

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ

**МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В РАСТВОРАХ**

Выяснение механизма обмена изотопов водорода в растворах имеет принципиальное значение, так как оно тесно связано с более общими проблемами механизма протолитических реакций и путей перемещения водорода в разнообразных других реакциях органической химии.

Обширный опытный материал обнаруживает, что реакции изотопного обмена водорода в растворах принадлежит к двум различным типам. В связях N—H, O—H, S—H, Cl—H и др. большинства (но не всех) соединений обмен с D<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD и другими кислотно-основными донорами дейтерия идет практически мгновенно, независимо от температуры и каталитических добавок. Наоборот, в связях C—H органических соединений он или вовсе не идет, или сильно замедлен. В них возможность обмена и его скорость зависят от заместителей, катализаторов протолитических реакций и других факторов, влияющих на способность протона (дейтерона) отрываться в обмениваемой связи X—H. Обмен этого типа требует значительной энергии активации и его скорость сильно зависит от температуры. Оба типа обмена в дальнейшем условно называются быстрым и медленным.

В противоположность распространенному мнению, тип обмена не определяется ни свойствами отдельных связей X—H, в которых он происходит, ни природой атомов X, а зависит от строения всей молекулы или группировки атомов около атома X. Например, обмен в связях N—H идет по первому типу в одних соединениях, и по второму — в других.

В прошлой работе (1) было высказано предположение, что быстрый тип обмена обусловлен присутствием свободных (ненасыщенных) электронных пар около атома X, к которым может присоединяться дейтерон из раствора с одновременным отрывом протона от другой электронной пары:

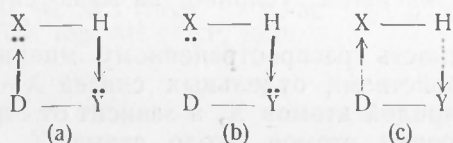


Такой процесс, протекающий в едином элементарном акте, не требует значительной энергии активации и идет неизмеримо быстро. Если же около атома X нет свободной электронной пары, то дейтерон может присоединиться лишь к той паре, которая раньше связывала протон, после ухода последнего. Этот процесс связан с энергией активации, составляющей значительную долю от энергии связи X—H, и обмен принадлежит к типу медленного. Механизм обоих типов обмена рассматривается ниже.

Эти представления подтверждаются как литературными данными (2), так и работами нашей лаборатории. Обмен в связях :NH<sub>3</sub> аммиака,

разных аминов и амидов с  $D_2O$  протекает мгновенно, но в ионе аммония  $H:NH_3^+$  и в аминоконплексных солях с группировками  $M:NH_3^{(2)}$ , где нет свободных электронных пар около атомов азота, он замедлен. В них обмен осуществляется через аммиак, образующийся путем гидролиза, что подтверждается зависимостью его скорости от pH среды. В связях  $Si-H$  кремнеорганических соединений, где нет свободных электронных пар около атома кремния, обмен с  $D_2O$ ,  $C_2H_5OD$  и  $(CH_3)_2ND$  не идет <sup>(4)</sup>. Фосфористая кислота и фосфиты не обменивают водорода в связях  $P-H$  с  $D_2O$ , а в фосфорноватистой кислоте обмен идет с полупериодом 16 мин. при  $25^\circ$  <sup>(5)</sup>. Обе кислоты и их анионы не имеют свободных электронных пар около атома фосфора. В  $H_3PO_2$  обмен связан с переходом недиссоциированной кислоты в таутомер  $H\ddot{P}(OH)_2$ , как подтверждают сравнение кинетики обмена и окисления, а также отсутствие в тех же условиях обмена в гипофосфите. Нет обмена в связях  $B-H$  бороводородов  $B_2H_6 \cdot 2ND_3$  с жидким  $ND_3$  <sup>(2)</sup> и  $BH_4^-$  с  $D_2O$  <sup>(6)</sup>, где также нет свободных электронных пар около атома бора. Обмен между  $H_2$  и  $D_2O$  или  $C_2H_5OD$  обнаруживается лишь в присутствии катализаторов, способствующих расщеплению молекул  $H:H$  <sup>(2)</sup>. Все сейчас известные случаи водородного обмена в растворах\* подтверждают, что быстрый или медленный обмен водорода в связях  $X-H$  определяется наличием или отсутствием свободных электронных пар около атомов  $X$ .

Быстрый обмен обычно приписывают электролитической диссоциации (3) или (4) с участием свободных ионов, но концентрации последних слишком малы для возможности наблюдаемого практически мгновенного обмена с  $D_2O$  даже крайне слабых кислот и оснований. Согласно развиваемым здесь представлениям, обмен между  $X-H$  и  $Y-D$  осуществляется путем непосредственного одновременного переноса протона и дейтерона между двумя обменивающимися молекулами через промежуточное состояние (а). Лишь в сильно-кислой среде в обмене могут участвовать две молекулы растворителя по схеме (1). Перенос протона по



аналогичному механизму аномальной электропроводности по Гроттусу имеет энергию активации 2—3 ккал/моль, которая здесь должна быть несколько увеличена за счет ориентации и выравнивания межядерных расстояний. Реакции с столь малой энергией активации принадлежат к неизмеримо быстрым. Электролитическая диссоциация (3) или (4), наоборот, связана с односторонним переносом протона (b) и, как например в связях  $C-H$ , может протекать медленно. Отсутствие свободных электронных пар около атома углерода не допускает ковалентного присоединения молекулы растворителя к образуемому карбаниону в одном элементарном акте с уходом протона. Этим, по-видимому, объясняется большая энергия активации ионизации связей  $C-H$  и очень малая кислотность углеводородов.

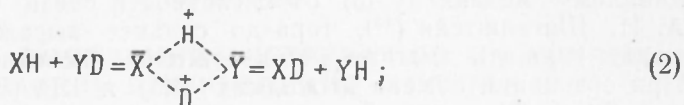
Таким образом, быстрый обмен протекает независимо от электролитической диссоциации, представляющей параллельный ему процесс.

На роль комплексов, образованных водородными связями, в водородном обмене уже раньше указывалось Г. П. Миклухиным <sup>(8)</sup>.

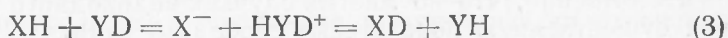
\* За исключением указания <sup>(7)</sup> на замедленный обмен газообразного фосфина с жидкой  $D_2O$ , скорость которого, вероятно, зависит от диффузии мало растворимого газа в объем раствора.

Обмен типа медленного также может идти через промежуточное состояние (с), существенно отличающееся от (а) тем, что при отсутствии свободных электронных пар около атома X или Y, обмен должен предшествовать разрыв связи X—H или Y—D, как указывалось выше. В этом случае обмен имеет значительную энергию активации и, например, в связях C—H этот механизм может иметь скорость, соизмеримую со скоростью электролитической диссоциации. В зависимости от соотношения этих скоростей, нужно различать два основных механизма обмена медленного типа:

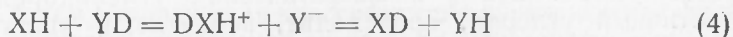
а) обмен в едином акте через промежуточное состояние (с) по механизму, обычно называемому ассоциативным:



б) обмен через электролитическую диссоциацию с участием свободных ионов по механизму, обычно называемому ионизационным:



при основном доноре или



при кислотном доноре (с возможным включением дальнейших промежуточных ступеней).

Процессу (2) благоприятствуют сильно-кислотные доноры дейтерия и заместители, отталкивающие электроны на атом углерода в связи C—H. Водородный обмен по этому механизму сводится к электрофильному замещению, как подтверждается совпадением рядов заместителей в акцепторах и донорах дейтерия по легкости обмена с рядами, по легкости обычных реакций электрофильного замещения (сульфирования, нитрования и др.), а также тем, что, например, обмен в бензоле идет значительно легче в конц. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чем в сильно диссоциированной разбавленной кислоте (2).

Механизму (3) благоприятствуют факторы, облегчающие первую степень ионизации связи X—H: основные доноры дейтерия (или катализаторы) и заместители, оттягивающие на себя электроны от атома X. Обмен в связях C—H карбонильных и некоторых других соединений с кислотными донорами (или катализаторами) идет по ионизационному механизму (4). Ему способствуют факторы, облегчающие первую степень присоединения протона (дейтерона) к связи C=O, что ведет к ослаблению соседней связи C—H и обмену в ней путем перенесения реакционного центра (9). Ионизационный механизм (4) принципиально отличается от механизма электрофильного замещения (2) не только участием свободных ионов, но и тем, что присоединение и отнятие протона (дейтерона) идет у разных атомов углерода с перенесением реакционного центра и отдельными ступенями. О природе последних нет еще достаточно ясных представлений, как можно убедиться из сопоставления разных предлагавшихся механизмов для водородного, кислородного обмена и других протолитических реакций карбонильных соединений.

Рассмотренные типичные механизмы медленного водородного обмена подтверждаются многими экспериментальными данными. Например, обмен с D<sub>2</sub>O не идет в метане, этане и бензоле, но идет по механизму (3) в нитрометане, нитроэтане и 1, 3, 5-тринитробензоле в присутствии щелочей. Обмен по ионизационному механизму сильно облегчается σ—π-сопряжением (9), как было показано А. Н. Несмея-

новым и Д. Н. Курсановым с сотр. (10) на примерах циклических кетонов, ацетилацетонатов и дибензоилметана. В метиленовых группах малоновых эфиров, ацетоуксусного эфира и ацетилацетона обмен еще более облегчается присутствием двух цепей  $O=C-C-H$ , участвующих в сопряжении. Наложение эффектов сопряжения  $C=C-C-H$  и смещения электронов на нитрогруппу вызывает катализируемый щелочами обмен в метильной группе нитротолуолов с  $D_2O$  при отсутствии его в толуоле (11). В ацетатах конкурируют сопряжения  $O=C-C-H$  и  $O=C-O-M$  и скорость обмена определяется полярностью связи  $O-M$  (12). В жидком  $ND_3$ , как сильноосновном доноре дейтерия, зависимость скорости обмена по ионизационному механизму (3) от кислотности связи  $C-H$ , как показал А. И. Шатенштейн (13), гораздо сильнее выражена, чем в воде, и может служить для измерения констант кислотности углеводов. При сравнении обмена в жидких  $ND_3$  и  $DBr$  (14) различие механизмов (2) и (3) ясно обнаруживается по противоположному влиянию положительных и отрицательных заместителей на скорость обмена в обоих растворителях.

Несомненно, что во многих случаях водородного обмена в растворах существенную роль играют свободные радикалы. Согласно новым исследованиям Д. Н. Курсанова и сотр. (16), обмен всех атомов водорода с конц.  $D_2SO_4$  в алифатических углеводородах, содержащих третичный углерод, происходит, вероятно, в кратковременно существующих радикалах  $R_3C\cdot$  (или ионах  $R_3C^+$ ), участвующих в распространении цепи. Вместе с тем, не было обнаружено обмена трифенилметильного радикала с  $D_2O$  и с  $(CD_3)_2CO$  (15). Обмен водорода в растворенных радикалах, карбониевых катионах и карбанионах остается до сих пор очень мало изученным, что не позволяет еще рассматривать механизмы обмена с их участием.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
16 X 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1949). <sup>2</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, изд. АН СССР, 1952; Г. П. Миклухин, Усп. хим., 17, 663 (1948). <sup>3</sup> А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, 74, 513 (1950). <sup>4</sup> А. И. Бродский, И. Г. Хаскин, ДАН, 74, 299 (1950). <sup>5</sup> А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, 85, 1277 (1952); W. A. Jenkins, *Dop. M. Jost, J. Chem. Phys.*, 20, 538 (1952). <sup>6</sup> P. G. Girardot, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2368 (1951). <sup>7</sup> R. E. Weston, J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 20, 1400 (1952). <sup>8</sup> Г. П. Миклухин, Усп. хим., 18, 257 (1949). <sup>9</sup> А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 132, 5 (1950). <sup>10</sup> А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, 592 (1949); А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, Т. А. Смолина, З. Н. Парнес, там же, 598 (1949); Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Т. А. Смолина, там же, 512 (1950). <sup>11</sup> А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, Г. П. Миклухин, ЖФХ, 24, 968 (1950). <sup>12</sup> Г. П. Миклухин, ДАН, 70, 437 (1950). <sup>13</sup> А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 21, 914 (1952). <sup>14</sup> А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157 (1952). <sup>15</sup> А. С. Фоменко, Е. А. Садовникова, ЖФХ, 22, 423 (1948). <sup>16</sup> В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов, А. Л. Либерман, ДАН, 85, 1045 (1952).