski, Chemical Relaxation: An Introduction to Theory and Application of Stepwise Perturbation, Marcel Dekker, N. Y., 1966.
3. L. de Maeyer, K. Kustian, Ann. Rev. Phys. Chem., **14**, 6 (1963).
4. S. Meiboom, Там же, **14**, 335 (1963).
5. A. Loewenstein, T. M. Connors, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **67**, 280 (1963).
6. G. G. Hoffmes, Ann. Rev. Phys. Chem., **15**, 13 (1964).
7. H. Strehlow, Там же, **16**, 167 (1965).
8. R. A. Dwek, R. E. Richards, Там же, **18**, 99 (1967).
9. Н. Д. Соколов, ДАН, **60**, 825 (1948).
10. А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 3.
11. А. И. Бродский, ДАН, **93**, 847 (1953).
12. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **24**, 275 (1955).
13. А. И. Бродский, В сб. Водородная связь, «Наука», М., 1964.

14. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, **57**, 205 (1955).
15. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 238, 404.
16. E. Grunwald, Progr. Phys. Org. Chem., **3**, 307 (1965).
17. H. S. Gutowsky, D. W. McColl, C. P. Slichter, J. Chem. Phys., **21**, 219 (1953).
18. H. S. Gutowsky, A. Saika, Там же, **21**, 1688 (1953).
19. H. S. Gutowsky, C. H. Holm, Там же, **25**, 1228 (1956).
20. F. Bloch, Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
21. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **28**, 430 (1958).
22. L. H. Piette, W. A. Anderson, Там же, **30**, 899 (1959).
23. S. Meiboom, Z. Luz, D. Gill, Там же, **27**, 1411 (1957).
24. T. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1006 (1966).
25. M. T. Rogers, I. C. Woodbury, J. Phys. Chem., **66**, 540 (1962).
26. S. Meiboom, J. Chem. Phys., **39**, 366 (1963).
27. А. И. Бродский, Б. А. Геллер, В. И. Ошкадеров, ТЭХ, **4**, 322 (1968).
28. М. Альбар, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2063 (1958).
29. I. T. Arnold, Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
30. H. M. McConnell, S. B. Berger, J. Chem. Phys., **27**, 230 (1957).
31. A. Ratterson, P. Ettinger, Ztschr. Elektrochem., **64**, 98 (1960).
32. T. I. Swift, R. E. Connick, J. Chem. Phys., **37**, 307 (1962).
33. A. Carrington, Mol. Phys., **5**, 425 (1962).
34. I. Solomon, N. Bloembergeren, J. Chem. Phys., **25**, 261 (1956).
35. I. Kaplan, Там же, **28**, 278 (1958).
36. I. Kaplan, Там же, **29**, 462 (1958).
37. S. Alexander, Там же, **37**, 967 (1962).
38. S. Alexander, Там же, **37**, 974 (1962).
39. E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, Там же, **27**, 646 (1957).
40. Tables of Exchanged Broadened NMR Multiplets technical Note N 2. Contract N AF61 (052)—03, Weizmann Institute of Science.
41. E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Chem. Phys., **27**, 630 (1957).
42. A. Loewenstein, S. Meiboom, Там же, **25**, 382 (1956).
43. M. Takeda, E. O. Stejskal, J. Am. Chem. Soc., **82**, 25 (1960).
44. H. M. McConnell, D. D. Thompson, J. Chem. Phys., **31**, 85 (1959).
45. Дж. Попл, Б. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
46. Дж. Эмсли, Дж. Финней, А. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., 1968.
47. S. Meiboom, J. Chem. Phys., **34**, 375 (1961).
48. A. Loewenstein, A. Szoke, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1157 (1962).
49. K. H. Abramson, P. T. Inglefield, E. Krakower, L. W. Reeves, Canad. J. Chem., **44**, 1685 (1966).
50. Z. Luz, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4768 (1964).
51. M. Eigen, L. de Maeyer, Ztschr. Elektrochem., **59**, 986 (1955).
52. M. Eigen, L. de Maeyer, Proc. Roy. Soc. A., **247**, 505 (1958).
53. M. Eigen, L. de Maeyer, The Structure of Electrolytic Solutions, ed. Hamer. Chapman and Hall, 1955, стр. 64.
54. Z. Luz, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4764 (1964).
55. Дж. Пиментел, О. Мак Келлан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
56. I. R. Holmes, D. Kivelson, W. C. Drinkard, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4677 (1962).
57. I. Weinberg, I. R. Zimmerman, J. Chem. Phys., **23**, 748 (1955).
58. P. L. Corio, R. L. Rutledge, I. R. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3163 (1958).
59. Z. Luz, D. Gill, S. Meiboom, J. Chem. Phys., **30**, 1840 (1959).
60. E. Grunwald, C. F. Jumper, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4664 (1962).
61. H. Feldbauer, A. Weller, Ztschr. phys. Chem., **32**, 263 (1962).
62. T. Fukumi, J. Fujiwara, J. Arata, Sh. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 41 (1968).
63. Sh. Fujiwara, J. Fujiwara, M. Nagai, Там же, **39**, 2356 (1966).
64. W. G. Paterson, Canad. J. Chem., **41**, 2472 (1963).
65. W. G. Paterson, Там же, **41**, 714 (1963).
66. W. G. Paterson, H. Spelding, Там же, **41**, 2477 (1963).
67. P. L. Corio, I. R. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3163 (1958).
68. J. Fujiwara, Sh. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 574 (1963).
69. J. Fujiwara, Sh. Fujiwara, Там же, **36**, 1106 (1963).

70. M. Anbar, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2630 (1958).
71. A. И. Бродский, И. Ф. Франчук, В. И. Ошкадеров, ДАН, **177**, 873 (1967).
72. Z. Luz, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4766 (1964).
73. E. Grunwald, M. S. Puar, J. Phys. Chem., **71**, 1842 (1967).
74. E. Grunwald, C. F. Jumper, M. S. Puar, Там же, **71**, 492 (1967).
75. M. S. Puar, E. Grunwald, Tetrahedron, **24**, 2603 (1968).
76. Л. К. Скрунци, Б. А. Геллер, А. И. Бродский, ТЭХ (1970), в печати.
77. H. S. Gutowsky, C. Somers, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3065 (1963).
78. C. M. Huggins, G. C. Pimentell, I. M. Shoolery, J. Phys. Chem., **60**, 1311 (1956).
79. В. Ф. Быстров, К. М. Дюмаев, ДАН, **148**, 1077 (1963).
80. В. Ф. Быстров, В. М. Лезина, Опт. и спектроск., **16**, 1004 (1964).
81. В. Ф. Быстров, В. В. Ершов, В. М. Лезина, Там же, **17**, 538 (1964).
82. В. С. Кун, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, В сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова думка», Киев, 1969.
83. В. С. Кун, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, ДАН, **180**, 1109 (1968).
84. E. Krakower, L. W. Reeves, Trans. Faraday Soc., **59**, 2528 (1963).
85. S. Forseen, R. Hoffman, J. Chem. Phys., **39**, 2892 (1963).
86. Б. А. Геллер, Л. К. Скрунци, ТЭХ, **4**, 332 (1968).
87. Z. Luz, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3923 (1963).
88. E. Grunwald, C. F. Jumper, S. Meiboom, Там же, **85**, 522 (1963).
89. E. Grunwald, S. Meiboom, Там же, **85**, 2047 (1963).
90. E. Grunwald, C. F. Jumper, Там же, **85**, 2051 (1963).
91. M. Cocivera, E. Grunwald, Там же, **87**, 2551 (1965).
92. M. S. Puar, E. Grunwald, Там же, **89**, 4403 (1967).
93. Б. А. Геллер, Л. И. Кулиш, ТЭХ (1970), в печати.
94. R. A. Ogg, J. Chem. Phys., **22**, 500 (1954).
95. R. A. Ogg, Disc. Faraday Soc., **17**, 215 (1954).
96. H. S. Gutowsky, Sh. Fujiwaga, J. Chem. Phys., **22**, 1782 (1954).
97. T. Birchall, W. L. Golly, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3007 (1965).
98. M. Alei, A. E. Florin, J. Phys. Chem., **72**, 550 (1968).
99. E. Grunwald, R. A. Kromhout, J. Chem. Phys., **33**, 557 (1960).
100. A. Loewenstein, T. M. Connors, J. Am. Chem. Soc., **83**, 560 (1961).
101. S. Meiboom, J. Chem. Phys., **25**, 382 (1956).
102. S. Meiboom, A. Loewenstein, S. Alexander, Там же, **29**, 969 (1958).
103. M. T. Emerson, E. Grunwald, R. A. Kromhout, Там же, **33**, 547 (1960).
104. M. T. Emerson, E. Grunwald, L. Kaplan, R. A. Kromhout, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6307 (1960).
105. E. Grunwald, J. Phys. Chem., **67**, 2208 (1963).
106. A. Loewenstein, Там же, **67**, 1728 (1963).
107. E. Grunwald, A. J. Ku, J. Am. Chem. Soc., **90**, 29 (1968).
108. E. K. Ralph, E. Grunwald, Там же, **89**, 2963 (1967).
109. M. Sheinblatt, J. Chem. Phys., **36**, 3103 (1962).
110. E. Grunwald, J. Phys. Chem., **67**, 2211 (1963).
111. M. Sheinblatt, H. S. Gutowsky, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4814 (1964).
112. M. Sheinblatt, Там же, **87**, 572 (1965).
113. M. Sheinblatt, Там же, **88**, 2123 (1966).
114. R. C. Neuman, J. S. Hammond, J. Phys. Chem., **67**, 1659 (1963).
115. E. Grunwald, M. Cocivera, Disc. Faraday Soc., **39**, 105 (1965).
116. E. Grunwald, M. Cocivera, J. Phys. Chem., **68**, 3234 (1964).
117. E. Grunwald, Там же, **71**, 1846 (1967).
118. M. Cocivera, Там же, **72**, 2515 (1968).
119. M. Cocivera, Там же, **72**, 2520 (1968).
120. E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2070 (1965).
121. M. Cocivera, Там же, **88**, 672 (1966).
122. M. Cocivera, Там же, **88**, 677 (1966).
123. K. Marple, A. Fritz, Anal. Chem., **35**, 1223 (1963).
124. E. Grunwald, E. Price, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2965 (1964).
125. E. Grunwald, E. Price, Там же, **86**, 2970 (1964).
126. E. Grunwald, E. Price, Там же, **86**, 4517 (1964).
127. E. Grunwald, M. S. Puar, Там же, **89**, 6842 (1967).
128. Е. В. Титов, Л. М. Капкан, ДАН, **184**, 1342 (1969).
129. A. Berger, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **81**, 62 (1959).
130. A. Saika, Там же, **82**, 3540 (1960).
131. J. E. Bundschuh, N. C. Li, J. Phys. Chem., **72**, 1001 (1968).

132. R. J. Gillespie, T. Birchall, Canad. J. Chem., **41**, 148 (1963).
 133. D. Herbinson-Evans, R. E. Richards, Trans. Faraday Soc., **58**, 845 (1962).
 134. G. Fraenkel, C. Franconi, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4478 (1960).
 135. T. Birchall, R. J. Gillespie, Canad. J. Chem., **41**, 2642 (1963).
 136. M. G. Garrett, T. Tao, W. L. Golly, J. Phys. Chem., **68**, 824 (1964).
 137. MacLean, E. L. Mackor, Disc. Faraday Soc., **34**, 165 (1962).
 138. B. Silver, Z. Luz, J. Am. Chem. Soc., **83**, 786 (1961).
 139. M. Sheinblatt, Z. Luz, J. Phys. Chem., **66**, 1535 (1962).
 140. M. M. Kreevoy, S. D. Soppenfield, W. Schwabaker, Там же, **69**, 2287 (1965).
 141. И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, А. И. Бродский, ДАН, **178**, 880 (1968).
 142. И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, Там же, **185**, 1052 (1969).
 143. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, Там же, **186**, 610 (1969).
 144. H. B. Charman, D. R. Vinard, M. M. Kreevoy, J. Am. Chem. Soc., **84**, 347 (1962).
 145. H. B. Charman, G. V. D. Tiers, M. M. Kreevoy, G. Filipovich, Там же, **81**, 3149 (1959).
 146. W. Drenth, A. Loewenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **81**, 635 (1962).
 147. J. I. Brauman, N. J. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2332 (1966).
 148. J. I. Brauman, D. F. McMillen, Y. Kauazawa, Там же, **89**, 1728 (1967).
 149. C. D. Ritchie, R. E. Usehold, Там же, **89**, 1730 (1967).
 150. H. Schmidbaur, W. Tronich, Ang. Chem., **79**, 412 (1967).
 151. H. Schmidbaur, W. Tronich, Ang. Chem. intern. Ed., **6**, 448 (1967).
 152. H. Schmidbaur, W. Tronich, Inorg. Chem., **7**, 168 (1968).
 153. H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber., **101**, 604 (1968).
 154. H. J. Bestmann, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3936 (1967).
 155. C. Crews, Там же, **90**, 2961 (1968).
 156. H. J. Bestmann, H. G. Liberda, J. P. Snyder, Там же, **90**, 2963 (1968).
 157. H. Schmidbaur, W. Tronich, Tetrahedron Letters, **1968**, 5335.
 158. А. Ф. Рекашева, Л. А. Киприанова, И. П. Самченко, ДАН (1970), в печати.
 159. L. W. Reeves, Canad. J. Chem., **35**, 1351 (1957).
 160. L. W. Reeves, W. G. Schneider, Там же, **36**, 793 (1958).
 161. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1957.
 162. Г. П. Миклухин, Укр. хим. ж., **22**, 58 (1956).
 163. Г. П. Миклухин, Изотоны в органической химии. Изд. АН УССР. Киев, 1961, стр. 229—230.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР,
Киев