

Л. Меландер, У. Сондерс

*СКОРОСТИ
РЕАКЦИЙ
ИЗОТОПНЫХ
МОЛЕКУЛ*



Reaction Rates of Isotopic Molecules

LARS MELANDER

**Professor of Organic Chemistry
University of Göteborg**

WILLIAM H. SAUNDERS, Jr.

**Professor of Chemistry
University of Rochester**

**A Wiley-Interscience Publication
John Wiley & Sons, New York · Chichester ·
Brisbane · Toronto**

Л. Мелангер, У. Сондерс

СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНЫХ МОЛЕКУЛ

Перевод с английского
канд. хим. наук З. Е. Самойловой
под редакцией
чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкой

МОСКВА "МИР" 1983

ББК 24.5

М41

УДК [546.02:547]: 541.124

Меландер Л., Сондерс У.

М41 Скорости реакций изотопных молекул: Пер. с
англ. — М.: Мир, 1983.—344 с., ил.

Книга авторов из Швеции и США посвящена исследованию кинетических изотопных эффектов — методу, ставшему неотъемлемой частью исследования механизмов реакций. Один из авторов книги — Ларс Меландер является создателем области, связанной с изучением изотопных эффектов для суждения о механизме химической реакции. В книге излагаются теория и практические приложения метода.

Для научных работников — химиков-органиков, физикохимиков.

М $\frac{1805000000 - 049}{041(01) - 83}$ 96 — 83, ч.1

ББК 24.5
541

Редакция литературы по химии

- © 1980 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons
- © Перевод на русский язык, «Мир», 1983

Предисловие редактора перевода

Прошло более 30 лет с тех пор как химики начали изучать различия в скоростях изотопных молекул и использовать эти различия для суждения о механизме реакции. За это время появилось огромное количество работ в данной области, а сам метод приобрел важное значение как инструмент исследования механизмов органических реакций. Пионерские работы в этой области были выполнены членом Шведской академии наук Ларсом Меландером и принесли ему всемирную известность. Исследование кинетических изотопных эффектов водорода в реакциях электрофильного ароматического замещения, прежде всего в реакции нитрования бензола, позволило установить лимитирующую стадию этого процесса. Полученные Л. Меландером результаты вошли во все учебники органической химии и стимулировали работы по определению кинетических изотопных эффектов в различных реакциях для выяснения механизма, природы переходного состояния и скоростьопределяющей стадии.

Двадцать лет назад вышла первая книга Л. Меландера, которая была переведена на русский язык *. В книге обобщался накопленный к тому времени материал по кинетическим эффектам водорода и углерода, и это была единственная монография, посвященная данному вопросу. Новая книга написана Л. Меландером совместно с профессором У. Сондерсом — специалистом в области механизмов органических реакций, автором книг «Ионные реакции в алифатическом ряду» (переведена на русский язык **) и «Механизмы реакций элиминирования». Эту книгу только формально можно рассматривать как второе издание, поскольку она не только значительно расширена и дополнена новым материалом (практически все главы переписаны заново), но и содержит принципиально новый материал, которого не было в первом издании. Появились главы, касающиеся теоретических аспектов, связанных с кинетическим изотопным эффектом, причем особое внимание в книге обращено на те проблемы, которые получили развитие после выхода в свет первой книги, а именно: сравнение результатов, полу-

* Меландер Л. Изотопные эффекты в скоростях реакций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.

** Сондерс У. Ионные реакции в алифатическом ряду. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967.

чаемых из теоретических моделей, с результатами, полученными из прямых экспериментов, исследование эффектов туннелирования и природы изотопного эффекта растворителя.

Авторы поставили перед собой задачу показать, как из теоретических данных и моделей может быть предсказан изотопный эффект, какими практическими путями можно осуществить его измерение и, наконец, какие выводы о механизме реакции могут быть сделаны на основании полученных величин. Эту цель они блестяще выполнили, создав уникальное пособие по вопросу влияния изотопного состава на скорость реакций. Хотя материал книги касается в основном органических реакций, предложенный подход может быть использован и в неорганической химии, и в биохимии, в частности в книге содержится материал по использованию изотопных эффектов для исследования механизмов ферментативных реакций.

Это издание будет полезно и интересно всем, кто интересуется изучением механизмов реакций — исследователям, работающим в различных областях химии, преподавателям, аспирантам и студентам химических вузов.

И. Белецкая

Посвящается Луизе и Нине

Предисловие

Очень много нового появилось в области исследования кинетических изотопных эффектов за время, прошедшее после опубликования книги Меландера «Изотопные эффекты в скоростях реакций» (Нью-Йорк, Роналд, 1960) *. В той небольшой книге автор не задавался целью дать исчерпывающий материал, а сегодня тем более просто невозможно охватить эту область в одном томе скромных размеров. Настоящую книгу можно рассматривать как второе издание книги Меландера, хотя текст ее совершенно новый.

Когда мы решили провести вместе один семестр, чтобы написать книгу по изотопным эффектам, мы отдавали себе отчет в том, насколько трудно охватить эту новую обширную область. Поэтому мы рискнули следовать нашим собственным вкусам и интересам, понимая неизбежность ограничений и пропусков ряда разделов. Даже те аспекты, которые включены в книгу, освещены неодинаково, и мы хотим заверить наших коллег и друзей, что отсутствие ссылки на их работу может быть делом случая или пропуском, но ни в коей мере не связано с неуважением к ним. Большое внимание и осторожность в этом отношении просто не позволили бы нам вообще написать книгу за тот ограниченный период времени, который был в нашем распоряжении.

Несмотря на эти оговорки, мы надеемся, что наша работа будет полезной для тех химиков, чьи интересы совпадают с нашими, а также для научных работников и студентов, которым нужно введение в метод изотопных эффектов как инструмент для исследования механизмов реакций. Нашим намерением, по крайней мере до некоторой степени, скорее было передать ощущение «для чего может быть сделано», чем давать отчет в том, что было сделано. Сравнение содержания старой и новой книг показывает, сколь бурное развитие претерпели меньше чем за двадцать лет некоторые направления, например исследования, касающиеся явления туннелирования, или наше понимание изотопных эффектов растворителя. Мы убеждены, что это развитие будет продолжаться при условии, что исследователи механизмов реакций получают поддержку и условия для работы, оправданные теоретическим значением и практической важностью их области исследования.

* В русском переводе книга вышла в 1964 г.

При выборе символов и представлении данных мы старались по возможности следовать общепринятым нормам. Так, в большинстве отношений констант скоростей изотопных молекул константы легкого изотопа помещены в числитель, независимо от того, больше или меньше единицы это отношение. В некоторых специальных разделах, например, когда речь идет о стерических изотопных эффектах при инверсии дифенилов, константы k размещают чаще всего так, чтобы их отношение было больше единицы, что приводит обычно к отношению (тяжелый изотоп)/(легкий изотоп). В таких случаях мы даем дополнительно отношение (легкий изотоп)/(тяжелый изотоп). Другим исключением является отношение скоростей в случае изотопных эффектов растворителя, которое обычно дается как k_x/k_0 , где подстрочные индексы указывают относительную концентрацию дейтерия в растворителе.

Мы нашли, что часто необходимо делать различие между изотопными эффектами, имеющими и не имеющими поправки на туннелирование. Используемый обычно кинетический изотопный эффект k_1/k_2 относится к наблюдаемому изотопному эффекту, который включает поправку на туннелирование Q_{i1}/Q_{i2} , когда она значительна. Полуклассический кинетический изотопный эффект $(k_1/k_2)_s$ относится к вычисленному изотопному эффекту без поправки на туннелирование или к полуклассической части наблюдаемого изотопного эффекта (разд. 2.1.2 и 5.2.3).

Поскольку Международная система единиц (СИ) вытеснила сейчас систему единиц CGS, но почти все данные, опубликованные до недавнего времени, приводятся в старых единицах, мы попытались привести большинство данных в обеих системах, давая прежние цифры в скобках. До некоторой степени мы ослабили жесткую практику применения СИ, используя в качестве единицы сантиметр. Это позволило нам приводить частоты колебаний в волновых числах, выраженных в обратных сантиметрах (см^{-1}), для того чтобы не предвосхищать еще не установившуюся практику. Это позволило нам также приводить силовые постоянные в ньютонах на сантиметр (Н/см); случайно численные значения здесь совпадают с величинами, выраженными в прежних единицах, миллидинах на ангстрем ($\text{мдин}/\text{\AA}$).

Нашей главной целью было показать, как на основании теоретических принципов и моделей можно предсказать изотопные эффекты и как их можно определить экспериментально. Однако нас не интересовали изотопные эффекты как таковые. Гораздо больше нас интересовало, как можно интерпретировать изотопные эффекты с тем, чтобы получить информацию, представляющую ценность для понимания механизмов реакций. Мы будем считать наши усилия ненепрерасными, если химики, занимающиеся изучением механизмов реакций, смогут более эффективно пользоваться изотопными эффектами после прочтения этой книги.

*Ларс Меландер
Уильям Сондерс, мл.*

Гётеборг, Швеция
Рочестер, штат Нью-Йорк
Апрель 1979

ГЛАВА 1

Введение

Изотопные эффекты в химических реакциях обсуждаются, как правило, на основе теории абсолютных скоростей реакций, или теории переходного состояния. В течение почти 20 лет, прошедших со времени выхода в свет книги Меландера «Изотопные эффекты в скоростях реакций», эта теория подвергалась интенсивной проверке и до определенной степени доказала свою пригодность. Некоторые ее положения отнюдь не самоочевидны и могут подвергаться критике. Тем не менее нет другой теории, которая давала бы такую же прочную основу для понимания химических реакций, особенно происходящих в растворах, и которая по универсальности хотя бы приближалась к теории переходного состояния. Однако, как и в любых работах по изучению механизмов реакций, необходимо сознавать и учитывать ограничения, которые имеет теория переходного состояния, когда данные по изотопным эффектам нужно интерпретировать с точки зрения отдельных стадий, составляющих химическую реакцию.

Согласно этой теории, скорость отдельной стадии реакции полностью определяется свойствами реагирующих веществ и переходного состояния. Исходя из этого, достаточно знать скорость реакции и свойства реагирующих веществ, чтобы получить информацию о переходном состоянии, т.е. о молекулярных частицах, соответствующих максимуму потенциальной энергии вдоль пути реакции. Скорость реакции определяется разностью свободных энергий переходного состояния и реагентов. Поскольку свободная энергия является функцией состояния, разность свободных энергий зависит только от свойств исходного и переходного состояний и не зависит от пути перехода между ними, поэтому невозможно получить информацию об этом пути.

Для одностадийной реакции путь от исходных реагентов до переходного состояния остается неизвестным. В соответствии с тем же принципом в многостадийной реакции переходные состояния быстрых стадий оказываются недоступными для зондирования прямыми кинетическими методами. Между тем именно быстрые предравновесия, промежуточные соединения и переходные состояния представляют интерес для химиков, изучающих механизмы реакций. К примеру, существование и свойства неустойчивых карбониевых ионов были установлены спектроскопическими методами в условиях, когда эти ионы оказываются намного устойчивее, чем в их обычных

реакциях. Распространение выводов, полученных при таких некинетических измерениях, на реакции, протекающие в других условиях, требует допущений, выходящих за рамки теории переходного состояния. Неоспоримо, что интерпретация скоростей или соотношений скоростей на основании знания пути реакции представляется ценной лишь до определенной степени, а именно когда промежуточные стадии помогают понять и моделировать свойства переходного состояния лимитирующей стадии.

Хотя принципиально теория переходного состояния позволяет предсказывать абсолютную скорость на основании свойств исходных реагентов и переходного состояния, практически гораздо легче предсказать относительную скорость. Так, довольно успешно можно делать качественные, а иногда даже количественные предсказания о влиянии заместителя или растворителя на изменение скорости реакции. Наиболее простым изменением, которое можно внести в химическую реакцию, является изотопное замещение в реагенте или растворителе, так как оно не затрагивает поверхность потенциальной энергии, по которой проходит путь реакции. Последнее существенно упрощает предсказание кинетического изотопного эффекта, поскольку позволяет избежать трудностей расчета электронных энергий с высокой степенью точности. Другими словами, значительно повышается возможность предсказания свойств переходного состояния на основании знания кинетического изотопного эффекта и свойств изотопных реагентов.

Как правило, измерение эффекта дает информацию о силах, действующих на изотопно меченный атом в переходном состоянии по сравнению с исходным. Отсутствие изотопного эффекта обычно указывает на то, что изотопно меченный атом не участвует в стадии, определяющей скорость реакции, хотя остаются и другие возможности: либо он может участвовать в этой стадии, но соответствующие изменения связывания проявляются после того, как переходное состояние пройдено, либо на это связывание действует несколько факторов и они случайно компенсируют друг друга. Величина изотопного эффекта позволяет судить о степени изменения связей. Хотя это очень ценная качественная информация, еще надо уметь сделать из нее правильные выводы о механизме реакции.

В некоторых случаях интерпретация оказывается очень простой. Иногда можно сказать, что, чем больше изотопный эффект, тем более ослаблена связь с изотопно меченным атомом в переходном состоянии. Однако часто возникают усложняющие факторы. Когда происходят изменения за счет образования других связей данного атома, в частности когда новая связь образуется при одновременном разрыве старой, в переходном состоянии может и не наблюдаться соответствия между изменением изотопного эффекта и степенью ослабления расщепляющейся связи. Иногда необходимо принимать во внимание сольватацию изотопно меченного атома. В тех реакциях, где участвуют изотопы водорода, особенно важным может оказаться туннельный эффект; даже в реакциях с изотопами тяжелых атомов этим эффектом нельзя полностью пренебречь. В некоторых условиях на изотопный эффект может оказать сильное влияние геометрия переходного состояния.

Столкнувшись с одной или несколькими из перечисленных сложностей, очень важно не отчаиваться. Ученый должен полагаться на информацию, которую дают эксперименты, и верить, что каждая часть экспериментальных данных является ответом на какой-либо вопрос. Однако необязательно ответ будет именно на тот вопрос, который экспериментатор намеревался поставить. Очень важно предварительно тщательно проанализировать, какого рода ответы можно ожидать от данного типа эксперимента по изотопным эффектам. Неоценимую помощь в этом может оказать модельное прогнозирование, причем модели не следует слишком упрощать. Доступность быстродействующих электронно-вычислительных машин и стандартных программ избавляет от необходимости и риска полагаться на грубые приблизительные оценки. Не менее важно разумное планирование эксперимента и обеспечение такой его точности, которая была бы адекватна имеющимся различиям.

Наконец, необходимо иметь в виду, что органические молекулы представляют собой сложные образования, а их реакции — сложные процессы. Ни один раздел полученной информации, какова бы ни была его природа, не приведет к полной картине механизма реакции. Изотопные эффекты следует использовать в сочетании с как можно большим количеством других характеристик реакции: конечных продуктов, кинетики, солевых эффектов, влияния растворителя, стереохимии и т.д. Сами по себе изотопные эффекты не заменяют полного исследования, а являются ценным дополнением к остальным данным.

ГЛАВА 2

Прогнозирование отношений констант скоростей по данным о строении молекул и реакционной способности

В физических науках слово «эффект» часто употребляется в смысле отклонения от ожидаемого простого поведения. Довольно долгое время после открытия изотопов предполагалось, что эти атомы, отличающиеся только содержанием нейтронов в ядре, должны иметь одинаковые химические свойства. Тогда это предположение было вполне естественным и приемлемым, поскольку концепция изотопов возникла применительно к очень тяжелым элементам, принадлежащим к встречающимся в природе рядам радиоактивных элементов, для которых даже значительная разница атомных масс оказывается несущественной в относительной шкале. Более того, за эмпирически установленный факт принималось постоянство атомных масс, а точность определения их была недостаточна для того, чтобы установить те отклонения, которые, несомненно, должны были существовать в результате природного распределения изотопов. Интересно отметить, что согласно даже такому подробному описанию материи, какое дает классическая статистическая механика, изотопные массы не должны оказывать никакого влияния на положение химического равновесия и могут лишь незначительно влиять на скорость химической реакции. Таким образом, имеющиеся эмпирические результаты по равновесиям изотопного обмена и скоростям реакций изотопных молекул обнаруживают эффект, объяснить который можно только на квантовомеханическом уровне.

В настоящей главе обсуждается различие между скоростями реакций изотопных молекул в той степени, в которой оно может быть предсказано с помощью современных теорий строения молекул и реакционной способности. Поскольку это различие удобнее рассматривать как относительное, будут исследоваться отношения констант скоростей для пар изотопных молекул.

Для обсуждения скоростей реакций необходима теория скорости реакций. Наилучшей и почти единственно пригодной остается теория абсолютных скоростей реакций, опубликованная в 1941 г. Глессстоном, Лейдлером и Эйрингом в классической монографии «Теория абсолютных скоростей реакций» [1]. Эта теория опирается на хрупкое и довольно оптимистическое предположение о сохранении активационного равновесия и на своеобразную смесь классического и квантовомеханического подходов. Тем не

менее она оказалась весьма плодотворной для корреляции многочисленных эмпирических результатов, особенно в области органической химии, и, как мы далее увидим, ее предсказания относительно изотопных эффектов убедительно согласуются с экспериментальными фактами. Итак, несмотря на смелость допущений и некоторые уязвимые для критики моменты, эту теорию скоростей реакций можно считать общепринятой и признанной, особенно в качестве инструмента для изучения скоростей реакций родственных молекул.

Как уже говорилось, теория абсолютных скоростей реакций основывается на фундаментальном допущении, касающемся существования активационного равновесия, которое заметно не нарушается самой реакцией. Это допущение не может быть справедливо для мономолекулярных реакций при низком давлении, и в этом случае требуется другая теория. Однако подобные ситуации не встречаются в газофазных реакциях при повышенном давлении или в растворах. (Изотопные эффекты в условиях низких давлений в настоящей книге не рассматриваются. Последней проблеме посвящена работа Бигеляйзена и Вольфсберга [2].)

Для предсказания абсолютной скорости, как правило, требуется определенный набор исходных данных, главным образом это молекулярные массы, моменты инерции, частоты колебаний и электронные энергии для реагирующих веществ и переходного состояния. Для результата важна также разность электронных энергий переходного состояния и реагентов, но ее трудно установить с достаточной точностью. При расчете относительных скоростей устраняются многие из перечисленных трудностей, что и делает эти расчеты привлекательными. В расчетах изотопного эффекта полностью аннулируется разность электронных энергий, и большинство из остающихся неопределенностей связано с недостаточным знанием колебательных характеристик переходного состояния.

Переходное состояние никогда нельзя наблюдать непосредственно. В случае большой молекулы только незначительная часть ее подвергается изменениям в ходе реакции и можно с уверенностью предположить, что остальные участки молекулы остаются в тех же условиях, в каких они находились в исходном реагенте. Информацию о реакционном центре можно получить либо косвенным путем на основании наблюдения скорости реакции, либо путем расчетов методами квантовой химии. Для правильного прогнозирования пригоден только последний путь, но он может оказаться чрезвычайно сложным. Несмотря на то что принципы, лежащие в основе исследования полной поверхности потенциальной энергии, известны, для большинства многоатомных систем труднодоступны надежные данные достаточной степени точности; правда, положение в этой области постепенно улучшается. Необходимые для получения частот колебаний расчеты силовых постоянных *ab initio* очень сложны, поэтому во многих случаях их заменяют полуэмпирические или эмпирические правила или даже чистые догадки. Поскольку в теории изотопных эффектов сравнивают аналогичные переходные состояния, а также переходное состояние с соответствующим

реагентом, некоторые неопределенности взаимоисключаются. Зная поверхность потенциальной энергии, можно в принципе получить также геометрию переходного состояния, но эти параметры немного дают для предсказания изотопного эффекта, кроме того, часто их можно вычислить более простым путем. Если известны все частоты двух реагентов и двух переходных состояний или если их можно установить независимым образом, то отпадает необходимость знания моментов инерции.

Гораздо более доступным является набор исходных данных для реагентов. Даже в тех случаях, когда строение и спектральные характеристики изучены не для всех устойчивых молекул, имеется множество правил и данных общего характера, посредством которых их свойства могут быть описаны достаточно достоверно.

Как уже отмечалось, в теории абсолютных скоростей реакций воплощена немалая доля классического понимания, что приводит к известным недостаткам, отдельные из которых можно устранить с помощью дополнительных поправочных факторов. Этот способ несложен, однако он несовершенен и недостаточен для того, чтобы обойти пока еще непреодолимые трудности квантовомеханического расчета скоростей реакций. Даже правильное применение поправок предполагает достаточно точное знание поверхности потенциальной энергии и, кроме того, связано с трудностями дополнительных расчетов. Поскольку на молекулярном уровне нельзя не учитывать квантовомеханической природы вещества, нельзя и поверхность потенциальной энергии рассматривать как твердую и непроницаемую. При переходе от исходного реагента к продукту реагирующая система обязательно нуждается в энергии для прохождения по всей поверхности или над ней. Проникновение через энергетический барьер с количеством энергии, недостаточным для его преодоления, учитывается в теории абсолютных скоростей посредством поправочного фактора на «туннелирование». Кроме того, форма поверхности потенциальной энергии вокруг переходного состояния может оказаться таковой, что некоторые приближающиеся к нему молекулярные системы не превращаются в конечный продукт, а возвращаются в исходное состояние, отражаясь от барьера. Это явление учитывается с помощью «трансмиссионного коэффициента». Точные вычисления этих двух величин на основе волновой механики очень громоздки даже в том случае, если форма поверхности довольно проста и хорошо известна. Были испробованы некоторые упрощенные модели, однако результаты оказались весьма скудными, по крайней мере в отношении вычислений трансмиссионных коэффициентов.

Инвариантность поверхности потенциальной энергии

Выше упоминалось, что для расчетов изотопных эффектов не имеет значения величина разности электронных энергий между переходным состоянием и реагентом. Это происходит в связи с очень важным принципом. Молекулярное силовое поле зависит от строения электронного обла-

ка, которое удерживает атомы вместе. Поскольку масса электрона составляет около $1/2000$ массы протона, являющегося самым легким из всех атомных ядер, для некоторых расчетных целей систему ядер и электронов можно рассматривать как состоящую частично из бесконечно тяжелых и частично из легких частиц. В соответствии с принципом Борна — Оппенгеймера электронную структуру можно рассматривать так, как если бы ядра находились в покое и положение электронов всегда точно соответствовало бы положению ядер. Тогда электронная структура оказывается мало чувствительной к различиям ядерных масс, и в пределах точности, требуемой для химического изучения изотопов, поверхность потенциальной энергии можно считать совершенно одинаковой для изотопных систем.

Инвариантность поверхности потенциальной энергии для изотопных молекул означает, что их гипотетические равновесные состояния без учета колебаний должны иметь идентичную геометрию. Это также справедливо и для основного колебательного состояния, но вследствие ангармоничности некоторых колебаний среднее положение атома не всегда совпадает с положением равновесия. Амплитуды колебаний изотопных атомов отличаются друг от друга (поскольку на ускоренное движение, свойственное колеблющемуся ядру, оказывает влияние его масса), и потому средние положения атомов также будут различаться. Эта разница невелика, и едва ли необходимо принимать ее во внимание до тех пор, пока дело не касается моментов инерции, однако она вызывает измеряемые химические различия в случае изотопов водорода (разд. 6.3 и 6.4).

2.1. ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗОТОПНЫМ РЕАГЕНТАМ

Выведем полное выражение для скорости реакции в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций, включая поправки на туннелирование и неполное прохождение через барьер. Выведенное выражение будет применимо к расчету соотношений между константами скоростей для изотопных реагентов в общем случае. Главные принципы, лежащие в основе теории абсолютных скоростей реакций, читатель может найти в хорошо известной книге Глесстона, Лейдлера и Эйринга [1].

2.1.1. АБСОЛЮТНАЯ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Согласно теории абсолютных скоростей, скорость реакции



контролируется равновесием между активированным комплексом M^{\ddagger} (который часто называют просто «переходное состояние») и реагентами



и скоростью распада M^* . (В выражении для равновесия учтены возможные при образовании M^* побочные продукты, но в большинстве случаев члены $N + \dots$ отсутствуют.) Если обозначить термодинамическую константу равновесия через K , то полное выражение для равновесия при любых условиях примет вид

$$\frac{[M^*][N] \dots \cdot \alpha^{\ddagger} \alpha_N \dots}{[A][B] \dots \cdot \alpha_A \alpha_B \dots} = K$$

где квадратные скобки используются для обозначения концентрации; α — коэффициенты активности. Последние служат для адаптации равновесия к условиям, отличным от тех, при которых K является концентрационной константой равновесия. Если M^* распадается на продукты с частотой $|\nu_L^{\ddagger}|$, скорость реакции описывается выражением

$$\text{скорость} = |\nu_L^{\ddagger}| [M^*] = |\nu_L^{\ddagger}| K \frac{[A][B] \dots \cdot \alpha_A \alpha_B \dots}{[N] \dots \cdot \alpha^{\ddagger} \alpha_N \dots}$$

при условии, что этот распад заметно не нарушает равновесия, что является фундаментальным постулатом данной теории. Тогда константу скорости можно записать в виде:

$$k = |\nu_L^{\ddagger}| K \frac{\alpha_A \alpha_B \dots}{\alpha^{\ddagger} \alpha_N \dots} = k_0 \frac{\alpha_A \alpha_B \dots}{\alpha^{\ddagger} \alpha_N \dots} \quad (2.2)$$

где $k_0 = |\nu_L^{\ddagger}| K$ — константа скорости в тех условиях, когда коэффициенты активности равны единице.

Константа активационного равновесия

Концентрационная константа равновесия может быть выражена с помощью Q^0 — функций распределения участвующих в реакции молекулярных частиц на единицу объема:

$$K_c = \frac{\prod Q_{\text{продукты}}^0}{\prod Q_{\text{реагенты}}^0} \exp(-E_{\text{класс}}/RT) \quad (2.3)$$

В этом случае за начальную энергию для вычисления каждого Q^0 принимается энергия нулевых колебаний гипотетического состояния соответствующей молекулы без учета колебаний. Другими словами, начальная энергия находится на уровне поверхности потенциальной энергии. Экспоненциальный множитель вносит поправку на разницу начальных энергий продуктов и реагентов, $E_{\text{класс}}$ представляет собой классическую молярную теплоту реакции при абсолютном нуле, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Подобное рассмотрение применимо и к активационному равновесию, тогда за начальную энергию переходного состояния принимается седловина поверхности потенциальной энергии.

При использовании концентрационной константы равновесия, вычислен-

ной из функций распределения, необходимо знать единицы измерения в том случае, если константа равновесия не безразмерна. Поскольку функции распределения учитывают число молекулярных состояний, единицей концентрации будет число молекул в единице объема. В дальнейшем мы будем касаться главным образом отношений аналогичных констант равновесия, а в таких случаях единицы измерения не требуются.

Если молекула не находится в сильно возбужденном состоянии, можно рассматривать различные степени свободы этой молекулы как независимые друг от друга, а ее энергетические уровни как сумму независимых вкладов поступательной, вращательной и колебательной энергии. Этими тремя видами энергии ограничивается набор, который необходимо принимать во внимание для обычных молекул при комнатной температуре. Тогда полную функцию распределения для данной молекулы можно получить как произведение парциальных функций распределения по поступательной, вращательной и колебательной степеням свободы, каждая из которых записана в конечной форме как результат обычного суммирования или интегрирования при условии, что температура не слишком низка. При обычных температурах электронно-возбужденные состояния обыкновенных молекул имеют такую низкую заселенность, что электронный статистический вес для простоты можно вычислить по фактору вырождения основного состояния $g_{эл}$. Таким же образом фактор $g_{ядр}$ учитывает вырождение, связанное с различной ориентацией ядерных спинов. Оба эти фактора, вместе с квантовым числом симметрии s включают обычно в функцию распределения вращательной энергии. Получаем:

$$Q^0 = \frac{Q_{\text{пост}}}{V} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} = \frac{(2\pi M k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{g_{эл} g_{ядр}}{s} \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3} \times \\ \times \prod_i \{ \exp [-(1/2) h \nu_i / kT] \} [1 - \exp (-h \nu_i / kT)]^{-1} \quad (2.4)$$

В этом выражении $Q_{\text{пост}}/V$ — функция распределения поступательной энергии, деленная на объем, она соответствует первому множителю последнего выражения, M — молекулярная масса, k и h — постоянные Больцмана и Планка соответственно, T — абсолютная температура. Второй и третьей частям окончательного выражения соответствует функция распределения вращательной энергии $Q_{\text{вр}}$, а A , B и C — главные моменты инерции. Для линейных молекул, у которых только две вращательные степени свободы, функция распределения вращательной энергии будет несколько отличной, а для одноатомных частиц в выражении для $Q_{\text{вр}}$ останутся только факторы вырождения. Для молекул водорода момент инерции мал, и значение функции распределения вращательной энергии, полученное интегрированием, отклоняется от получаемой суммированием истинной величины уже при комнатной температуре. Однако для приближенных расчетов можно использовать интегрированную форму, если температура незначительно ниже комнатной. В выражении (2.4) $Q_{\text{кол}}$ — функция распределения

колебательной энергии, состоящая из множителей для отдельных нормальных колебаний; ν_i соответствует нормальной частоте. Число видов колебаний равно для нелинейной молекулы $3N - 6$, а для линейной $3N - 5$, где N — число атомов. Для одноатомных частиц $Q_{\text{кол}}$ заменяется единицей. Для $Q_{\text{кол}}$, выраженного таким образом, самый низкий колебательный уровень целой молекулы имеет энергию $\sum_i \frac{1}{2} h\nu_i$, причем за начальную энергию принимается гипотетическое состояние с нулевыми колебаниями, как того требует выражение (2.3).

При высоких температурах квантовомеханическое поведение приближается к поведению, предсказываемому классической механикой. Одной из причин сравнения двух теорий является то, что часто наши теории еще далеки от той свободы, которая характерна для классического подхода, и возникает необходимость в корректировке классического выражения для квантовомеханического поведения реальных систем путем введения специальных поправочных факторов. Позднее это будет рассмотрено в связи с туннельным эффектом.

Если не учитывать множитель $g_{\text{эл}}g_{\text{ядр}}/s$, то вклады поступательной и вращательной энергии в (2.4) примут тот же вид, что и в классической механике, поскольку они получаются интегрированием при допущении, что энергия непрерывна. Для большинства молекул поправка необходима только в тех случаях, когда температура намного ниже комнатной. Классическая форма вклада колебательной энергии получается из выражения, входящего в (2.4) при $h\nu_i \ll kT$, и результат для каждой колебательной степени свободы становится равным $kT/h\nu_i$. Если из последнего результата нужно получить квантовомеханическое выражение, «квантовая поправка» будет

$$Q_i^{\text{попр}} = \frac{u_i \exp [-(1/2)u_i]}{1 - \exp (-u_i)} = \frac{1/2 u_i}{\text{sh } 1/2 u_i} \quad (2.5)$$

где $u_i = h\nu_i/kT$. При малых значениях u_i величина $Q_i^{\text{попр}}$ приближается к единице.

В переходном состоянии молекула находится не в минимуме на поверхности потенциальной энергии, а в ее седловине. При этом одно из нормальных колебаний включает движение вдоль координаты реакции, соответствующей максимуму потенциальной энергии. Частота этого нормального колебания мнимая, движение аperiодическое, и энергия колебаний нулевая. Это движение не что иное, как мода распада — координата, по которой происходит распад переходного состояния, и его частоту можно отождествить с ν_L^\ddagger из выражения (2.2).

Дифференцирование выражения для абсолютной скорости реакции несколькими способами приводит во всех случаях к одной и той же формуле. Нельзя требовать, чтобы приводимые ниже рассуждения были бы строгими или наиболее убедительными, но они дают некоторое представление о взаимосвязи между обсуждаемыми величинами.

Предположим, что движение переходного состояния вдоль координаты

реакции можно представить как реальное колебание с очень низкой частотой, тождественной вышеупомянутой $|\nu_L^\ddagger|$. Согласно выражению (2.5), для такой низкой частоты не требуется квантовой поправки и ее вклад в функцию распределения $kT/h|\nu_L^\ddagger|$ появится в виде множителя в полной функции распределения для переходного состояния. Оставшиеся $3N - 7$ (или в случае линейной системы $3N - 6$) обычных типов колебаний переходного состояния дадут произведение такого же вида, что и в (2.4). Если для расчета константы активационного равновесия, представленного уравнением (2.1), использовать выражение (2.3) и вклад распада переходного состояния в функцию распределения поместить перед правым членом, получим

$$K = \frac{kT}{h|\nu_L^\ddagger|} \cdot \frac{Q^{0\ddagger} Q_N^0 \dots}{Q_A^0 Q_B^0 \dots} \exp(-E_{\text{класс}}/RT) = \frac{kT}{h|\nu_L^\ddagger|} K^\ddagger \quad (2.6)$$

где $Q^{0\ddagger}$ является теперь функцией распределения на единицу объема переходного состояния, для которого *исключена мода распада*. Соответствующая константа равновесия K^\ddagger , определяемая из уравнения (2.6), и является константой активационного равновесия. Хотя во многих отношениях ее можно рассматривать как обычную константу равновесия, следует иметь в виду, что при получении ее из функций распределения мода распада переходного состояния должна расцениваться как несуществующая степень свободы. При применении выражения (2.4) к любому равновесию факторы вырождения для ядерных спинов $g_{\text{ядр}}$ будут взаимно исключаться, поскольку и в числителе, и в знаменателе окажется одинаковый набор ядер.

Выражение для абсолютной скорости реакции

Комбинируя уравнения (2.6) и (2.2), получим выражение для константы скорости реакции k_0 в условиях, когда коэффициенты активности равны единице:

$$k_0 = |\nu_L^\ddagger| K = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (2.7)$$

Может показаться странным, что константа скорости оказывается независимой от ν_L^\ddagger . Одним из объяснений этой кажущейся аномалии является следующее. Увеличение $|\nu_L^\ddagger|$ вызывает определенное увеличение скорости распада переходного состояния, но в соответствии с (2.6) это вызывает также уменьшение полной константы активационного равновесия K , и оба эффекта компенсируют друг друга.

Подробное изучение поверхностной потенциальной энергии показало, что в некоторых случаях число систем, движущихся вдоль координаты реакции в прямом направлении, не соответствует числу систем, действительно проходящих весь путь от начальной до конечной стадии. Последнее число может быть меньше первого благодаря некоторой определенной вероятности возвращения к исходному состоянию. Отношение между последним и

первым числом называют *трансмиссионным коэффициентом*, его обозначают через κ и иногда включают в выражение для скорости.

При выводе уравнения (2.2) мы предполагали, что реакция происходит через образование активированного комплекса M^\ddagger и его разложение на конечные продукты, т.е. по пути, который требует преодоления барьера потенциальной энергии, отделяющего исходные реагенты от продуктов реакции. Это классическое понимание, но, поскольку поведение атомов и молекул соответствует также законам и волновой механики, путь, при котором полная энергия меньше потенциальной энергии, полностью не запрещен. Малые массы могут туннелировать через барьер при условии, что он не слишком высок и не слишком широк. Это явление будет обсуждаться немного позже, а сейчас только введем поправочный фактор на туннелирование Q_t , который должен быть больше единицы, поскольку это явление увеличивает скорость по сравнению с предсказанной.

Полное выражение для скорости реакции можно получить с помощью выражений (2.2) и (2.6) и вышеупомянутого фактора:

$$k = \kappa Q_t \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^{0\ddagger} Q_N^0 \dots}{Q_A^0 Q_B^0 \dots} \left[\exp(-E_{\text{класс}}/RT) \right] \frac{\alpha_A \alpha_B \dots}{\alpha^\ddagger \alpha_N \dots} \quad (2.8)$$

Функции распределения, подобные приведенной в (2.4), справедливы только для довольно идеализированных условий, при которых молекулы не подвергаются сколько-нибудь заметному внешнему возмущению. Такие условия характерны только для газообразного состояния. Для других условий обычно необходимо ввести коэффициенты активности α , определенные относительно состояния идеального газа. Каждый такой коэффициент учитывает влияние окружения на определенные молекулы, и последняя часть выражения (2.8) служит для поправки константы скорости на отклонение в положении активационного равновесия, вызываемое влиянием извне.

Туннелирование

Хотя с первых дней возникновения квантовой механики квантовомеханическое туннелирование рассматривалось как физическое явление и объяснялось теоретически, лишь сравнительно недавно была ясно продемонстрирована важность этого явления для переноса атомных ядер в химических реакциях. Обзор работ по явлению туннелирования, включающий как первые предположения и обсуждения, так и успехи, достигнутые в недавнее время, можно найти в книге одного из ведущих специалистов в этой области Белла «Протон в химии» [3] *.

Как уже указывалось выше, туннелирование не следует рассматривать как отдельное самостоятельное явление; добавление поправочного фактора

* В 1980 г. вышла книга Белла «Туннельный эффект в химии» (Bell R. P., The Tunnel Effect in Chemistry, Chapman and Hall, London, New York, 1980). — Прим. перев.

Q_i к выражению для скорости реакции, как в (2.8), находится в полном соответствии с законами квантовой механики. Не только системам, энергия которых недостаточна для преодоления энергетического барьера, открывается другой путь, запрещенный классическими законами, но допускаемый принципами волновой механики (которые именно в таких случаях играют важную роль). Фактически и те системы, которые обладают достаточной энергией для того, чтобы свободно пройти над барьером в соответствии с классическими принципами, также подвергаются воздействию и частично возвращаются в исходное состояние, отражаясь от барьера. Однако высота барьера потенциальной энергии не превышает некоторого критического предела, а вероятность прохождения без отражения от барьера является плавной функцией, которая возрастает от нуля до единицы при увеличении энергии системы от нуля до бесконечности.

До сих пор поверхности потенциальной энергии были мало исследованы, и для некоторых реакций едва ли возможно предсказать фактор туннелирования. Напротив, можно надеяться, что экспериментальное изучение туннелирования даст некоторые сведения о величине барьеров потенциальной энергии. В связи с этим представляет интерес соотношение между поправочным фактором туннелирования и формой простых моделей барьера.

Из моделей, или карт поверхностей потенциальной энергии, подобных приведенным на рис. 2.2 и 2.5 и далее объясняемых в приложении А, очевидно, что исследуемые частицы, воспроизводящие движение системы, должны описывать кривую на своем пути из долины реагентов в долину продуктов. Поэтому рассмотрение туннелирования как одномерного по отношению к пространственным координатам является сверхупрощением, однако, как правило, используется именно такой подход для того, чтобы избежать слишком больших усложнений и неизвестных параметров.

Наиболее удобной и пригодной моделью контура барьера является парабола с вертикальной осью и восходящей вершиной. Ее форма полностью определяется высотой и шириной у основания, которые мы будем называть E и $2a$ соответственно. Недостатком такой модели является то, что параболическая форма барьера сохраняется от вершины до основания, тогда как естественный барьер, вероятнее всего, имеет форму колокола и его основание расширяется при самых низких значениях энергии. Однако эта область имеет, по-видимому, второстепенное значение, поскольку, если температура не слишком низка, туннелирование происходит главным образом через верхнюю, более узкую часть барьера, а форма параболы существенно упрощает математическую обработку.

Кривизна у вершины барьера соответствует отрицательной силовой постоянной ($-2E/a^2$) и мнимой частоте. Абсолютная величина последней, обозначаемая ν_i , играет важную роль при использовании данной модели. (Позднее она будет отождествлена с абсолютным значением ν_L^\ddagger из теории переходного состояния.)

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2E/a^2}{m} \right)^{1/2} = \frac{1}{\pi a} \left(\frac{E}{2m} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

В этом выражении m — приведенная масса вдоль координаты реакции. Если бы масса m колебалась в потенциальной яме, описываемой контуром перевернутого вершиной вниз барьера, получилась бы та же самая реальная частота ν_i .

Квантовомеханическое решение проблемы показывает, что вероятность прохождения через барьер ударяющихся о него частиц с массой m и энергией W будет [4, 5]

$$G(W) = \frac{1}{1 + \exp [2\pi(E - W)/\hbar\nu_i]} \quad (2.10)$$

При $W = E$ частица обладает минимальной энергией для того, чтобы, согласно классическим принципам, пройти через барьер, только коснувшись его вершины. Уравнение (2.10) показывает, что при этой энергии вероятность прохождения равна вероятности возвращения. При $W < E$ проницаемость барьера меньше половины, а при $W > E$ она находится между половиной и единицей. Интересно также изучить влияние увеличения массы, эквивалентного уменьшению ν_i при постоянстве остальных величин. При $W < E$ экспонента положительна и возрастает, приводя к уменьшению G . При $W > E$ экспонента отрицательна, абсолютное значение ее возрастает, приводя к увеличению G . Таким образом, вблизи значений $W = E$ функция $G(W)$ будет более крутой, вблизи же конечных пределов, приближающихся к классическим, $G = 0$ для $W < E$ и $G = 1$ для $W > E$.

В реальных системах энергия сталкивающихся частиц подчиняется тепловому распределению. Исходя из классического поведения и распределения Больцмана, долю прошедших барьер частиц можно представить следующим образом:

$$\int_E^\infty e^{-W/kT} dW / \int_0^\infty e^{-W/kT} dW = e^{-E/kT} \quad (2.11)$$

Если поведение квантовомеханическое, эта доля будет выражаться несколько иначе:

$$\int_0^\infty G(W) e^{-W/kT} dW / \int_0^\infty e^{-W/kT} dW = \frac{1}{kT} \int_0^\infty G(W) e^{-W/kT} dW \quad (2.12)$$

Отношение этих двух выражений и даст поправочный фактор туннелирования

$$Q_i = \frac{1}{kT} e^{E/kT} \int_0^\infty G(W) e^{-W/kT} dW \quad (2.13)$$

Хотя теория абсолютных скоростей реакции предопределяет более сложную температурную зависимость, чем простое уравнение Аррениуса, полученное приложением классического энергетического порога к функции

распределения Больцмана, обычно к выражению абсолютной скорости, подобному (2.8), добавляют фактор туннелирования в виде (2.13), и тогда ν_i отождествляется с $|\nu_L^*|$. Следует отметить, что высота барьера, используемая в поправке на туннелирование, включает разницу энергий нулевых колебаний между переходным и начальным состояниями и потому не независима от изотопного состава.

Если $G(W)$ из выражения (2.10) ввести в (2.13), интегрирование даст ряд, который можно записать в виде

$$Q_i = \frac{\frac{1}{2}u_i}{\sin \frac{1}{2}u_i} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp\left(\frac{u_i - 2n\pi}{u_i} \alpha\right)}{\frac{u_i - 2n\pi}{u_i}} \quad (2.14)$$

где $u_i = \hbar\nu_i/kT$, а $\alpha = E/kT$. Существует несколько способов записи ряда, но (2.14) наиболее удобен, по крайней мере для программирования при пользовании карманным калькулятором. Каждый раз, когда u_i становится кратным 2π , первый член и один из членов суммы стремятся каждый к бесконечности, но взятые вместе, они дадут конечную величину. Ряды быстро сходятся; если $2p\pi < u_i < 2(p+1)\pi$, то члены с $n > p+1$ дают отрицательный вклад. При u_i , меньшем пяти, первый член сам дает хорошее приближение при условии, что E по крайней мере порядка $20kT$. Частоты колебаний, как правило, даются в волновых числах (обратных сантиметрах, см^{-1}), и, если затем они обозначаются символом $\bar{\nu}$, это подразумевает, что $\bar{\nu} = \nu/c$, где c — скорость света, выраженная в сантиметрах в секунду ($\text{см}/\text{с}$). Таким образом $u_i < 5$ соответствует $\bar{\nu}_i < 5kT/\hbar c$, или около 1000 см^{-1} при комнатной температуре. Если этот предел не превышает и $\alpha > 20$, туннельный эффект можно считать независимым от высоты барьера до тех пор, пока кривизна, а следовательно, и ν_i постоянны, поскольку первый член в выражении для Q_i является функцией только ν_i . Как правило, Q_i возрастает с увеличением u_i и α , последнее — при условии, что u_i не слишком мало. Таким образом, Q_i увеличивается с понижением температуры. Увеличение туннелирующей массы уменьшает u_i , а отсюда и Q_i .

Первый член в выражении (2.14) имеет близкое сходство с квантовой поправкой (2.5) на вклад колебаний в классическую функцию распределения. Точно так же Q_i можно рассматривать как поправку к классическому поведению молекулы при ее движении вдоль координаты реакции. Такое поведение подразумевалось при выводе формулы для скорости реакции, когда допускалось, что прохождение над барьером необходимо и достаточно.

В старой литературе туннельный эффект часто учитывался с помощью выведенной ранее так называемой поправки Вигнера [6], которая состоит из двух первых членов ряда, полученного раскрытием первого члена выражения для Q_i через u_i :

$$Q_i = 1 + \frac{u_i^2}{24} + \dots \quad (2.15)$$

До тех пор пока предполагается, что барьер симметричный, соседние части поверхности потенциальной энергии находятся на одном уровне по обеим сторонам барьера. Если это не так, туннелирование имеет место только через ту часть барьера, которая выше окружения с обеих сторон, поскольку туннелирование предполагает, что частица может проходить с любой стороны. Таким образом, высоту E следует измерять с той стороны, где она наименьшая, независимо от направления реакции. Для очень «горбатой» реакции туннелирование будет незначительно, несмотря на высокий порог потенциальной энергии.

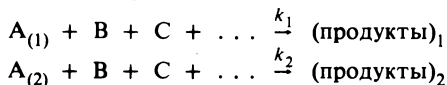
Поскольку туннелирование зависит от массы, казалось бы, оно должно играть существенную роль только в случае движения очень легких ядер. Однако экспериментальные результаты показывают, что это явление оказывается практически важным не только в тех реакциях, где приведенная масса вдоль координаты реакции близка к массе протона, как, например, в реакциях с переносом протона, но также и в реакциях, включающих комбинацию движения протонов и более тяжелых атомов, например в отщеплении по согласованному механизму. (Эти результаты будут описаны в разд. 5.2.) На первый взгляд это может показаться удивительным, но туннелирование тяжелых атомов полностью согласуется с данными Меландера и Бергмана [7], осуществившими модельные расчеты отщепления протона от СН-кислот мезомерными анионами. Мезомерия способствует тому, что отщепление протона сопровождается движением некоторых тяжелых атомов; это учитывается в модели с помощью недиагональных силовых постоянных. Введение таких силовых постоянных действительно увеличивает приведенную массу вдоль координаты реакции (что измеряется уменьшением отношения $\nu_{\text{LH}}^*/\nu_{\text{LD}}^*$), но при этом увеличивается и абсолютное значение $|\nu_{\text{LH}}^*|$, указывая на то, что Q_i также растет. Объяснение заключается в том, что движение вдоль координаты реакции таково, что недиагональные члены дают отрицательный вклад в потенциальную энергию. Так, при наличии недиагональных членов кривизна барьера оказывается более ощутимой, чем в их отсутствие, и это более чем компенсирует увеличение массы. Сцепление между протоном и двухатомной молекулой через диагональные силовые постоянные деформационных колебаний, введенные для того, чтобы имитировать взаимодействие с полярным растворителем, оказывает противоположное влияние на $|\nu_{\text{LH}}^*|$, поскольку диагональные члены содержат квадраты координат смещения и могут дать только положительный вклад в потенциальную энергию.

Помимо использования результатов исследования изотопного эффекта (о чем сказано ниже), туннелирование можно зафиксировать точным измерением скорости реакции в широком интервале температур. Если результаты таких измерений представить на аррениусовском графике с логарифмом константы скорости как функции от T^{-1} , то при наличии туннельного эффекта кривая должна выгнуться вверх, тогда как в противном случае получится почти прямая линия, отвечающая уравнению $\ln k = \ln A - E_A/RT$. Это связано с тем, что при бесконечно высокой температуре u_i равно ну-

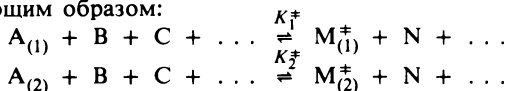
лю, но с понижением температуры u , возрастает, обуславливая увеличение $\ln Q_i$ от нуля при $T^{-1} = 0$ до положительных значений. Если энергию активации определить как $-Rd\ln k/d(T^{-1})$, то для прямой линии это будет равно E_A , а при наличии туннельного эффекта получится значение, меньшее E_A . Также если небольшой сегмент кривой экстраполировать к $T^{-1} = 0$ в направлении касательной, отрезок будет меньше $\ln A$. При отсутствии таких данных сам характер кривизны может служить признаком туннелирования. Из экспериментальных результатов высокой степени точности возможно в принципе определить параметры ν_i и E (а отсюда и $\alpha\sqrt{m}$) путем анализа формы кривой [8]. К сожалению, аналогичная кривизна может возникать также в результате экспериментальных осложнений.

2.1.2. СООТНОШЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ДЛЯ ИЗОТОПНЫХ РЕАГЕНТОВ

Теперь исследуем относительные величины констант скоростей для двух изотопных реагентов, ограничиваясь простым случаем, когда только один из реагентов, скажем А, является изотопно меченным и переходное состояние содержит только одну молекулу изотопного реагента. Кроме того, будем считать, что побочные продукты не являются изотопно мечеными. Тогда две реакции с соответствующими константами скоростей (k) можно записать в виде уравнений



а два активационных равновесия (K^\ddagger) без учета моды распада представить следующим образом:



где подстрочными индексами обозначен некоторый изотопный состав данного соединения, а отсутствие подстрочного индекса означает, что соединение не является изотопно меченным. Одна или несколько молекул В, С и т.д., участвующих в образовании переходного состояния, могут быть идентичны молекуле А, но тогда эти дополнительные молекулы А должны иметь одинаковый изотопный состав в обеих сравниваемых реакциях. Причем для тех случаев, когда различие изотопного состава молекул $A_{(1)}$ и $A_{(2)}$ четко не установлено, на него не налагается никаких ограничений. Такое положение дает возможность охватить наиболее часто встречающиеся экспериментальные условия, представляющие практический интерес.

Если к рассматриваемой системе применить выражение (2.8) и пренебречь мало известным влиянием изотопного состава на трансмиссионный коэффициент и на коэффициенты активности α_A и α^\ddagger , то получим уравнение

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q_{I(1)}}{Q_{I(2)}} \cdot \frac{Q_1^{0+}}{Q_2^{0+}} \cdot \frac{Q_{A(2)}^0}{Q_{A(1)}^0} = \frac{Q_{I(1)}}{Q_{I(2)}} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s \quad (2.16)$$

в котором все остальные величины исчезнут в результате сокращения. (Поскольку поверхность потенциальной энергии изотопных систем инвариантна, $E_{\text{класс}}$ в обоих случаях одинакова.) Так как изотопный эффект, вызываемый туннелированием, только недавно стали принимать во внимание, а отношение Q_i имеет свойства, несколько отличные от свойств соотношений функций распределения, удобнее рассматривать их отдельно, а последнюю часть выражения (2.16) обозначить символом $(k_1/k_2)_s$ и называть «полуклассическим отношением скоростей». Введение подобной условности указывает на то, что принимается во внимание квантование колебательной энергии, тогда как туннелирование не учитывается. Разделение на два множителя служит удобным артефактом.

Теперь введем в $(k_1/k_2)_s$ функции распределения согласно (2.4). При этом следует иметь в виду, что в случае применения функций распределения к активационному равновесию ядерные факторы вырождения сокращаются. Электронные факторы вырождения $g_{эл}$ сокращаются при введении в (2.16), поскольку изотопные молекулы имеют одинаковую электронную структуру. Квантовые числа симметрии, которые незначительны и никогда не приводят к перераспределению изотопов, перенесем в левую часть уравнения, а $h\nu_i/kT$ обозначим через u_i .

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s \cdot \frac{s_1^+}{s_2^+} \cdot \frac{s_2}{s_1} &= \left(\frac{M_1^+}{M_2^+} \cdot \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \left(\frac{A_1^+ B_1^+ C_1^+}{A_2^+ B_2^+ C_2^+} \cdot \frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1} \right)^{1/2} \times \\ &\times \prod_i^{3N^+-7} \left(\frac{\exp(1/2 u_{i(2)}^+)}{\exp(1/2 u_{i(1)}^+)} \times \frac{1 - \exp(-u_{i(2)}^+)}{1 - \exp(-u_{i(1)}^+)} \right)^{3N-6} \left(\frac{\exp(1/2 u_{i(1)})}{\exp(1/2 u_{i(2)})} \times \frac{1 - \exp(-u_{i(1)})}{1 - \exp(-u_{i(2)})} \right) = \\ &= \left(\frac{M_1^+}{M_2^+} \times \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \left(\frac{A_1^+ B_1^+ C_1^+}{A_2^+ B_2^+ C_2^+} \times \frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1} \right)^{1/2} \times \prod_i^{3N^+-7} \frac{\text{sh } 1/2 u_{i(2)}^+}{\text{sh } 1/2 u_{i(1)}^+} \prod_i^{3N-6} \frac{\text{sh } 1/2 u_{i(1)}}{\text{sh } 1/2 u_{i(2)}} \quad (2.17) \end{aligned}$$

Здесь N^+ обозначает число атомов в переходном состоянии, а N — число атомов в изотопном реагенте. В тех случаях, когда переходное состояние и (или) реагент линейны, число колебательных степеней свободы возрастает на единицу, а A , B и C заменяются двумя равными моментами инерции. Для одноатомного реагента вклады вращательной и колебательной энергии равны единице. Иногда произведение молекулярных масс и моментов инерции обозначают символом MMI:

$$\left(\frac{M_1^+}{M_2^+} \cdot \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \left(\frac{A_1^+ B_1^+ C_1^+}{A_2^+ B_2^+ C_2^+} \cdot \frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1} \right)^{1/2} = \text{MMI}$$

функции распределения — символом EXC для возбужденного состояния:

$$\prod_i^{3N^* - 7} \frac{1 - \exp(-u_{i(2)}^*)}{1 - \exp(-u_{i(1)}^*)} \prod_i^{3N - 6} \frac{1 - \exp(-u_{i(1)})}{1 - \exp(-u_{i(2)})} = \text{EXC}$$

и символом ZPE для энергии нулевых колебаний [9]:

$$\prod_i^{3N^* - 7} \frac{\exp(\frac{1}{2}u_{i(2)}^*)}{\exp(\frac{1}{2}u_{i(1)}^*)} \prod_i^{3N - 6} \frac{\exp(\frac{1}{2}u_{i(1)})}{\exp(\frac{1}{2}u_{i(2)})} = \text{ZPE}$$

Уравнение (2.17) удобно использовать при рассмотрении систем, для которых моменты инерции хорошо известны или по крайней мере известно, что они большие и потому нечувствительны к различию изотопных масс. В таких системах, так же как и в молекулах, содержащих изотопы водорода, основные эффекты возникают в связи с различием энергии нулевых колебаний. Для изотопов более тяжелых элементов умеренный общий эффект уже не связан с этим фактором и потому удобно исключить моменты инерции (и одновременно молекулярные массы) посредством правила произведений Теллера — Редлиха для изотопных молекул [10]. Последнее основано на инвариантности силового поля таких молекул; применительно к изотопным реагентам оно дает выражение

$$\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{3/2} \left(\frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2}\right)^{1/2} = \prod_i^N \left(\frac{m_{i(1)}}{m_{i(2)}}\right)^{3/2} \prod_i^{3N - 6} \frac{\nu_{i(1)}}{\nu_{i(2)}} \quad (2.18)$$

где m обозначает атомную массу. Первое большое произведение включает все атомы реагента, но отношение для индивидуального атома отклоняется от единицы только в том случае, когда данный атом является изотопно меченным. Для линейной молекулы последнее произведение состоит из $3N - 5$ соотношений частот, а вместо A , B и C появляются два равных момента инерции. Применяя правило произведений к переходному состоянию, удобнее записать мнимую частоту ν_L^\ddagger отдельно и поместить ее перед первым членом:

$$\left(\frac{M_1^\ddagger}{M_2^\ddagger}\right)^{3/2} \left(\frac{A_1^\ddagger B_1^\ddagger C_1^\ddagger}{A_2^\ddagger B_2^\ddagger C_2^\ddagger}\right)^{1/2} = \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} \prod_i^{N^\ddagger} \left(\frac{m_{i(1)}^\ddagger}{m_{i(2)}^\ddagger}\right)^{3/2} \prod_i^{3N^\ddagger - 7} \frac{\nu_{i(1)}^\ddagger}{\nu_{i(2)}^\ddagger} \quad (2.19)$$

Поскольку мнимая частота не входит в последнее произведение, оно содержит $3N^\ddagger - 7$ соотношений частот для нелинейного переходного состояния и $3N^\ddagger - 6$ для линейного. В последнем случае вместо A^\ddagger , B^\ddagger и C^\ddagger появятся два равных момента инерции, точно так же как для любой линейной молекулы.

Прежде чем ввести (2.18) и (2.19) в выражение (2.17), рассмотрим вопрос об атомных массах. Все атомы, которые являются изотопно мечеными в реагенте, будут изотопно мечеными и в переходном состоянии.

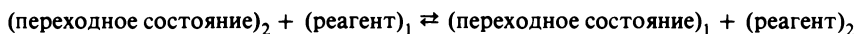
При введении (2.18) и (2.19) мы должны разделить последнее уравнение на первое, при этом соотношения масс изотопно меченных атомов сократятся. Тогда, используя для соотношений реальных частот символ u , мы получаем новый вариант выражения (2.17):

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s \cdot \frac{s_1^\dagger}{s_2^\dagger} \cdot \frac{s_2}{s_1} = \frac{\nu_{L(1)}^\dagger}{\nu_{L(2)}^\dagger} \prod_i^{3N^\dagger-7} \left(\frac{u_{i(1)}^\dagger}{u_{i(2)}^\dagger} \cdot \frac{\exp[(1/2)u_{i(2)}^\dagger]}{\exp[(1/2)u_{i(1)}^\dagger]} \cdot \frac{1 - \exp(-u_{i(2)}^\dagger)}{1 - \exp(-u_{i(1)}^\dagger)} \times \right. \\ \left. \times \prod_i^{3N^\dagger-6} \left(\frac{u_{i(2)}}{u_{i(1)}} \cdot \frac{\exp[(1/2)u_{i(1)}]}{\exp[(1/2)u_{i(2)}]} \cdot \frac{1 - \exp(-u_{i(1)})}{1 - \exp(-u_{i(2)})} \right) \right) \quad (2.20)$$

Интересно проанализировать выражение (2.20) более подробно. Если обозначить произведение двух больших произведений через P и пренебречь квантовыми числами симметрии, то

$$P = \frac{\nu_{L(2)}^\dagger}{\nu_{L(1)}^\dagger} \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s = \frac{\frac{kT}{h\nu_{L(1)}^\dagger} K_1^\dagger}{\frac{kT}{h\nu_{L(2)}^\dagger} K_2^\dagger}$$

где последний член получается с учетом выражения (2.7). Сравнение этого выражения с (2.6) показывает, что P равно отношению полных констант активационного равновесия K_1/K_2 . Это отношение и есть константа равновесия для реакции изотопного обмена:



Такое обменное равновесие, как предсказывает классическая механика, не должно приводить к перераспределению изотопов. Действительно, как можно видеть из (2.20), при повышенных температурах, соответствующих малым значениям u , P приближается к единице. Сравнение с выражением (2.5) показывает, что P состоит исключительно из тех квантовых поправочных факторов на моды колебаний двух реагентов и двух переходных состояний, которые соответствуют реальным частотам. Может возникнуть вопрос, почему не введен поправочный фактор на моду распада. Ответ заключается в том, что последняя рассматривается как классическое движение и потому не дает вклада в перераспределение изотопов. Таким образом, не имеет значения, включена частота или нет, ибо она входит в P как множитель, равный единице.

Множитель $\nu_{L(1)}^\dagger/\nu_{L(2)}^\dagger$, не входящий в P , учитывает разницу в частоте распада двух переходных состояний. При очень высоких температурах этот фактор является единственным, связанным с возникновением кинетического изотопного эффекта.

Из-за сложной функциональной зависимости выражений, входящих в (2.17) и (2.20), от температуры (через u , где $u = h\nu/kT$) невозможно выве-

сти какие-либо общие положения относительно температурной зависимости полуклассического изотопного эффекта. Однако можно сказать, что в большинстве случаев эффект, как правило, ослабевает при повышении температуры. В области довольно низких температур, где $\hbar\nu \gg kT$ и где множитель, соответствующий возбужденному состоянию, приближается к единице, определяющим становится множитель, соответствующий энергии нулевых колебаний:

$$\frac{d \ln (k_1/k_2)_s}{dT} = \frac{\hbar}{2kT^2} \left[\sum_i^{3N-7} (\nu_{i(1)}^\ddagger - \nu_{i(2)}^\ddagger) - \sum_i^{3N-6} (\nu_{i(1)} - \nu_{i(2)}) \right]$$

Эта производная от температуры обычно отрицательна, так как разница частот положительна, если индекс (1) относится к легким частицам и в сумму входят более чувствительные к изменению изотопного состава частоты. Если построить графическую зависимость $\ln(k_1/k_2)_s$ от T^{-1} , получается прямая линия с положительным наклоном:

$$\frac{d \ln (k_1/k_2)_s}{d(T^{-1})} = \frac{\hbar}{2k} \left[- \sum_i^{3N-7} (\nu_{i(1)}^\ddagger - \nu_{i(2)}^\ddagger) + \sum_i^{3N-6} (\nu_{i(1)} - \nu_{i(2)}) \right]$$

Наклон соответствует разнице между разностями энергий нулевых колебаний реагента и переходного состояния для легких и тяжелых частиц (все разности — деленные на постоянную Больцмана). Эта двойная разность всегда положительна, по крайней мере для первичных изотопных эффектов. Принимая во внимание, что аррениусовская энергия активации E_A может быть определена как $-Rd \ln k/d(T^{-1})$, а $R = Nk$ (где N — число Авогадро), получаем следующее простое соотношение для энергий активации изотопных соединений и энергий нулевых колебаний:

$$\begin{aligned} E_{A(1)} - E_{A(2)} &= -R \frac{d \ln (k_1/k_2)_s}{d(T^{-1})} = \\ &= \frac{N\hbar}{2} \left[\sum_i^{3N-7} (\nu_{i(1)}^\ddagger - \nu_{i(2)}^\ddagger) - \sum_i^{3N-6} (\nu_{i(1)} - \nu_{i(2)}) \right] \end{aligned}$$

Может оказаться полезным сравнение этого выражения и рис. 2.1, на котором указанная величина равна также $\Delta\Delta H^\ddagger = \Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$.

Как уже говорилось, при очень высоких температурах только член $\nu_{L(1)}^\ddagger/\nu_{L(2)}^\ddagger$ ответствен за отклонение величины $(k_1/k_2)_s$ от единицы. Это очевидно из выражения (2.20), в котором при таких условиях большие произведения стремятся к единице. Поскольку соотношение частот распада не

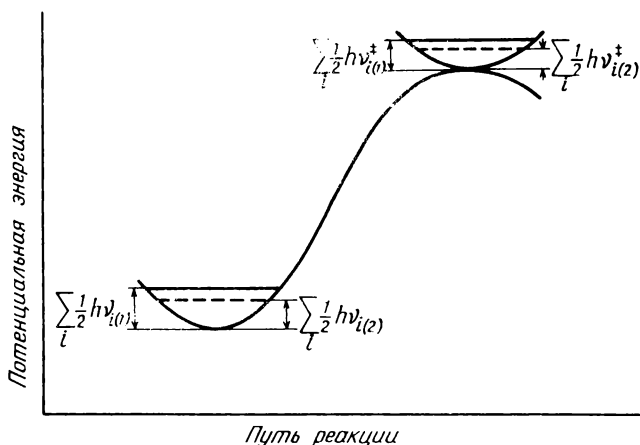


Рис. 2.1. Профиль потенциальной энергии вдоль пути реакции. Указаны уровни энергии нулевых колебаний изотопных реагентов и переходных состояний.

зависит от температуры, при очень высоких температурах температурный коэффициент члена $(k_1/k_2)_s$ равен нулю.

Выражения (2.17) и (2.20) эквивалентны, и для конкретной цели можно выбрать то, которое наиболее удобно в данном случае. Уравнение (2.20) было выведено (в несколько иной форме) в 1949 г. Бигеляйзенем [11], применившим квантовые поправки к активационному равновесию в соответствии с принципами, развитыми им совместно с Майером в 1947 г. для равновесия изотопных систем [12]. В ранних публикациях соотношение $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ обычно представлялось эквивалентным соотношением $(m_2^*/m_1^*)^{1/2}$, где m^* — приведенная масса вдоль координаты распада. В 1950 г. Меландер [13] рассматривал изотопные эффекты водорода в терминах выражения (2.17), которые он вывел непосредственно из обычной формулы для абсолютных скоростей реакций. Ниже оба эти выражения обсуждаются отдельно и вклад туннелирования $Q_{L(1)}/Q_{L(2)}$ рассмотрен в ходе каждого отдельного обсуждения отношения $(k_1/k_2)_s$.

Трансмиссионный коэффициент

При выводе выражения (2.16) с помощью (2.8) трансмиссионные коэффициенты двух изотопных реагентов были опущены. Хотя расчеты траекторий по отдельным модельным системам могут дать интересные результаты, едва ли возможно сделать обобщения относительно вкладов изотопных эффектов, введенных с помощью этих коэффициентов. Хотя справедливость пренебрежения трансмиссионным коэффициентом и неоспорна, подобная практика стала общепринятой при рассмотрении изотопных эффектов.

Коэффициенты активности

Коэффициенты активности, имеющиеся в выражении (2.8), также не были включены в (2.16). Поскольку предполагалось, что только реагент А и переходное состояние являются изотопно меченными, в (2.16) должен был появиться множитель $\alpha_{2A(1)}^{\dagger}/\alpha_{1A(2)}^{\dagger}$. Мало известно о перераспределении изотопов при взаимодействии между растворенным веществом, содержащим изотопно меченные молекулы, и неизотопным растворителем. До тех пор пока изотопно меченные атомы не участвуют в специфических взаимодействиях, а эти взаимодействия различны в реагенте и в переходном состоянии, изотопный эффект, вероятно, незначителен. В настоящее время не существует общей трактовки влияния растворителя на соотношение констант скоростей; в разд. 3.8 приводится обсуждение многочисленных результатов, полученных при расчетах различного рода моделей взаимодействия изотопных реагентов и переходных состояний с растворителем, не содержащим изотопно меченных молекул. Однако при таком подходе рассматривают ту часть взаимодействия, которая касается наличия метки в реагенте или переходном состоянии и не связана с коррекцией свободной энергии за счет использования коэффициентов активности изотопных молекул, и в дальнейшем мы не будем включать эти коэффициенты активности в обсуждение.

2.2. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДА

Водород — самый легкий из всех элементов, и относительное различие скоростей реакций между молекулами, изотопными по водороду, может быть намного больше соответствующих различий для молекул, изотопных по любому другому элементу. Этот факт предсказуем как из полуклассического выражения для изотопного эффекта, так и из выражения для вклада туннелирования. Полагают, что при очень высоких температурах или при каких-либо других необычных экспериментальных условиях атомы или ионы водорода не могут существовать независимо в химических системах. Например, протоны всегда настолько сильно сольватированы, что можно считать, что они включены в обычную химическую связь, а перенос водорода от одной молекулы к другой следует представлять как трехцентровую реакцию. Другим характерным отличием водорода от более тяжелых элементов является его колебательное поведение. Благодаря малой атомной массе водорода его валентные и деформационные колебания относительно скелета тяжелых атомов молекулы можно считать подобными нормальным модам колебаний в приближенных теоретических рассмотрениях [14]. В связи с перечисленными особенностями изотопные эффекты водорода удобнее обсуждать в отдельном разделе.

2.2.1. ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ СООТНОШЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ДЛЯ РЕАГЕНТОВ, ИЗОТОПНЫХ ПО ВОДОРОДУ

Целесообразно начать рассмотрение изотопных эффектов водорода с выражения (2.17), записав его в следующем виде:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s \times \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \times \frac{s_2}{s_1} &= \left(\frac{M_1^\ddagger}{M_2^\ddagger} \times \frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \left(\frac{A_1^\ddagger B_1^\ddagger C_1^\ddagger}{A_2^\ddagger B_2^\ddagger C_2^\ddagger} \times \frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1}\right)^{1/2} \times \\ &\times \prod_i^{3N-7} \frac{1 - e^{-u_{i(2)}}}{1 - e^{-u_{i(1)}}} \prod_i^{3N-6} \frac{1 - e^{-u_{i(1)}}}{1 - e^{-u_{i(2)}}} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\sum_i^{3N-7} (u_{i(1)}^\ddagger - u_{i(2)}^\ddagger) - \sum_i^{3N-6} (u_{i(1)} - u_{i(2)}) \right] \right\} \quad (2.21) \end{aligned}$$

(Здесь число колебательных степеней свободы берется для нелинейных молекул, в других случаях необходима модификация.) Далее будут обсуждаться различные множители, входящие в выражение (2.21).

Оценка содержащего молекулярные массы множителя, который обычно близок к единице, тривиальна. При изотопном замещении водорода в молекулах, содержащих более тяжелые атомы, такие, как углерод, главные моменты инерции будут меняться незначительно. Более того, эти изменения будут, по крайней мере частично, взаимно сокращаться в отношении для переходных состояний и отношении для реагентов. Для молекул известной конформации можно рассчитать реальные моменты инерции отдельных фрагментов. Однако за счет этого фактора, как правило, не следует ожидать значительных эффектов.

Множитель, соответствующий возбужденным состояниям, содержит функции распределения колебательной энергии в виде $(1 - e^{-u})^{-1}$, т.е. в той форме, которую они имеют, если за начальную энергию принять уровень энергии нулевых колебаний. Если расстояние $h\nu$ между этим уровнем и следующим колебательным уровнем велико по сравнению с kT , последний уровень мало заселен или, другими словами, колебательная степень свободы является мало возбужденной. Поскольку значение $u = h\nu/kT$ велико, множитель, соответствующий возбужденному состоянию, приближается к единице. Колебательные степени свободы, в которых атом водорода играет важную роль, обычно имеют частоты не ниже 500 см^{-1} для ^3H , что соответствует $e^{-u} < 0,1$ при комнатной температуре. Так как в большинстве обычных молекул атомы, соседние с водородом, значительно превосходят его по массе, допустимо рассматривать эти более тяжелые атомы как покоящиеся и считать, что валентные и деформационные колебания связей водород — тяжелый атом играют роль нормальных колебаний. В таком случае частоты трех изотопов водорода будут находиться в отноше-

нии

$$\nu_H : \nu_D : \nu_T = 1 : 2^{-1/2} : 3^{-1/2} \quad (2.22)$$

и иметь некоторый максимум, зависящий от изотопного состава. Очевидно, что множитель, соответствующий возбужденному состоянию, не может вносить заметного вклада в изотопный эффект, поскольку для каждого члена $1 - e^{-u}$ отклонение от единицы имеется всегда в одном направлении и всегда будет иметь место некое сокращение между переходным состоянием и реагентом, даже если в произведении для переходного состояния мода одного из изотопов теряется, превращаясь в моду распада.

Первичный изотопный эффект. Наиболее важным множителем является последний, экспоненциальный член выражения (2.21) — множитель, соответствующий энергии нулевых колебаний. Его отклонение от единицы может быть ощутимым, когда по той или иной причине две суммы в экспоненте не совпадают. Это наиболее очевидно для первичного изотопного эффекта водорода, в случае, когда мода одного из изотопов реагента превращается в моду распада переходного состояния. Тогда в сумме для реагента окажутся три заметные разницы $u_{i(1)} - u_{i(2)}$, тогда как в сумме для переходного состояния их будет только две. Например, если мода валентного колебания с частотой $\bar{\nu} = 3000 \text{ см}^{-1}$ для протия и несколько большей $3000/\sqrt{2}$, скажем 2200 см^{-1} , для дейтерия становится модой распада, а два деформационных колебания остаются неизменными, то в последней сумме появится одна разность, которая останется несокращенной. Эта разность составляет $u = hc(3000 - 2200)/kT$, или около 3,86 при 25°C , что дает $\exp 1,93 = 6,9$ для $(k_H/k_D)_s$ без учета возможных квантовых чисел симметрии. Аналогичная частота 1800 см^{-1} для трития дает $(k_H/k_T)_s = 18$ при той же температуре.

Вторичный изотопный эффект. Если в реагенте имеется изотопный по водороду атом, не участвующий непосредственно в реакции, но расположенный относительно реакционного центра таким образом, что его силовые постоянные изменяются в ходе реакции, u -разность реагентов соответствует разности переходных состояний, а сумма, соответствующая реагентам, зачастую будет превышать сумму, соответствующую переходным состояниям, из-за уменьшения силовых постоянных последних. Скажем, если сумма частот неизотопных реагентов превышает сумму частот неизотопных переходных состояний на 300 см^{-1} , то соответствующая разность для обоих дейтерированных аналогов составляет 220 см^{-1} . Тогда в вышеприведенном примере экспонента будет равна одной десятой, а соотношение констант скоростей будет корнем десятой степени, т.е. $(k_H/k_D)_s = 1,21$. Это и есть порядок величины вторичных изотопных эффектов во многих случаях.

Возникает вопрос, насколько может быть важен множитель, соответствующий возбужденному состоянию, если полный эффект измеряется такой умеренной величиной, как в последнем примере. Оказывается, что и для

этого множителя сокращение также будет более полным. Это можно показать на следующем простом примере. Допустим, что при переходе неизотопных частиц реагента к переходному состоянию влиянию подвергается только мода одного колебания, частота которого при этом понижается от 1000 до 700 см⁻¹. Можно предположить, что соответствующие цифры для дейтерированного аналога будут соответственно 740 и 520 см⁻¹. Тогда несокращенный остаток множителя, соответствующего возбужденному состоянию, будет $[1 - \exp(-2,51)] \cdot [1 - \exp(-4,83)] \cdot [1 - \exp(-3,38)]^{-1} \times [1 - \exp(-3,57)]^{-1} = 0,97$. Хотя выбранный интервал частот довольно низок и, по-видимому, должен усиливать влияние фактора, соответствующего возбужденному состоянию, тем не менее важность последнего мала по сравнению со значением фактора, соответствующего энергии нулевых колебаний в случае вторичных изотопных эффектов, точно так же как это имеет место и в случае первичных изотопных эффектов.

Эффект энергии нулевых колебаний. Как показано в гл. 3, полное выражение для соотношения констант скоростей реакций можно использовать без всяких затруднений в расчетах с помощью ЭВМ, однако для рассмотрения основных принципов предпочтительнее пользоваться простым выражением, несмотря на то что оно несколько приближенно. По-видимому, в случаях с изотопами водорода вполне надежно рассматривать полуклассическую компоненту выражения для соотношения констант скоростей как чисто экспоненциальную, а изотопный эффект как чистый эффект энергии нулевых колебаний при условии, что температура не слишком высока. Таким образом, полуклассическое отношение констант скоростей может быть довольно точно представлено формулой:

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s \times \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \times \frac{s_2}{s_1} = \exp \left\{ -\frac{hc}{2kT} \left[\sum_i^{3N^\ddagger-7} (\bar{\nu}_{i(1)}^\ddagger - \bar{\nu}_{i(2)}^\ddagger) - \sum_i^{3N-6} (\bar{\nu}_{i(1)} - \bar{\nu}_{i(2)}) \right] \right\} \quad (2.23)$$

В изложенных выше простых рассуждениях предполагалось, что внутри каждой отдельно взятой суммы имеет место значительное взаимное сокращение соответствующих частот, когда они относятся к неизотопным фрагментам, и частоты изотопных частиц могут привести к различиям между суммой для переходных состояний и суммой для реагентов, которые могут быть соизмеримы при условии, что их моды не подвергаются существенным изменениям.

Природу двойного различия в экспоненте выражения (2.23) легче понять с помощью рис. 2.1, на котором показаны уровни энергии нулевых колебаний обоих переходных состояний и обоих реагентов вместе с профилем потенциальной энергии. Профиль можно представить как разрез поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции. В седловине путь реакции совпадает с нормальной координатой переходного состояния, которая называется координатой реакции и соответствует максимуму потенциальной

энергии. Нормальная мода, соответствующая этой координате, аperiodическая и не имеет энергии нулевых колебаний, но переходное состояние имеет еще $3N^* - 7$ нормальных координат, которые соответствуют минимуму потенциальной энергии и периодическим модам и обладают энергией нулевых колебаний. Это показано символически на вершине профиля. Существенной особенностью (2.23), так же как и (2.21) и других подобных выражений, является то, что разница в высоте между долиной реагентов и центром седловины не имеет прямого отношения к величине изотопного эффекта. Эта разница, называемая $E_{\text{класс}}$, была опущена при выводе выражения (2.16) из (2.8).

Некоторые особые случаи. Как отмечалось выше, выражение (2.23) не следует использовать для случаев, когда температура слишком высока, так как множитель, соответствующий возбужденным состояниям в выражении (2.21), был аппроксимирован к единице. Эквивалентным утверждением является то, что для всех реальных мод колебаний должно сохраняться неравенство $h\nu \gg kT$. Иногда рассматриваются более или менее гипотетические случаи, в которых эти условия нарушаются даже при комнатной температуре. В переходном состоянии две реальные моды колебаний участвующего в реакции водорода, которые обычно рассматриваются как деформационные колебания, могут иметь аномально низкие частоты. В предельном случае при $h\nu \ll kT$ $1 - e^{-u}$ стремится к u и часть соответствующего возбужденному состоянию множителя, относящаяся к переходному состоянию в выражении (2.21), может дать отношение $(u_{i(2)}^*/u_{i(1)}^*)^2 = (\nu_{i(2)}^*/\nu_{i(1)}^*)^2 \approx \approx (1/\sqrt{2})^2 = \frac{1}{2}$ (применительно к отношению протий/дейтерий).

При очень высоких температурах неравенство $h\nu \ll kT$ сохраняется для всех нормальных частот переходного состояния и реагента. Большая часть их не связана с наличием изотопа и не дает вклада, кроме единичного множителя, в фактор, соответствующий возбужденному состоянию. В соответствии с нашим упрощенным рассмотрением в терминах изолированных мод валентных и деформационных колебаний связи водород — тяжелый атом имеются две изотопные моды для переходного состояния и три для реагента. После взаимного сокращения конечный вклад будет $u_{(1)}/u_{(2)} = \nu_{(1)}/\nu_{(2)} = \sqrt{2}$, где индексы (1) и (2) означают изотопы протия и дейтерия соответственно. Этот вклад — единственное, что остается от всего правого члена уравнения (2.21), поскольку множитель, соответствующий энергиям нулевых колебаний, приближается к единице, и множитель, содержащий массы и моменты инерции, также на достаточном основании может быть приравнен единице. На основании приведенного ранее рассмотрения уравнения (2.20) величину $\sqrt{2}$ можно также расценивать как отношение между частотами распада $\nu_{L(1)}^*$ и $\nu_{L(2)}^*$, и это уравнение подтверждает возможность получения результата без какого-либо специального допущения, касающегося моментов инерции.

Отношение между различными полуклассическими выражениями для изотопных эффектов водорода

Уравнение (2.22) можно записать в общем виде как отношение

$$\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = m_1^{-1/2} : m_2^{-1/2} : m_3^{-1/2}$$

Если последнее ввести в (2.23) и записать его в логарифмической форме, получим

$$\begin{aligned} \ln \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s \times \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \times \frac{s_2}{s_1} \right] &= -\frac{hc}{2kT} \left[\sum_i \bar{\nu}_{i(1)}^\ddagger \left(1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \right) - \sum_i \bar{\nu}_{i(1)} \left(1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \right) \right] \\ &= - \left(1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \right) \frac{hc}{2kT} \left(\sum_i \bar{\nu}_{i(1)}^\ddagger - \sum_i \bar{\nu}_{i(1)} \right) \end{aligned}$$

где каждая сумма включает частоты, изотопные по водороду. Аналогичное отношение справедливо и для изотопных частиц 1 и 3. Комбинируя оба соотношения, получаем

$$\frac{\ln \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s \times \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \times \frac{s_2}{s_1} \right]}{\ln \left[\left(\frac{k_1}{k_3} \right)_s \times \frac{s_1^\ddagger}{s_3^\ddagger} \times \frac{s_3}{s_1} \right]} = \frac{1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}{1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_3}}} \quad (2.24)$$

Уравнение (2.24) применимо к любым двум из трех возможных пар изотопов водорода. Наиболее общим случаем является сравнение изотопных эффектов протий — тритий и протий — дейтерий. Опуская квантовые числа симметрии, можно записать

$$\begin{aligned} \frac{\ln (k_{\text{H}}/k_{\text{T}})_s}{\ln (k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_s} &= \frac{1 - \sqrt{1/3}}{1 - \sqrt{1/2}} = 1,44 \\ \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{T}}} \right)_s &= \left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_s^{1,44} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Свейн, Стиверс и др. [15] пришли к заключению, что именно такого рода отношение должно сохраняться между парами констант скоростей изотопных реакций. Это отношение очень часто использовалось, и, как оказалось, оно удивительно хорошо выполняется — ввиду жесткости модели — в различных экспериментальных системах [16]. Поскольку не имеется простого отношения типа (2.25), применимого к вкладу туннельного эффекта $Q_{i(1)}/Q_{i(2)}$ в полное отношение скоростей (2.16), высказывалось

предположение, что отклонение от (2.25) можно использовать как диагностический инструмент для обнаружения интенсивного туннелирования [16]. Однако, как показали Стерн и Уэстон [17], такое предположение едва ли подтверждается результатами модельных расчетов, так как искомые отклонения редко превосходят те отклонения, которые возникают из-за упрощающих допущений, лежащих в основе (2.25).

2.2.2. ПЕРЕНОС ВОДОРОДА КАК ТРЕХЦЕНТРОВАЯ РЕАКЦИЯ

Приблизительно до 1960 г. первичные изотопные эффекты водорода рассматривались теоретически в предположении, что реакции происходят по типу простых двухцентровых превращений. Отрыв атома или иона водорода от реагента представляли как диссоциацию, при которой отщепляющаяся часть становится более или менее свободной, хотя при этом и отдавали себе отчет в том, что протон, к примеру, вряд ли может сколь угодно независимо существовать в конденсированных химических системах. Предполагалось, что в переходном состоянии водород должен терять по крайней мере одну колебательную степень свободы, а тот факт, что перенос водорода, как известно, осуществляется в результате атаки субстрата акцептором, ради простоты не учитывался. В разд. 2.2.1 было показано, что допущение потери в переходном состоянии энергии нулевых колебаний, соответствующей частоте 3000 см^{-1} , т.е. обычной частоте валентных колебаний $\text{C}-^1\text{H}$, приводит к полуклассическому значению (6,9 при комнатной температуре) отношения скоростей изотопных реакций с участием протия и дейтерия. Такое предположение согласуется со многими экспериментальными результатами, хотя простой механизм диссоциации едва ли является оправданной моделью в свете общепринятых химических представлений.

Линейная трехатомная модель переноса водорода

Около 1960 г. Меландер [18] и Вестхаймер [19] независимо предложили рассматривать изотопные эффекты реакций с переносом водорода с помощью трехцентровой модели переходного состояния, которая представляется намного более реалистичной, чем другие модели. В отсутствие особых обстоятельств, таких, как влияющие на геометрию внутримолекулярные взаимодействия, естественно предположить, что переходное состояние имеет линейную геометрию, которая, как известно, отвечает минимальной энергии, по крайней мере, когда вовлечены s -орбитали [20], и которая обеспечивает минимум стерических взаимодействий. Трактровка Вестхаймера была построена аналитически в терминах силовых постоянных переходного состояния. Поскольку последние соответствуют кривизне поверхности потенциальной энергии в определенных направлениях вблизи седловины, такая трактовка эквивалентна рассмотрению Меландера, который учитывал в более общем виде форму всей поверхности. Здесь мы будем следовать последнему методу, поскольку он позволяет продемонстрировать взаимосвязь

между внутренними координатами переходного состояния и его нормальными координатами, а также влияние формы поверхности на эту взаимосвязь. В приложении А обсуждаются принципы удобного представления в косоугольных координатах и проводится сравнение с методом **FG**-матриц, используемым, как правило, для многоатомных систем.

На рис. 2.2 показан типичный вид поверхности потенциальной энергии для реакции с переносом иона или атома: $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{HB}$. Если модель включает перенос водорода между двумя тяжелыми атомами, то угол между осями пространственных координат r_{HB} и r_{AH} будет иметь малую величину. Предположим, что оба тяжелых атома имеют одинаковую массу. Такое предположение, согласно выражению (A.3) (см. приложение А), позволяет использовать один и тот же масштаб вдоль обеих осей. Если концевыми атомами являются углерод, азот или кислород, можно принять их массу равной 15 и тогда угол φ , получаемый из формулы (A.2), будет равен приблизительно 20 и 28° для масс центральных частиц, равных 1 и 2 соответственно. Тогда промежуточным частицам следует приписать массы 7,74 и 7,97 соответственно [по выражению (A.1)]. Эти величины углов предназначаются не для количественного сравнения с рис. 2.2 (который в нашем рассмотрении представляет обе изотопные системы), а для того, чтобы дать представление о форме точной модели и проиллюстрировать (вместе с массами двух частиц) тот факт, что именно такой угол более чувствителен к изотопным различиям, чем масса промежуточной частицы.

Когда реакция не является ни явно эндонергетической, ни явно экзонергетической, две долины, одна из которых соответствует молекуле AH и атому B , а другая — молекуле HB и атому A , имеют почти одинаковую глубину. Если трехатомная молекула $\text{A}-\text{H}-\text{B}$ не устойчива, но соответствует переходному состоянию, то две долины сомкнутся в седловине. Благодаря почти одинаковой глубине двух долин кажется разумным предположить, что седловина должна быть почти симметрична относительно двух осей. Согласно изложенным в приложении А принципам, легко понять, что одна нормальная координата переходного состояния параллельна биссектрисе угла между осями координат, а другая перпендикулярна первой. Нормальная мода, соответствующая первой нормальной координате, является обычным колебанием, так как потенциальная энергия увеличивается в обоих направлениях. Вторая нормальная мода является модой распада, так как потенциальная энергия в обоих направлениях уменьшается.

Отношение между нормальными координатами и межъядерными расстояниями находят с помощью проекции на оси координат. Как показано на рис. 2.3, реальное колебание соответствует одновременному увеличению или уменьшению двух расстояний r_{AH} и r_{HB} . В случае полной симметрии атом водорода будет оставаться в покое, и легко понять, что частота колебаний не будет зависеть от его массы. (Незначительное различие масс участвующих в реакции изотопных частиц, точно компенсируется незначительной разницей кривизны, возникающей за счет различий острого угла.) С другой стороны, мода распада соответствует, как показано на рис. 2.4,

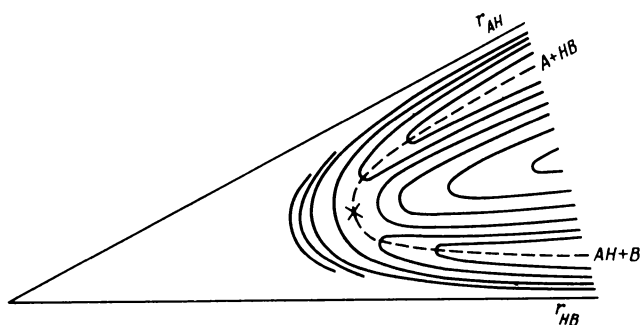


Рис. 2.2. Представление симметричной поверхности потенциальной энергии в косоугольных координатах для линейной трехатомной системы $A \dots H \dots B$.

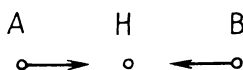


Рис. 2.3. Периодическая нормальная мода переходного состояния, представленного на рис. 2.2.

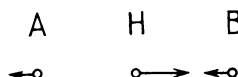


Рис. 2.4. Мода распада переходного состояния, представленного на рис. 2.2 (в направлении реакции $AH + B \rightarrow A + HB$).

одновременно увеличению γ_{AH} и уменьшению γ_{HB} или наоборот. (В случае полной симметрии сумма $\gamma_{AH} + \gamma_{HB}$ постоянна во время этого движения.) Для малого угла между осями кривизна вдоль координаты реакции больше, чем в случае большого угла; эта разница и является ответственной за большую часть изотопных различий в значениях мнимой частоты ν_L^\ddagger .

Теперь можно сделать некоторые выводы, касающиеся полуклассического изотопного эффекта для таких симметричных реакций. Если допустить, что реагент — многоатомная молекула и что две моды деформационных колебаний, соответствующие в основном колебаниям легкого водородного атома в двух направлениях (перпендикулярных друг другу и связи водорода с соседним атомом), не изменяются по частоте, когда становятся двумя модами линейных плоскостных деформационных колебаний переходного состояния, то они не дадут конечного вклада в (2.23). Тогда можно ограничиться рассмотрением только продольных мод. В энергию нулевых колебаний последних вносят вклад симметричные, действительно периодические колебания переходного состояния, но, поскольку эта мода относится к колебаниям неизотопных атомов, конечный результат будет таким, как если бы она не была представлена в первой сумме выражения (2.23). По этой причине сверхупрощенная модель именно с одной неучтенной модой из трех колебательных мод изотопного водорода дает приемлемый результат. В действительности эта мода не теряется, а становится неизотопной.

Выше говорилось, что мнимая частота в таком случае является изотопной. Это означает, что отношение $Q_{I(1)}/Q_{I(2)}$ может давать вклад в изотопный эффект, но для количественных предсказаний необходимо знать величину частот, т.е. кривизну вдоль координаты реакции. Рисунок 2.2 не дает никаких указаний об отношении между этой кривизной и, к примеру, кривизной в долинах, которая определяет частоты молекул АН и ВН; в принципе кривизну вдоль координаты реакции следует рассчитывать квантовомеханическими методами.

Рассмотрим теперь несимметричное переходное состояние. Степень асимметрии, возможная в реальных случаях, довольно неопределенна, и среди исследователей существуют различные мнения относительно того, какие формы действительно возможны для поверхности потенциальной энергии, соответствующей сильно эндотермическим или экзотермическим реакциям. Некоторые утверждают, что форма поверхности не может слишком отклоняться от вышеописанной симметричной формы, даже если реакция сильно асимметрична в отношении свободной энергии. Однако другими авторами на основании квантовомеханических расчетов были получены очень асимметричные поверхности потенциальной энергии [21]. Важным является также вопрос о выборе силовых постоянных в модельных расчетах. Как отмечается в приложении А, сечение равной потенциальной энергии, пересекающее поверхность точно в седловине, дает форму двух пересекающихся прямых внутри области, которая может быть описана как поверхность второго порядка. Если несколько сечений спроецировать на плоскость координат $r_{\text{АН}}, r_{\text{ВН}}$ лучами, параллельными оси энергии, получится набор гипербол, имеющих две пересекающиеся линии в качестве асимптот. Поскольку силовая постоянная равна кривизне поверхности в направлении пространственной координаты, то если координата реакции попадает в тот же угол между асимптотами, что и соответствующая координата r , силовая постоянная должна быть отрицательна. Вопрос о реальном существовании отрицательных силовых постоянных в переходном состоянии все еще остается открытым, однако убедительных аргументов против их существования, по-видимому, нет.

Поскольку настоящее обсуждение имеет целью охватить все мыслимые возможности, предположим, что вид поверхности потенциальной энергии предельной асимметрии ($\text{АН} + \text{В}$ значительно менее устойчивы, чем $\text{А} + \text{ВН}$) может быть подобен изображенному на рис. 2.5 с координатой реакции, параллельной одной из осей пространственных координат. Два направления координат, очевидно, попадут в тот же угол между асимптотами, и соответствующая силовая постоянная $F_{\text{ВН}}$ должна быть отрицательна. Из двух нормальных координат переходного состояния одна параллельна, а другая перпендикулярна оси $r_{\text{ВН}}$. Перпендикулярная этой оси колебательная мода действительно периодична и, как показывают параллельные пространственным осям проекции, соответствует движению, подобному изображенному на рис. 2.6. Взаимосвязанные направления аналогичны представленным на рис. 2.4, на котором, однако, изображена аperiodиче-

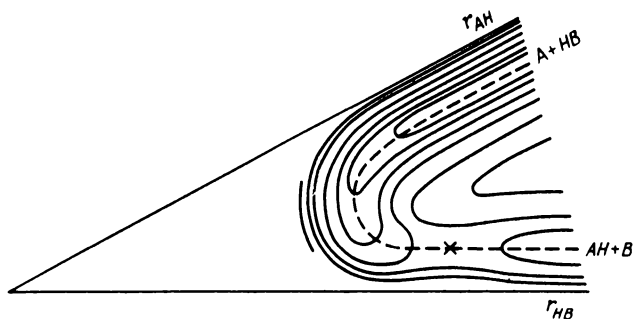


Рис. 2.5. Представление сильно асимметричной поверхности потенциальной энергии в косоугольных координатах для линейной трехатомной системы $A \dots H \dots V$.

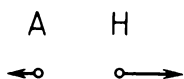


Рис. 2.6. Периодическая нормальная мода колебаний переходного состояния, соответствующего рис. 2.5.

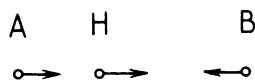


Рис. 2.7. Мода распада переходного состояния, соответствующего рис. 2.5 (в направлении реакции $АН + В \rightarrow АН + В$).

ская мода распада для случая полной симметрии. Мода распада нашей несимметричной модели, показанная на рис. 2.7, учитывает взаимное сближение молекулы АН и атома В и имеет некоторое сходство с рис. 2.3, где показано периодическое движение для симметричной модели. Очевидно, что нельзя проводить простую параллель между асимметричной модой устойчивой молекулы и модой распада переходного состояния, а также между симметричной модой устойчивой молекулы и реальной колебательной модой переходного состояния, как иногда делается. Такой параллелизм справедлив только для относительно симметричных переходных состояний, а мы не знаем, принадлежат ли они все к этому классу. Для реакции, протекающей в противоположном направлении $A + HB \rightarrow AN + B$, мода распада учитывает образование АН и В.

Об изотопном эффекте с несимметричным переходным состоянием (рис. 2.5) можно сделать следующие выводы. Периодическая мода в значительной степени состоит из движения водорода, точно так же как для свободной молекулы АН. Если кривизна в центре седловины под прямым углом к оси Γ_{HB} оказывается такой же, какова она в долине реагентов для свободной молекулы АН, то в переходном состоянии сохраняется энергия нулевых колебаний молекулы АН; точно так же, если моды деформационных

колебаний сохраняют свою энергию нулевых колебаний, будет иметь место полное взаимное сокращение двух сумм выражения (2.23). Очевидно, что даже в этом идеализированном случае можно ожидать, что сильная асимметрия поверхности потенциальной энергии будет значительно ослаблять полуклассический эффект.

Интересно также рассмотреть чувствительность моды распада к изменению изотопного состава. Влияние изотопного состава на величину острого угла будет воздействовать на моду, перпендикулярную оси r_{HB} , но не на моду, параллельную этой оси (или оси, которая должна быть параллельна оси r_{AH}). Это следует из построения, показанного на рис. А.1 приложения А. Изотопная зависимость моды распада связана только с массой промежуточной частицы, которая при наличии тяжелых концевых атомов мало чувствительна к массе водорода [см. выражение (А.1)]. Таким образом, даже при большой абсолютной величине мнимой частоты, достаточной, чтобы допустить значительное туннелирование, последнее едва ли даст ощутимый вклад в изотопный эффект.

Краткие выводы из трехатомной модели. Обсуждавшееся выше соотношение изотопных частот нормальных мод переходных состояний следует из очень простого рассмотрения и всегда может быть получено из принципов, лежащих в основе приведенной в приложении А обработки.

Симметричное переходное состояние (рис. 2.2) имеет реальную колебательную моду (рис. 2.3), для которой отношение ν_H^+/ν_D^+ равно единице при условии, что массы концевых атомов одинаковы. Мнимая частота моды распада (рис. 2.4) того же переходного состояния имеет соответствующее отношение:

$$\frac{\nu_{LH}^+}{\nu_{LD}^+} = \left(\frac{m_D}{m_H} \times \frac{2m_1 + m_H}{2m_1 + m_D} \right)^{1/2}$$

где m_1 — масса каждого концевого атома. При $m_1 = 15$ отношение $\nu_{LH}^+/\nu_{LD}^+ = 1,39$. (Эта формула следует из того факта, что движение включает взаимное смещение между атомом водорода, с одной стороны, и двумя концевыми атомами, с другой стороны, причем между последними сохраняется постоянное расстояние.)

Несимметричное переходное состояние (рис. 2.5) имеет реальную колебательную моду (рис. 2.6). Отношение частот для этой моды с учетом вышеизложенного допущения относительно масс концевых атомов будет

$$\frac{\nu_H^+}{\nu_D^+} = \left(\frac{m_D}{m_H} \times \frac{m_1 + m_H}{m_1 + m_D} \right)^{1/2} = 1,37$$

(В этом случае движение является внутренним движением молекулы АН, а расстояние между ее центром тяжести и атомом В постоянно.) Эта реальная мода практически является как изотопной, так и мнимой модой симметричного переходного состояния. Отношение мнимых частот моды

распада несимметричного переходного состояния выражается следующим образом:

$$\frac{\nu_{L,H}^{\ddagger}}{\nu_{L,D}^{\ddagger}} = \left(\frac{m_I + m_D}{m_I + m_H} \times \frac{2m_I + m_H}{2m_I + m_D} \right)^{1/2} = 1,01$$

(Это отношение следует из того факта, что молекула АН движется как одно целое относительно атома В.) Таким образом на эту моду практически нет никакого изотопного влияния.

Для обоих видов переходных состояний можно записать выражение

$$\frac{\nu_H^{\ddagger}}{\nu_D^{\ddagger}} \times \frac{\nu_{L,H}^{\ddagger}}{\nu_{L,D}^{\ddagger}} = \left(\frac{m_D}{m_H} \times \frac{2m_I + m_H}{2m_I + m_D} \right)^{1/2} = \left(\frac{m_D}{m_H} \times \frac{M_H}{M_D} \right)^{1/2} = 1,39$$

где M — молекулярная масса переходного состояния. То, что это произведение отношений частот одинаково для обоих видов переходного состояния, не случайное совпадение. Действительно, оно следует из правила произведений Теллера — Редлиха [10] [ср. выражения (2.18) и (2.19)], примененного здесь к молекуле в одном пространственном измерении, и справедливо для любого линейного переходного состояния, состоящего из того же набора атомов независимо от его симметрии по энергии или силовым постоянным. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку это отношение охватывает все промежуточные типы. Его можно интерпретировать, как если бы реальные и мнимые колебательные моды вместе обладали некоторой ограниченной изотопной чувствительностью, которую они могли бы поделить поровну или на неравные части. (Замещение протия дейтерием никогда не приводит к увеличению абсолютного значения частоты [22].) Если чувствительность присуща главным образом мнимой частоте, как это бывает в переходном состоянии симметричного типа, результатом может быть сильный изотопный эффект, возникающий как за счет полуклассического вклада, так и за счет вклада туннелирования, поскольку недостаток чувствительности реальной моды и чувствительность мнимой моды действуют в одном и том же направлении. С другой стороны, если чувствительность присуща главным образом реальной моде, полуклассический изотопный эффект имеет тенденцию к сокращению, а на возможном туннельном эффекте практически не сказываются изотопные различия.

Следует отметить, что переходное состояние предельной асимметрии (рис. 2.5) может удовлетворять как эндознергетическим, так и экзознергетическим реакциям. Предполагается (см. рис. 2.5), что $\text{HB} + \text{A}$ более устойчиво, чем $\text{АН} + \text{В}$. Если последняя пара рассматривается как реагенты, реакция экзознергетическая, тогда обратная реакция эндознергетическая. В этих двух противоположных случаях данные для двух различных изотопных реагентов должны быть сравнимы с данными для переходного состояния в выражении для полуклассического изотопного эффекта, но результаты оказываются качественно сходными за счет того, что происходит обширное взаимное сокращение энергии нулевых колебаний. Однако в случае

экзоэнергетической реакции, когда реагент наиболее подобен переходному состоянию, возможно более полное сокращение. Полуклассический изотопный эффект для случаев ограниченной асимметрии будет рассмотрен далее в разд. 2.2.5.

Возникает вопрос, насколько верно простая трехатомная модель может отражать поведение многоатомного трехцентрового переходного состояния. Когда две нелинейные молекулы объединяются, образуя переходное состояние, три поступательные и три вращательные степени свободы теряются как таковые и превращаются во внутренние моды, как правило, колебательного типа. Это можно сравнить с образованием линейного трехатомного переходного состояния из двухатомной молекулы и атома. В последнем случае три поступательные степени свободы превращаются в одно новое (аперриодическое и неустойчивое) валентное колебание и два деформационных колебания. Нечто похожее происходит и с двумя более крупными молекулами, три степени свободы которых превращаются в деформационное и торсионное колебания. Результаты строгих теоретических работ, таких, как работа Скарона и Вольфсберга [14], также вселяют надежду относительно правильности сделанных выводов. Эти результаты показывают, что простой расчет колебаний отдельных небольших частей молекул приводит к численным значениям, которые, будучи взяты в совокупности, удивительно точно представляют молекулу в целом.

Таким образом, выводы настоящего раздела позволяют предсказывать влияние на изотопный эффект постепенного увеличения реакционной способности отщепляющего водород агента. Переходное состояние будет изменяться от реагентоподобного до симметричного, а затем до продуктоподобного, так что изотопный эффект водорода будет увеличиваться до максимального в симметричном переходном состоянии и затем уменьшаться. Экспериментальные примеры такого поведения обсуждаются в гл. 5.

2.2.3. ТУННЕЛИРОВАНИЕ

В наше время никто не оспаривает правильность квантовомеханических принципов, и интерес к явлению туннелирования вряд ли возник только от желания доказать, что оно реально существует. Скорее вопрос касался необходимости внести поправки в классические выражения, отличающиеся сверхупрощенностью, а также сказать что-то более определенное о форме потенциального барьера. Действительно, о поверхности потенциальной энергии известно очень мало, но ее точные характеристики крайне важны для химического поведения соответствующей системы атомов.

Сам эффект туннелирования зависит от туннелирующей массы, и отклонения от классического поведения внутри химических систем существенны только в том случае, когда массы того же порядка, что и масса ядра водорода. В связи с этим явление туннелирования легче всего изучать в тех реакциях, в которых ведущую роль играет водород. Как и во многих других проблемах реакционной способности, наиболее полезно сравнение

родственных реакций. Таким образом, сравнение скоростей реакций изотопных молекул, содержащих активный атом водорода, является наиболее плодотворным методом изучения формы потенциальных барьеров [23, 24].

В разд. 2.1.1 отмечалось, что в тех случаях, когда туннелирование существенно, аррениусовский график зависимости $\ln k$ от T^{-1} приобретает вид кривой, выгнутой вверх, поскольку отклонение от классической скорости реакции положительно и возрастает от ничтожно малых величин при высоких температурах (или при малых значениях T^{-1}) до значительных величин при низких температурах (или при больших значениях T^{-1}). Так как подобный эффект для протия намного больше, чем для дейтерия, могут возникать заметные различия соответствующих параметров скорости реакций. Поскольку построение каждой аррениусовской кривой по экспериментальным данным проводится путем добавления отдельных довольно коротких сегментов, получающийся в результате аррениусовский график представляет собой касательную или секущую ко всей кривой. Поэтому разница в туннельном эффекте между протием и дейтерием проявляется в различии кажущейся аррениусовской энергии активации для тяжелого и легкого соединений, которое оказывается больше, чем различие энергии нулевых колебаний, а также — в различии отношений между кажущимися аррениусовскими факторами частоты для легкого и тяжелого соединений, которое оказывается меньше 0,5 — минимального значения, ожидаемого из полуклассического рассмотрения (разд. 2.2.1).

Для получения экспериментальных оценок высоты и ширины барьера можно также провести точные определения скоростей изотопных реакций в широком интервале температур (и скоростей) с помощью расчетов на ЭВМ [25]. При этом вводятся определенные допущения, касающиеся взаимосвязи между данными для случаев с участием изотопов, например общая кривизна барьера или общая полуширина. Иногда предполагается, что туннелирующие массы равны 1 и 2 массовым единицам, а иногда берется их разница, равная 1 массовой единице; эти допущения, касающиеся массы, вводятся довольно свободно. Следует помнить, что высота барьера включает разницу нулевых колебаний и потому различна для разных изотопных частиц.

Вклад туннелирования в изотопный эффект

Прежде всего интересно рассмотреть, как туннелирование может влиять на общий изотопный эффект. Основываясь на имеющихся в настоящее время весьма скудных знаниях о возможных формах поверхностей потенциальной энергии, очень мало можно предсказать. Хотя мы обычно знаем кривизну в минимуме потенциальной энергии, соответствующем устойчивым молекулам, мы ничего не знаем о форме барьера вне этих участков, т.е. именно там, где имеет место туннелирование. Можно ожидать, что барьер имеет достаточную кривизну, чтобы соответствовать абсолютной величине мнимой частоты протия, равной 1000 см^{-1} или несколько больше. В разд. 2.2.2 было показано, что мнимая частота для переходного состояния симметричного типа сильно зависит от изотопного состава. Не

Таблица 2.1

Вычисленные значения изотопных соотношений для поправочных факторов на туннелирование, Q_{iH}/Q_{iD} и Q_{iH}/Q_{iT} [см. выражение (2.14); $u_{iD} = u_{iH}/\sqrt{2}$, $u_{iT} = u_{iH}/\sqrt{3}$]

u_{iH}	$\alpha = 10$		$\alpha = 20$		$\alpha = 30$		$\alpha = 40$	
	H/D	H/T	H/D	H/T	H/D	H/T	H/D	H/T
3	1,23	1,32	1,23	1,32	1,23	1,32	1,23	1,32
5	2,16	2,66	2,31	2,84	2,32	2,86	2,32	2,86
7	4,59	7,68	16,5	29,3	50,2	89,6	144	258
9	5,94	14,3	60,8	279	778	5670	11 200	116 000

имеет смысла делать предсказания относительно некоторого «максимального значения» $Q_{i(1)}/Q_{i(2)}$, поскольку мы не знаем максимального значения мнимой частоты; однако в табл. 2.1 представлены некоторые значения этого соотношения, вычисленные с помощью (2.14) при некоторых предполагаемых значениях $u_{iH} = \hbar\nu_{iH}/kT = \hbar c\bar{\nu}_{iH}/kT$ и при допущении максимальной зависимости этой частоты от изотопной массы: $u_{iD} = u_{iH}/\sqrt{2}$, $u_{iT} = u_{iH}/\sqrt{3}$. Поскольку $\hbar c/kT$ имеет значение $4,8 \cdot 10^{-3}$ см при 25°C , 1000 см^{-1} соответствует $u = 4,8$ при той же температуре. Параметр α равен E/kT , где E — высота барьера. В молярных единицах $NkT = RT = 2,48 \text{ кДж/моль} = 0,59 \text{ ккал/моль}$ при 25°C .

Из табл. 2.1 очевидно, что даже при комнатной температуре и довольно небольшой мнимой частоте поправка на туннелирование может давать некоторый вклад в изотопный эффект, а значение $\bar{\nu}_{iH}$, равное 1000 см^{-1} , близко к той грани барьера, на высокой стороне которой туннелирование может давать вклад, по порядку величины совершенно отличный от предсказываемого полуклассической теорией. Общие представления о соответствии порядков величин «полных» изотопных эффектов водорода и предсказываемых полуклассических эффектов говорят о том, что кривизна барьера обычно не больше, чем кривизна, соответствующая значению $\bar{\nu}_{iH}$ около 1000 см^{-1} или несколько больше.

В табл. 2.1 представлены результаты расчетов, выполненных при допущении, что мнимая частота имеет некоторый максимум изотопной чувствительности. Как отмечалось в разд. 2.1.1, участие тяжелого атома в движении вдоль координаты реакции не подавляет туннелирование, но оно уменьшает изотопную чувствительность мнимой частоты. Поскольку увеличение ν_i и уменьшение ее чувствительности к изотопному замещению действуют в противоположных направлениях, невозможно сделать какие-либо обобщения о последствиях этих двух эффектов и величине изотопного соотношения при наличии туннелирования.

Вклад туннелирования в изотопный эффект должен уменьшаться с уменьшением энергетической симметрии реакции по двум причинам. Первая заключается в том, что туннелирование может происходить только через ту часть барьера, которая находится на более высоком уровне, чем ее окружение с обеих сторон. Поэтому эффективная высота барьера «выпуклых» или «вогнутых», реакций будет соответствовать высоте на той стороне, где она наименьшая, а очень «вогнутые» реакции обычно имеют низкие барьеры. Другой причиной меньшего значения вклада туннелирования в изотопный эффект несимметричных реакций является то, что изотопная чувствительность частоты разложения уменьшается при отклонении от симметрии, как объяснялось в разд. 2.2.2.

Последняя тенденция вместе с полуклассическим эффектом способствует подавлению изотопного эффекта в несимметричных реакциях. Если учесть еще зависимость от высоты барьера, то окажется не менее трех причин, по которым общий изотопный эффект должен ослабевать с уменьшением симметрии. В целом эксперименты подтверждают сделанные предсказания (см. гл. 5), но, к сожалению, последние препятствуют исследованию относительной важности различных эффектов. В настоящее время ряд авторов рассматривает туннелирование как единственное объяснение изменения изотопного эффекта при изменении симметрии, однако, по-видимому, большинство считает это изменение результатом двух эффектов — туннелирования и переменного полуклассического эффекта.

2.2.4. ТЕОРИЯ МАРКУСА

Рассмотрим влияние энергетической симметрии реакции и симметрии поверхности потенциальной энергии на изотопный эффект. Из-за недостаточного знания точной формы этой поверхности необходима некоторая простая модель профиля потенциальной энергии или, по крайней мере, формула, связывающая высоту барьера и изменение энергии в ходе реакции. Такая формула была предложена Маркусом [26]. Она относится к доступной для непосредственного измерения свободной энергии, а не к потенциальной энергии. Главную часть отношения лучше всего понять, если сделать отнесение к двум одинаковым параболам, расстояние между которыми по горизонтали постоянно, оси вертикальны и одна из которых соответствует реагентам, а другая продуктам. Если минимумы парабол находятся на одинаковом уровне, параболы пересекаются в точке, расстояние от которой до минимума соответствует ΔG_0^\ddagger . Эта величина представляет «внутренний» барьер свободной энергии, который отделяет продукты от реагентов, когда они находятся на одном и том же уровне свободной энергии. Если относительное вертикальное положение парабол меняется соответственно разности стандартной свободной энергии между продуктами и реагентами ΔG_R^0 , точка пересечения перемещается на уровень $\Delta G_0^\ddagger(1 + \Delta G_R^0/4\Delta G_0^\ddagger)^2$, расположенный выше минимума параболы, соответствующей реагентам. Эти высоты барьеров представляют стандартную свободную

энергию активации для реакции внутри «комплекса соударения», т.е. когда реагенты находятся в контакте без какого-либо участия растворителя. Стандартная свободная энергия активации, которая управляет наблюдаемой скоростью реакции, имеет вид

$$\Delta G^\ddagger = w_r + \Delta G_0^\ddagger \left(1 + \frac{\Delta G_R^{0'}}{4 \Delta G_0^\ddagger} \right)^2 \quad (2.26)$$

где w_r — свободная энергия, требуемая для десольватации реагентов и образования комплекса соударения. Величина $\Delta G_R^{0'}$ недоступна для непосредственного измерения, но связана с измеряемой стандартной свободной энергией реакции ΔG_R^0 соотношением

$$\Delta G_R^0 = w_r + \Delta G_R^{0'} - w_p$$

где w_p — свободная энергия, требуемая для десольватации продуктов и образования из них комплекса соударения. Таким образом, в обратной реакции w_p играет роль w_r . Уравнение (2.26) можно использовать для случая, когда $|\Delta G_R^{0'}| \leq 4\Delta G_0^\ddagger$; знак равенства соответствует случаю, когда одна парабола проходит через вершину другой, т.е. когда барьер исчезающе мал. Для ряда с возрастающим экзотермическим эффектом барьер свободной энергии в комплексе постепенно уменьшается вплоть до исчезновения, когда $\Delta G_R^{0'}$ достигает значения $-4\Delta G_0^\ddagger$.

Взаимосвязь между ΔG^\ddagger и константой скорости реакции следует из общего соотношения между изменением стандартной свободной энергии и константой равновесия, применяемой здесь к активационному равновесию:

$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln K^\ddagger$$

где K^\ddagger то же самое, что и в выражениях (2.6) и (2.7). Из последнего уравнения k_0 — константа скорости в условиях, когда коэффициенты активности равны единице, — дается выражением

$$\ln k_0 = \ln \left(\frac{kT}{h} \right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

Поскольку изменение свободной энергии ΔG_R^0 связано с константой равновесия реакции уравнением

$$\ln K_R = -\frac{\Delta G_R^0}{RT}$$

применение формулы Маркуса к уравнению Бренстеда приводит к следующему результату [26]:

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta G_R^0} = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta G_R^{0'}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta G_R^{0'}}{4 \Delta G_0^\ddagger} \right) \quad (2.27)$$

(В этом выводе w_r и w_p рассматривались как постоянные, поскольку предполагалось, что различные соединения довольно близки.)

Если уравнение (2.26) применяют к реакции переноса двух изотопов водорода [27], предполагают, что разность в правом члене ΔG_0^{\ddagger} относится к внутреннему барьеру; величины $\Delta G_R^{0'}$ и w_r считают независимыми от изотопного замещения. Допущение о том, что на $\Delta G_R^{0'}$ такое замещение не влияет, является лишь определенным приближением, но влияние на равновесие всегда намного меньше, чем влияние на скорость реакции. В случае отношения протий/дейтерий результат будет следующий:

$$\ln \frac{k_H}{k_D} = \frac{\Delta G_D^{\ddagger} - \Delta G_H^{\ddagger}}{RT} = \frac{\Delta G_{0,D}^{\ddagger} - \Delta G_{0,H}^{\ddagger}}{RT} \left[1 - \frac{(\Delta G_R^{0'})^2}{16 \Delta G_{0,D}^{\ddagger} \Delta G_{0,H}^{\ddagger}} \right] \quad (2.28)$$

Поскольку изотопный эффект приписывают разности свободной энергии активации, следует ожидать, что (2.28) будет применимо в первую очередь к тем реакциям, в которых доминирующую роль играет полуклассический изотопный эффект.

Очевидно, что данное выражение представляет максимальный изотопный эффект, если $\Delta G_R^{0'} = 0$; тогда можно записать

$$\ln \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\max} = \frac{\Delta G_{0,D}^{\ddagger} - \Delta G_{0,H}^{\ddagger}}{RT}$$

Из уравнения (2.27) можно найти значения для $\Delta G_R^{0'}/4\Delta G_0^{\ddagger}$:

$$\frac{\Delta G_R^{0'}}{4 \Delta G_0^{\ddagger}} = 2\alpha - 1$$

Пренебрегая небольшой разницей в значениях α для изотопных реагентов, (2.28) можно написать в виде выражения

$$\ln \frac{k_H}{k_D} = [1 - (2\alpha - 1)^2] \ln \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\max} \quad (2.29)$$

которое дает прямое соотношение между изменениями бренстедовского α и k_H/k_D .

Приведенные выше соотношения коррелируют со значительным числом экспериментальных результатов и часто служат математической основой для изучения отклонений, возникающих в специфических случаях. Например, уравнения (2.27) и (2.28) предсказывают, что переходная область между $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$, а также ширина кривой, выражающей зависимость $\ln(k_H/k_D)$ от $\Delta G_R^{0'}$, должны увеличиваться с увеличением высоты внутреннего барьера ΔG_0^{\ddagger} , причем последнюю величину можно рассчитать из формы графиков Бренстеда или кривых, представляющих $\ln(k_H/k_D)$ как функцию свободной энергии реакции. Более подробное описание и ссылки на работы в этой области можно найти в статьях О'Ферралла [28] и Крезге [29].

2.2.5. СЛАБЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДА

Поскольку имеется несколько причин, обуславливающих значительное ослабление первичного изотопного эффекта водорода по сравнению с ожидаемым при потере энергии обычного валентного нулевого колебания в переходном состоянии, представляется удобным рассмотреть некоторые из этих причин в отдельном разделе.

Предельная асимметрия переходного состояния. Хорошо установленным является тот факт, что в сильно эндо- или экзоэнергетических реакциях кинетический изотопный эффект водорода ослабевает, однако окончательного теоретического обоснования этого факта нет. Некоторые исследователи склонны полагать, что барьер сохраняет довольно симметричное положение, подобное изображенному на рис. 2.2, даже когда две долины существенно отличаются по глубине, и что изменение изотопного эффекта объясняется вкладом туннелирования [30]. В таком случае это изменение вызывается изменяемой эффективной высотой барьера (изменяемой частью профиля барьера, которая доступна для туннелирования), а также возможным уменьшением его кривизны. В этой предпосылке полуклассический изотопный эффект сохраняет более или менее постоянную величину.

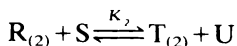
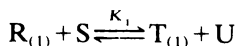
Поскольку более естественно полагать, что в переходном состоянии встречаются две долины различной глубины и это состояние имеет довольно несимметричное положение относительно двух осей пространственных координат, мы предпочитаем объяснение, приведенное в разд. 2.2.2, учитывающее также изменение и полуклассического эффекта, хотя рис. 2.5 может представлять редко встречающийся предельный случай. Так как при максимальной асимметрии вклад туннелирования исчезает, интересно рассмотреть предельный случай для полуклассического эффекта в тех же условиях.

При максимальной асимметрии нормальной модой вдоль координаты реакции будет сближение реагентов (для реагентоподобного переходного состояния) или разделение продуктов (для продуктоподобного переходного состояния). В терминах выражения (2.20) это означает, что отношение $\nu_{L(1)}^+/\nu_{L(2)}^+$ равно корню квадратному из обратного отношения двух приведенных масс изотопных фрагментов. Легко представить [31], что остающаяся часть выражения в правой части (2.20) приближается к единице для реагентоподобного переходного состояния при условии, что взаимодействие между реагентами исчезающе мало. Тогда в предельном случае реагентоподобного переходного состояния

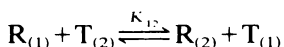
$$\lim \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{M_{R(2)}}{M_{R(1)}} \times \frac{M_{R(1)} + M_S}{M_{R(2)} + M_S} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

где M_R и M_S означают молекулярные массы изотопного и неизотопного реагента соответственно.

Для продуктоподобного переходного состояния отношение приведенных масс будет аналогичным, только массы будут относиться теперь к продуктам Т и U, из которых первый изотопный. Теперь можно показать [31], что большие произведения в выражении (2.20) будут равны отношению констант равновесия изотопных реакций K_1/K_2 :



или, что то же, константе равновесия реакции изотопного обмена K_{12} :



В предельном случае продуктоподобного переходного состояния

$$\lim \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{M_{T(2)}}{M_{T(1)}} \times \frac{M_{T(1)} + M_U}{M_{T(2)} + M_U} \right)^{1/2} K_{12} \quad (2.31)$$

Для не слишком легких молекул отношение приведенных масс очень близко к единице, точно так же как и отношение k_1/k_2 для реакций с реагентоподобным переходным состоянием. Для реакций с продуктоподобным переходным состоянием отношение скоростей будет близко к константе равновесия K_{12} , которая может быть как меньше, так и больше единицы. Таким образом, кинетический изотопный эффект может оставаться конечным, причем в случае тяжелых частиц, реагирующих с повышенной скоростью, этот эффект может проявляться в необычном направлении. Равновесные изотопные эффекты, как правило, слабее кинетических. Поэтому можно ожидать, что предельный эффект будет иметь умеренную величину.

Участие тяжелых атомов. В разд. 2.1.1 отмечалось, что в связи с явлением туннелирования движение тяжелых атомов по координате реакции увеличивает приведенную массу и уменьшает отношение ν_{LH}^*/ν_{LD}^* . Как следствие из правила произведений Теллера — Редлиха (разд. 2.1.2); реальные частоты должны испытывать воздействие в противоположных направлениях и изотопно чувствительная энергия нулевых колебаний переходного состояния возрастает. Последним фактом и объясняется ослабление полуклассического изотопного эффекта в случае участия тяжелых атомов. Для механизмов, согласно которым это участие может повышать мнимую частоту, не ясно, как оно влияет на вклад туннелирования, однако для механизмов, стремящихся понизить эту частоту, вклад туннелирования также уменьшается.

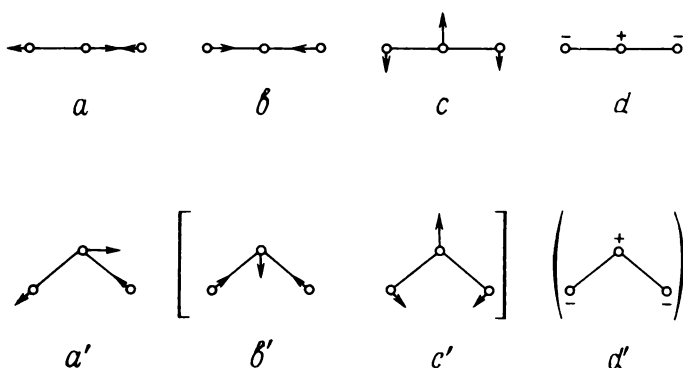


Рис. 2.8. Сравнение нормальных мод линейного и изогнутого трехатомного переходного состояния симметричного типа: a и a' — моды распада; b' и c' — координаты симметрии, линейные комбинации которых являются действительными нормальными координатами; d' — вращение.

Изогнутая форма координаты реакции. В изложенных выше рассуждениях без какой-либо оговорки допускалось, что координата реакции соответствует валентному типу колебаний, а все три атома переходного состояния располагаются на одной прямой. По-видимому, такой случай имеет место в межмолекулярных взаимодействиях, лишенных заметных стерических препятствий однако естественно ожидать, что, например, в реакциях внутримолекулярного переноса будет переходное состояние другого типа. На рис. 2.8 представлено сравнение колебательных мод линейного и изогнутого симметричного трехатомного переходного состояния. Моды распада здесь соответствуют a и a' . Две реальные нормальные моды изогнутой молекулы, соответствующие b и c линейной молекулы, могут выглядеть различно для различных комбинаций масс и силовых постоянных, но нормальные координаты всегда будут линейной комбинацией симметричных координат b' и c' валентного и деформационного типа соответственно [32]. Если трехатомная система становится изогнутой, ее деформационная мода d становится вращением d' .

Как объяснялось в разд. 2.2.2, симметричное линейное трехатомное переходное состояние обладает энергией нулевых колебаний, которая чувствительна к массе водородного атома в его двух деформационных колебаниях c и d , но главная симметричная валентная мода b нечувствительна к этой массе. В изогнутом переходном состоянии изотопная чувствительность c и d заменяется чувствительностью двух мод, являющихся линейными комбинациями b' и c' . Последние довольно чувствительны к массе центрального атома; более того, b' относится к валентному типу, и можно ожидать, что она будет соответствовать довольно высокой частоте. Кроме того, следует ожидать, что, когда три моды b , c и d заменяются

двумя модами, соответствующими комбинациям координат симметрии b' и c' , изотопно чувствительная энергия нулевых колебаний будет возрастать, поскольку изотопно чувствительное деформационное колебание частично заменяется изотопно чувствительным валентным колебанием. Это должно привести к ослаблению изотопного эффекта. Для трехатомной молекулы d' соответствует вращению; однако, если один из концевых атомов заместить группой, инертной к вращению, d' также станет колебательной модой с определенной изотопно чувствительной энергией нулевых колебаний. Последнее соответствует дальнейшему ослаблению изотопного эффекта.

2.3. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ

При рассмотрении полуклассического изотопного эффекта для элементов тяжелее водорода в качестве исходного выражения удобно использовать (2.20). Невозможно рассматривать этот эффект только как эффект энергии нулевых колебаний, а (2.20) учитывает полное выражение для $(k_1/k_2)_s$ в терминах колебательных частот. Полное отношение констант скоростей изотопных реакций получают с помощью выражения (2.16), учитывающего возможный вклад туннелирования.

2.3.1. ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ СООТНОШЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ

Из сравнения (2.5) и (2.20) очевидно, что два больших произведения в последнем выражении содержат изотопные отношения квантовых поправок для переходного состояния и изотопного реагента. Тогда уравнение (2.20) можно записать в виде

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s \cdot \frac{s_1^\ddagger \cdot s_2}{s_2^\ddagger \cdot s_1} = \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} \prod_i^{3N^\ddagger-7} \frac{Q_{i(1)}^{\text{попр}\ddagger}}{Q_{i(2)}^{\text{попр}\ddagger}} \prod_i^{3N-6} \frac{Q_{i(2)}^{\text{попр}}}{Q_{i(1)}^{\text{попр}}} \quad (2.32)$$

Квантовые поправки, относящиеся к неизотопным частицам, а также поправки, соответствующие очень низким частотам, можно отбросить, так как они ничего не вносят, кроме множителя, равного единице. Для простых реакций разложения уравнения (2.32) можно упростить, по крайней мере приблизительно, попарным сокращением поправочных отношений для переходного состояния и реагента. Если все частоты совпадают, за исключением частоты реагента (ν_k), соответствующей моде распада, от двух больших произведений остается только одно отношение для этого реагента:

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s \cdot \frac{s_1^\ddagger \cdot s_2}{s_2^\ddagger \cdot s_1} = \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} \cdot \frac{Q_{k(2)}^{\text{попр}}}{Q_{k(1)}^{\text{попр}}} = \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} \cdot \frac{\nu_{k(2)}}{\nu_{k(1)}} \cdot \frac{\text{sh} \frac{1}{2} u_{k(1)}}{\text{sh} \frac{1}{2} u_{k(2)}}$$

В реакции разложения приведенные массы, соответствующие реальной моде k и моде распада, будут практически одинаковы, и отношение частот взаимно сократится. Остающееся выражение

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s \cdot \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \cdot \frac{s_2}{s_1} = \frac{\text{sh} \frac{1}{2} u_{k(1)}}{\text{sh} \frac{1}{2} u_{k(2)}}$$

уже давно было использовано Эйрингом и Кейглом [33]. Если частоты $\nu_{k(1)}$ и $\nu_{k(2)}$ высоки при данной температуре, т.е. если $u_{k(1)}$ и $u_{k(2)}$ значительно больше единицы, приведенная формула становится эквивалентной выражению (2.23) с теми же допущениями относительно совпадения частот (поскольку при больших значениях x $\text{sh} x$ приближается к $\frac{1}{2} e^x$), и тогда можно считать, что эффект обусловлен только разницей энергии нулевых колебаний.

В качестве простого примера допустим $u_{k(12)} = 5$, что соответствует приблизительно 1000 см^{-1} при комнатной температуре для двухатомной молекулы $^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$. Тогда двухатомная молекула $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$ будет иметь $u_{k(13)} = 5[(\frac{1}{12} + \frac{1}{13})/(\frac{1}{12} + \frac{1}{12})]^{1/2} = 4,903$. Если не учитывать числа симметрии, $k_{12}/k_{13} = \text{sh}(5/2)/\text{sh}(4,903/2) = 1,050$. Та же цифра получается из $\exp[(5 - 4,903)/2]$, при таких высоких частотах разница будет наблюдаться только в четвертом знаке после запятой.

Недавно Скарон и Вольфсберг [14] показали, что можно с достаточной точностью рассчитать отношения изотопных квантовых поправок упрощенным методом. Нет необходимости решать колебательные вековые уравнения для всей молекулы или ее части. Растяжение между двумя соседними атомами и изгибы угла можно рассматривать так, как если бы эти движения происходили в изолированной двухатомной или трехатомной молекуле соответственно. Если только один атом изотопный, число подобных изотопных осцилляторов невелико, при множественном изотопном замещении число их также ограничено. Расчеты можно легко выполнить с помощью простых формул и более или менее стандартных значений силовых постоянных. Для расчета этим методом необходимы только диагональные силовые постоянные.

Труднее в общем случае предсказать отношение изотопных частот распада (этот вопрос рассмотрен в обзоре Бигеляйзена и Вольфсберга [2]). Для простых случаев распада можно использовать двухкомпонентную модель, а отношение частот заменить корнем квадратным из обратного отношения приведенных масс:

$$\frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} = \left[\frac{\frac{1}{m_{1(1)}} + \frac{1}{m_{2(1)}}}{\frac{1}{m_{1(2)}} + \frac{1}{m_{2(2)}}} \right]^{1/2} \quad \text{или} \quad \left[\frac{\frac{1}{M_{1(1)}} + \frac{1}{M_{2(1)}}}{\frac{1}{M_{1(2)}} + \frac{1}{M_{2(2)}}} \right]^{1/2}$$

где m — атомная масса, а M — масса фрагмента. Первый подстрочный знак обозначает номер атома или фрагмента, а второй указывает изотопную частицу. Невозможно просто ответить на вопрос, какие массы следует использовать — атомов или фрагментов. Вопрос о том, какое из приближений лучше, определяется силовым полем, т.е. тем, будут ли двигаться два фрагмента подобно тесно связанным единицам или будут двигаться два отдельных атома так, как если бы они были независимы от своих соседей.

Для двух двухатомных молекул $^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$ и $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$ формула дает:

$$\frac{\nu_{L(12)}^{\ddagger}}{\nu_{L(13)}^{\ddagger}} = \left(\frac{\frac{1}{12} + \frac{1}{12}}{\frac{1}{12} + \frac{1}{13}} \right)^{1/2} = 1,020$$

Вместе с очень тяжелым атомом два изотопных атома углерода дадут соотношение $\nu_{L(12)}^{\ddagger}/\nu_{L(13)}^{\ddagger}$, приближающееся к $(13/12)^{1/2} = 1,041$. Если в расчете вместо масс атомов использовать массы фрагментов, в которых изотопные атомы объединены с неизотопными, отношения частот уменьшаются, приближаясь к единице.

Для линейного трехцентрового переходного состояния Бигеляйзен и Вольфсберг предложили формулу, связывающую отношение частот распада с изотопными массами трех атомов или фрагментов [34]; другая формула (Б.1) дается в приложении Б. Каждая из этих формул, используемых в случаях, когда точных данных о силовом поле недостаточно, содержит один параметр в качестве простого средства расчета степени симметрии переходного состояния. (Последнее представление иллюстрируется сравнением рис. 2.2 и 2.5.) Этот параметр может также быть использован для рассмотрения результата применения правила произведений Теллера — Редлиха [10] к продольным движениям двух изотопных линейных трехатомных переходных состояний:

$$\frac{\nu_{(1)}^{\ddagger} \nu_{L(1)}^{\ddagger}}{\nu_{(2)}^{\ddagger} \nu_{L(2)}^{\ddagger}} = \left(\frac{M_{(1)}}{M_{(2)}} \times \frac{m_{1(2)} m_{2(2)} m_{3(2)}}{m_{1(1)} m_{2(1)} m_{3(1)}} \right)^{1/2}$$

где $\nu_{(1)}^{\ddagger}$ и $\nu_{(2)}^{\ddagger}$ — реальные частоты колебаний, $M_{(1)}$ и $M_{(2)}$ — молекулярные массы. Допустим, что изотопное различие ограничивается центральным атомом, тогда

$$\frac{\nu_{(1)}^{\ddagger} \nu_{L(1)}^{\ddagger}}{\nu_{(2)}^{\ddagger} \nu_{L(2)}^{\ddagger}} = \left(\frac{M_{(1)}}{M_{(2)}} \times \frac{m_{2(2)}}{m_{2(1)}} \right)^{1/2}$$

Поскольку абсолютная величина частоты легкой молекулы никогда не может быть ниже соответствующей величины для тяжелых частиц [22], некоторое ограниченное количество изотопной чувствительности распределяется между этими двумя частотами.

Легко понять, что чувствительность ν_L^{\ddagger} к массе центрального атома бу-

дет максимальной, когда этот атом движется относительно двух концевых атомов, а последние движутся как одно целое на постоянном расстоянии друг от друга. Если это применить к обеим изотопным частицам, получим

$$\frac{\nu_{L(1)}^{\dagger}}{\nu_{L(2)}^{\dagger}} = \left[\frac{\frac{1}{m_{2(1)}} + \frac{1}{m_1 + m_3}}{\frac{1}{m_{2(2)}} + \frac{1}{m_1 + m_3}} \right]^{1/2} = \left(\frac{M_{(1)}}{M_{(2)}} \times \frac{m_{2(2)}}{m_{2(1)}} \right)^{1/2}$$

Таким образом, изотопная чувствительность будет сосредоточена целиком на частоте распада, а отношение $\nu_{(1)}^{\dagger}/\nu_{(2)}^{\dagger}$ должно быть равно единице. Это возможно только в том случае, если реальная частота колебаний нечувствительна к массе центрального атома, т.е. в условиях, предполагающих, что m_1 и m_3 равны. Тогда две трехатомные молекулы $^{12}\text{C} - ^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$ и $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C} - ^{12}\text{C}$ дадут отношение

$$\frac{\nu_{L(12)}^{\dagger}}{\nu_{L(13)}^{\dagger}} = \left(\frac{36}{37} \times \frac{13}{12} \right)^{1/2} = 1,027$$

Если концевые атомы намного тяжелее углерода, отношение $\nu_{L(12)}^{\dagger}/\nu_{L(13)}^{\dagger}$ должно приближаться к $(13/12)^{1/2} = 1,041$.

Приближение G-функции

В настоящее время повсеместно применяются ЭВМ, созданы достаточно полные модели для получения наборов отношений изотопных скоростей с целью сравнения их с экспериментальными данными. (Подобные расчеты рассматриваются отдельно в гл. 3.) Таким образом, удобные приближенные методы не играют более той важной роли в исследовательских работах, какую они играли всего десять или двадцать лет назад. Тем не менее мы рассмотрим один из приближенных методов, поскольку, с одной стороны, он представляет исторический интерес и широко распространен в литературе, а с другой стороны, он дает удобное сравнение с возможным вкладом туннелирования.

Если изотопно меченным элементом является углерод или еще более тяжелый атом, изотопные частоты не отличаются более чем на несколько процентов. Это позволяет ввести упрощение, используя разложение в ряд

$$\ln Q^{\text{нопр}}(u_i - \Delta u_i) = \ln Q^{\text{нопр}}(u_i) - \frac{d \ln Q^{\text{нопр}}(u_i)}{du_i} \Delta u_i + \dots$$

который можно записать в виде

$$\ln \frac{Q^{\text{нопр}}(u_i - \Delta u_i)}{Q^{\text{нопр}}(u_i)} = - \frac{d \ln Q^{\text{нопр}}(u_i)}{du_i} \Delta u_i = G(u_i) \Delta u_i \quad (2.33)$$

где более высокими степенями Δu_i пренебрегают. Пусть u_i соответствует частоте легких частиц (1), а Δu_i будет положительно. Тогда частота тяжелых частиц (2) будет соответствовать $u_i - \Delta u_i$, и уравнение (2.33) можно записать в виде

$$\ln \frac{Q_{i(2)}^{\text{попр}}}{Q_{i(1)}^{\text{попр}}} = G(u_i) \Delta u_i$$

а величину $G(u_i)$, которая была определена в (2.33), получают из (2.5):

$$G(u_i) = - \frac{d \ln Q^{\text{попр}}(u_i)}{du_i} = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{\exp u_i - 1} \quad (2.34)$$

Из уравнения (2.32) получаем

$$\begin{aligned} \ln \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s \cdot \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \cdot \frac{s_2}{s_1} \right] &= \ln \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} + \sum_i^{3N^\ddagger - 7} \ln \frac{Q_{i(1)}^{\text{попр}^\ddagger}}{Q_{i(2)}^{\text{попр}^\ddagger}} + \\ + \sum_i^{3N - 6} \ln \frac{Q_{i(2)}^{\text{попр}}}{Q_{i(1)}^{\text{попр}}} &= \ln \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} - \sum_i^{3N^\ddagger - 7} G(u_i^\ddagger) \Delta u_i^\ddagger + \sum_i^{3N - 6} G(u_i) \Delta u_i \end{aligned} \quad (2.35)$$

Поскольку суммы малы по сравнению с единицей, можно взять антилогарифм следующим образом:

$$\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s \times \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \times \frac{s_2}{s_1} = \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} \left[1 - \sum_i^{3N^\ddagger - 7} G(u_i^\ddagger) \Delta u_i^\ddagger + \sum_i^{3N - 6} G(u_i) \Delta u_i \right] \quad (2.36)$$

Функция $G(u)$ была введена Бигеляйzenом и Майером [12] для равновесия изотопного обмена и перенесена Бигеляйzenом [11] на скорости изотопных реакций. Она внесена в таблицу в первой из этих статей, а таблица включена также в книгу Доула «Введение в статистическую термодинамику» [35]. Однако набор значений $G(u)$ очень легко рассчитать с помощью современного программирующего карманного калькулятора. Рассмотренное для (2.32) сокращение отношений, содержащих квантовые поправки, в случае (2.36) будет включать соответствующие члены в двух суммах, оставляя в простейшем случае только один член реагента. Малые значения u , дающие поправочные множители; приближающиеся к единице, соответствующие исчезающим членам в (2.36), поскольку $\lim_{u \rightarrow 0} G(u) = 0$.

В качестве примера снова возьмем вышеприведенные цифры для молекул $^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$ и $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$. Как было показано, для этой модели $\nu_{L(12)}^\ddagger / \nu_{L(13)}^\ddagger = 1,020$; уравнение (2.36) без учета чисел симметрии дает

$$\left(\frac{k_{12}}{k_{13}} \right)_s = 1,020 [1 + G(5)(5 - 4,903)] = 1,020(1 + 0,3068 \times 0,097) = 1,050$$

Этот результат совпадает с полученным выше.

2.3.2. ТУННЕЛИРОВАНИЕ

Сравнение уравнений (2.5) и (2.14) показывает интересную аналогию между квантовыми поправками к реальным модам колебаний и туннелированию, по крайней мере, когда первый член последнего уравнения имеет достаточную величину, как бывает в большинстве случаев. Для изотопов тяжелых элементов отношение факторов туннелирования $Q_{t(1)}/Q_{t(2)}$ является отношением довольно близких величин точно так же, как отношение $Q^{\text{попр}}$ в уравнении (2.33). Поэтому аналогичное рассмотрение удобно и правомочно для не слишком больших значений u_i . По аналогии с (2.33) запишем

$$\ln \frac{Q_t(u_i - \Delta u_i)}{Q_t(u_i)} = - \frac{d \ln Q_t(u_i)}{du_i} \Delta u_i = -T(u_i) \Delta u_i \quad (2.37)$$

где $Q_t(u_i)$ относится теперь к первому члену уравнения (2.14) и

$$T(u_i) = \frac{d \ln Q_t(u_i)}{du_i} = \frac{1}{u_i} - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{1}{2} u_i \quad (2.38)$$

[Следует обратить внимание на то, что $-T(u_i)$ соответствует $G(u_i)$ в уравнениях (2.33) и (2.34); изменение знака удобно для того, чтобы сохранить положительное значение $T(u_i)$.] Как обычно, отождествляем u_i и u_L^\ddagger , и если последнее соответствует частоте распада легких частиц, $u_L^\ddagger = \hbar |\nu_{L(1)}^\ddagger| / kT$, а Δu_L^\ddagger положительно, тогда

$$\ln \frac{Q_{t(1)}}{Q_{t(2)}} = T(u_L^\ddagger) \Delta u_L^\ddagger$$

Полученное выражение вводят в логарифмическую форму уравнения (2.16), $\ln(k_1/k_2)_s$ исключается между результирующим уравнением и (2.35) и берется антилогарифм конечного выражения для $\ln(k_1/k_2)$ точно так же, как при преобразовании (2.35) в (2.36). Полное выражение для изотопного отношения скоростей принимает вид

$$\frac{k_1}{k_2} \times \frac{s_1^\ddagger}{s_2^\ddagger} \times \frac{s_2}{s_1} = \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} \left[1 + T(u_L^\ddagger) \Delta u_L^\ddagger - \sum_i^{3N-7} G(u_i^\ddagger) \Delta u_i^\ddagger + \sum_i^{3N-6} G(u_i) \Delta u_i \right] \quad (2.39)$$

В табл. 2.2 приведены функции $G(u)$ и $T(u)$ при нескольких значениях u . (При 25°C 1000 см^{-1} соответствуют $u = 4.8$.) Хотя $T(u)$ больше, чем $G(u)$, при малых значениях u значения обеих функций приближаются друг к другу и имеют линейное приближение $u/12$.

Функции $G(u) = \frac{1}{2} - (1/u) + [1/(e^u - 1)]$ и $T(u) = (1/u) - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{1}{2} u$ Таблица 2.2

u	$G(u)$	$T(u)$
0	0	0
0,5	0,0415	0,0418
1	0,0820	0,0848
1,5	0,1206	0,1300
2	0,1565	0,1790
2,5	0,1894	0,2339
3	0,2191	0,2979
3,5	0,2454	0,3763
4	0,2687	0,4788
4,5	0,2890	0,6259
5	0,3068	0,8693

В разд. 2.3.1 указывалось, что при простейшем приближении в двух больших суммах остается несокращенным только один член, соответствующий реагенту. Этот член, назовем его $G(u_k)\Delta u_k$, относится к моде реагента, которая соответствует моде распада переходного состояния. Последняя является модой, которая исключается из суммы для переходного состояния, но дает вклад в множитель $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ и в член $T(u_L^*)\Delta u_L^*$. Тогда уравнение (2.39) можно упростить:

$$\frac{k_1}{k_2} \times \frac{s_1^{\ddagger}}{s_2^{\ddagger}} \times \frac{s_2}{s_1} = \frac{\nu_{L(1)}^{\ddagger}}{\nu_{L(2)}^{\ddagger}} [1 + T(u_L^{\ddagger}) \Delta u_L^{\ddagger} + G(u_k) \Delta u_k]$$

В разд. 2.3.1 рассматривалось отношение $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ и было показано, что изотопная чувствительность ν_L^* вероятно так же велика, как и для любой реальной колебательной частоты. Если u_L^* сравним по величине с u_k , член T будет по крайней мере так же важен для изотопного эффекта, как и член G . Если в уравнение (2.39) подставить приведенные в разд. 2.3.1 численные примеры для двухатомных молекул $^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$ и $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$, то без учета чисел симметрии получим

$$\begin{aligned} \frac{k_{12}}{k_{13}} &= 1,020[1 + T(u_L^{\ddagger}) \Delta u_L^{\ddagger} + G(5) \times 0,097] = \\ &= 1,020(1 + T(u_L^{\ddagger}) \Delta u_L^{\ddagger} + 0,030) \end{aligned}$$

Введение значений $u_L^{\ddagger} = 5$ и $\Delta u_L^{\ddagger} = 0,097$ (т.е. тех же, что и для u_k и Δu_k) дает следующую величину кинетического изотопного эффекта:

$$\begin{aligned}\frac{k_{12}}{k_{13}} &= 1,020(1 + 0,8693 \cdot 0,097 + 0,030) = \\ &= 1,020(1 + 0,084 + 0,030) = 1,136\end{aligned}$$

Используя не такое большое значение $u_{L(12)}^* = 3$, что соответствует приблизительно 600 см^{-1} при комнатной температуре, и значение

$$u_{L(13)}^* = 3 \left[\left(\frac{1}{12} + \frac{1}{13} \right) / \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{12} \right) \right]^{1/2} = 2,942, \text{ получим}$$

$$\begin{aligned}\frac{k_{12}}{k_{13}} &= 1,020(1 + 0,2979 \cdot 0,058 + 0,030) = \\ &= 1,020(1 + 0,017 + 0,030) = 1,068\end{aligned}$$

Таким образом, вклад туннелирования в изотопное соотношение скоростей все еще составляет почти 2%. Отсюда, для не слишком больших значений u_L^* функция $T(u_L^*)$ так же, как Δu_L^* , пропорциональна u_L^* , а член T приблизительно пропорционален $(u_L^*)^2$. Это означает, что вклад туннелирования в изотопный эффект меняется примерно как квадрат абсолютной величины частоты распада.

Изучение изотопных эффектов тяжелых атомов (гл. 8 и 9) показывает, что их довольно хорошо можно объяснить как полуклассические эффекты, т.е. без возможного вклада туннелирования. Это должно означать, что кривизна барьера вдоль координаты реакции обычно ниже тех значений, которые дают хорошо измеряемые вклады туннелирования в изотопный эффект, скажем, ниже 500 см^{-1} для разрыва углерод-углеродной связи при комнатной температуре. С другой стороны, как в случае изотопных эффектов водорода, вклад туннельного эффекта возможен почти в измеряемой области, и этим не следует пренебрегать. Это постоянное «партнерство» полуклассического и туннельного вкладов в изотопный эффект является просто следствием того факта, что они возникают главным образом из-за квантовых поправок к величинам, соответствующим колебательным модам реагента и переходного состояния.

Введение поправки Вигнера $Q_i = 1 + u_i^2/24$ в G -функцию и приближенный метод предсказания отношений констант скоростей изотопных реакций непосредственно по силовым постоянным можно найти в обзорной статье Бигеляйзена и Вольфсберга [2].

2.3.3. ОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ИЗОТОПНЫМИ ЭФФЕКТАМИ УГЛЕРОДА

Иногда обсуждается относительная сила эффектов углерода $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ и $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Для такого исследования удобно использовать логарифмическую форму уравнения (2.39) (через которую оно и было получено). В целях еди-

нообразия отношение $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ выражено через u ; тогда можно записать

$$\ln \frac{\nu_{L(1)}^*}{\nu_{L(2)}^*} = \ln \frac{u_{L(1)}^*}{u_{L(1)}^* - \Delta u_{L(1)}^*} = -\ln \left(1 - \frac{\Delta u_{L(1)}^*}{u_{L(1)}^*} \right) \approx \frac{\Delta u_{L(1)}^*}{u_{L(1)}^*}$$

Полученное выражение вводят в логарифмическую форму уравнения (2.39), которое принимает вид

$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \times \frac{s_1^{\dagger}}{s_2^{\dagger}} \times \frac{s_2^{\dagger}}{s_1^{\dagger}} \right) = \frac{\Delta u_{L(1)}^*}{u_{L(1)}^*} + T(u_{L(1)}^*) \Delta u_{L(1)}^* - \sum_i^{3N_{L(1)}^{\dagger} - 7} G(u_i^*) \Delta u_i^* + \sum_i^{3N_{L(2)}^{\dagger} - 6} G(u_i) \Delta u_i \quad (2.40)$$

Если выражение в правой части (2.40) применить к различным тяжелым изотопам углерода, то, поскольку u относится к одним и тем же легким частицам, отличаться будет только Δu . Тогда возникает вопрос, как эти Δu зависят от массы тяжелого изотопа. Пусть изотопный атом углерода имеет массу $12 + n$, где $n = 0, 1$ или 2 . Если этот атом образует двухатомную молекулу с атомом, имеющим массу m , а индекс u относится к n , можно записать

$$\begin{aligned} \frac{\Delta u}{u_0} &= \frac{u_0 - u_n}{u_0} = 1 - \frac{u_n}{u_0} = 1 - \left[\frac{\frac{1}{12+n} + \frac{1}{m}}{\frac{1}{12} + \frac{1}{m}} \right]^{1/2} = \\ &= 1 - \left[\frac{12(12+m+n)}{(12+m)(12+n)} \right]^{1/2} = 1 - \left[1 + \frac{mn}{12(12+m+n)} \right]^{-1/2} = \\ &= \frac{mn}{24(12+m+n)} - \frac{m^2 n^2}{384(12+m+n)^2} + \dots \end{aligned}$$

Первый член ряда показывает, что в пределах представляющего интерес интервала Δu примерно пропорционально n . Тогда для $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ разность Δu будет приблизительно вдвое больше соответствующей величины для $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. При использовании точного выражения три случая ($m = 1$, $m = 12$ и $m = \infty$) дают отношения, соответственно равные 1,86, 1,87 и 1,89.

В разд. 2.3.1 рассматривалось отношение $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ для симметричного линейного трехатомного состояния, изотопного по центральному атому. В такой модели изотопная чувствительность этого отношения максимальна. Было найдено, что отношение частот то же, что и для двухатомного осциллятора с тем же изотопным атомом, связанным с атомом, масса кото-

рого равна сумме масс концевых атомов. Таким образом, этот случай оказывается включенным в приведенное выше рассмотрение.

Кажется естественным предположить, что найденный выше вид изотопной зависимости применим к Δi большинства членов, которые остаются несокращенными в (2.40). Это означает, что должно быть справедливо следующее приближенное отношение:

$$\frac{\ln \left(\frac{k_{12}}{k_{14}} \times \frac{s_{12}^{\ddagger}}{s_{14}^{\ddagger}} \times \frac{s_{14}}{s_{12}} \right)}{\ln \left(\frac{k_{12}}{k_{13}} \times \frac{s_{12}^{\ddagger}}{s_{13}^{\ddagger}} \times \frac{s_{13}}{s_{12}} \right)} \approx 1,9 \quad (2.41)$$

Поскольку изотопный эффект, по сути дела, означает отклонение от единицы отношения скоростей (исправленного на разницу симметрии), в настоящем случае отклонение мало и при малых значениях ε $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon$; можно ожидать также, что сами изотопные эффекты будут иметь такое же отношение. Расчеты более сложных моделей (разд. 3.5.2) и экспериментальные результаты (разд. 8.1) подтверждают общую справедливость выражения (2.41).

ЛИТЕРАТУРА

1. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Издательство, 1948.
2. Bigeleisen J., Wolfsberg M., p. 15 in: Prigogine I., Ed., *Advances in Chemical Physics*, Vol.1, Interscience, New York, 1958.
3. Белл Р. П. Протон в химии. — М.: Мир, 1977.
4. Bell R. P., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1 (1959).
5. См. [3], стр. 274.
6. Wigner E., *Z. Phys. Chem. B*, **19**, 203 (1932).
7. Melander L., Bergman N.-A., *Acta Chem. Scand. A*, **30**, 703 (1976).
8. Caldin E. F., Kasparian M., Tomalin G., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2802 (1968).
9. Wolfsberg M., Stern M. J., *Pure Appl. Chem.*, **8**, 225 (1964).
10. Redlich O., *Z. Phys. Chem. B*, **28**, 371 (1935).
11. Bigeleisen J., *J. Chem. Phys.*, **17**, 675 (1949).
12. Bigeleisen J., Goepfert Mayer M., *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
13. Melander L., *Ark. Kemi*, **2**, 221 (1950).
14. Skaron S. A., Wolfsberg M., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5253 (1977).
15. Swain C. G., Stivers E. C., Reuwer J. F., Jr., Schaad L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5885 (1958).
16. Lewis E. S., Robinson J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4337 (1968).
17. Stern M. J., Weston R. E., Jr., *J. Chem. Phys.*, **60**, 2815 (1974).
18. Меландер Л. Изотопные эффекты в скоростях реакций. — М.: Мир, 1964.
19. Westheimer F. H., *Chem. Rev.*, **61**, 265 (1961).
20. См. [1], стр. 87 — 90.
21. Wiberg K. B., *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1964, Fig. 3 — 11.

22. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. — Издательство, 1960.
23. См. [3], стр. 281.
24. Caldin E. F., Chem. Rev., **69**, 135 (1969).
25. Caldin E. F., Mateo S., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **71**, 1876 (1975).
26. Marcus R. A., J. Phys. Chem., **72**, 891 (1968).
27. Cohen A. O., Marcus R. A., J. Phys. Chem., **72**, 4249 (1968).
28. More O'Ferrall R. A., Chap. 8 in: Caldin E., Gold V., Eds., Proton-Transfer Reactions, Chapman and Hall, London, 1975.
29. Kresge A. J., p. 37 in: Cleland W. W., O'Leary M. H., Northrop D. B., Eds., Isotope Effects on Enzyme-Catalyzed Reactions, University Park Press, Baltimore, 1977.
30. Bell R. P., Sachs W. H., Tranter R. L., Trans. Faraday Soc., **67**, 1995 (1971).
31. Melander L., Acta Chem. Scand., **25**, 3821 (1971).
32. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М.: Издательство, 1949.
33. Eyring H., Cagle F. W., Jr., J. Phys. Chem., **56**, 889 (1952).
34. Bigeleisen J., Wolfsberg M., J. Chem. Phys., **21**, 1972 (1953); **22**, 1264 (1954).
35. Dole M., Introduction to Statistical Thermodynamics, Prentice-Hall, New York, 1954, Appendix, Table 6.

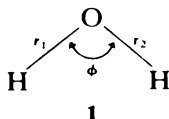
ГЛАВА 3

Расчеты изотопных эффектов с помощью ЭВМ

Почти все молекулы, представляющие интерес для химика-ограника, содержат так много атомов, что рассчитать все колебательные частоты можно только с помощью быстродействующих цифровых вычислительных машин. Для некоторых устойчивых молекул полный анализ колебательных спектров, а отсюда и частот, соответствующих всем нормальным модам, доступен по опубликованным данным. Для переходных состояний таких данных не имеется, однако, практически обычно рассчитывают частоты изотопных реагентов и изотопных переходных состояний по моделям с предполагаемыми молекулярной геометрией и силовыми постоянными. Если для реагента или похожей молекулы доступен полный колебательный анализ, выведенные из него геометрия молекулы и силовые постоянные могут быть непосредственно использованы для реагента и одновременно могут служить ориентиром для выбора параметров переходного состояния. Гораздо чаще приходится пользоваться общими таблицами силовых постоянных, длин связей и валентных углов.

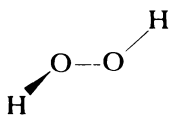
3.1. ПОДГОТОВКА К РАСЧЕТАМ. ВНУТРЕННИЕ КООРДИНАТЫ

Прежде всего необходимо выбрать систему координат. В принципе возможен любой выбор при условии, что положения атомов и силовые постоянные выражены в одной и той же системе координат. Однако несомненное преимущества дает выражение силовых постоянных с помощью внутренних координат, позволяющее задать поле валентных сил. Молекула имеет $3N - 6$ (или $3N - 5$, если она линейна) внутренних координат, где N — число атомов. Возьмем очень простой пример: $3(3) - 6 = 3$, три внутренние координаты молекулы воды (1) представляют собой два растяжения связей Δr_1 и Δr_2 и деформацию угла связей $\Delta \phi$. Силовые постоянные, основанные на таких координатах, легко перенести на родственные молекулы, и тогда можно с успехом применять химическую интуицию, чтобы угадать их приблизительное значение, когда в литературе отсутствуют нужные данные.

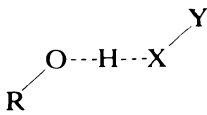


В других системах координат это сделать намного труднее. Например, если произвольно поместить молекулу в декартову систему координат, то подходящими силовыми постоянными будут постоянные, относящиеся к движению каждого атома в направлениях x , y и z . Силовые постоянные, основанные на таких координатах, невозможно непосредственно перенести на родственные системы, если связи и атомы в этих системах не ориентированы точно таким же образом, и здесь уже не поможет химическая интуиция.

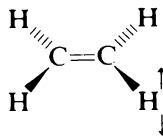
Помимо движений, соответствующих упомянутым выше, многие сложные молекулы выполняют также торсионные движения вокруг внутренних связей. Так, в молекуле H_2O_2 (2) торсионная координата соответствует изменению диэдрального угла между двумя связями кислород — водород. Следует также рассмотреть несколько особых типов деформационных координат. В молекуле, имеющей три атома, расположенных на одной прямой, должны быть определены две линейные деформационные координаты под прямым углом друг к другу. Примером системы такого типа является переходное состояние в реакции переноса протона (3). Один из линейных изгибов должен включать движение водорода в плоскости чертежа, а другой — движение, перпендикулярное плоскости чертежа (плоскости могут быть выбраны произвольно, но таким образом, чтобы в одной из них находились связи $O \cdots H \cdots X$, а другая была бы перпендикулярна первой). В плоских молекулах или в молекулах, имеющих плоские фрагменты, внеплоскостное деформационное движение происходит обычно во внутренних координатах. Примером служит внеплоскостное движение атома водорода в этилене (4).



2



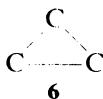
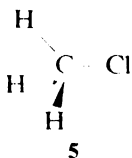
3



4

Наконец, иногда необходимо установить более чем $3N - 6$ координат для того, чтобы сохранить симметрию системы. Например, для тетраэдрической молекулы, такой, как метилхлорид (5), легко можно определить четыре валентные, три деформационные $H-C-Cl$ и три деформационные $H-C-H$, т.е. всего десять координат. Общее число координат превышает $3(5) - 6 = 9$, и говорят, что одна из деформационных координат является избыточной. Однако нельзя просто отбросить одну деформационную координату, так как это привело бы к нарушению симметрии третьего порядка молекулы и дало бы частоты, не соответствующие действительности. Обычно при машинных расчетах вводят избыточную координату, что не вызывает никаких трудностей в расчетах, в принципе ее можно удалить преобразованием к координатам симметрии. В циклических системах может появляться множество избыточных координат. Так, трехчленную карбо-

циклическую молекулу (6) можно рассматривать как имеющую три валентные и три деформационные координаты (не считая координат, требующихся для заместителей в цикле), хотя всего требуется только $3(3) - 6 = 3$ координаты.



Кроме названных типов силовых постоянных связей в расчетах обычно используют еще *силовые постоянные взаимодействия* для того, чтобы попытаться точно воспроизвести наблюдаемые колебательные частоты. Физический смысл этих постоянных заключается в том, что изменение одной координаты часто облегчает или затрудняет какое-нибудь другое движение. Так, изменение длины связи или валентного угла, включающее определенный атом, будет воздействовать на распределение электронов этого атома; последнее в свою очередь влияет на легкость растяжения или изгиба других связей, в которых этот атом участвует. Движения, вызывающие отталкивание несвязанных между собой атомов, могут изменять легкость других движений даже в несоприкасающихся частях молекулы.

Подобные тонкие взаимодействия нечасто включают в расчеты изотопных эффектов, если не имеется полного колебательного анализа реагента. Но даже при наличии такого анализа остаются сомнения в том, какие из силовых постоянных взаимодействия можно непосредственно применить к переходному состоянию, а какие следует изменить. Причем, если эти постоянные учитываются для реагента, то и для переходного состояния нужно использовать некоторый подходящий набор этих постоянных. Обычно проще опустить эти постоянные и для реагента и для переходного состояния. Тогда расчет, по-видимому, еще будет удовлетворительно воспроизводиться для общей изотопной чувствительности нормальных мод, взятых как одно целое, даже в том случае, если он не сможет так же хорошо воспроизводиться для индивидуально взятых мод. Есть еще одна причина, по которой можно не учитывать силовые постоянные взаимодействия: чаще всего приходится вводить набор, соответствующий взаимодействиям между реагирующими связями в переходном состоянии, для того чтобы получить нормальную моду, соответствующую движению вдоль координаты реакции (см. ниже). Влияние этих дополнительных силовых постоянных взаимодействия на величины силовых постоянных для реагентов невозможно предсказать.

3.2. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ

После того как выбраны длины связей, валентные углы и силовые постоянные для данной модели, возникает проблема решения *колебательно-*

го векового уравнения для каждой изотопной молекулы реагента и переходного состояния, а затем — подстановки полученных частот вместе с легко вычисляемыми массами и моментами инерции в уравнение изотопного эффекта (2.17) или (2.20). Здесь будут представлены различные формы колебательного векового уравнения и описано их использование. Общие предпосылки и вывод этих уравнений читатель может найти в книге Вильсона, Дешиуса и Кросса [1], более частные работы будут приводиться по ходу изложения.

Наилучшая исходная форма колебательного векового уравнения:

$$|\mathbf{F} - \lambda \mathbf{T}| = 0 \quad (3.1)$$

Это уравнение, выраженное в матричном виде, получается из набора систем уравнений, которые надо решить, чтобы получить нормальные моды. Здесь \mathbf{T} — матрица кинетической энергии, \mathbf{F} — матрица потенциальной энергии, или матрица силовых постоянных, λ — собственные значения, связанные с частотами уравнением

$$\lambda = 4\pi^2\nu^2 = 4\pi^2\mathbf{c}^2\bar{\nu}^2 \quad (3.2)$$

По причинам, изложенным выше, предпочтительнее выразить \mathbf{F} через внутренние координаты. Тогда элементами \mathbf{F} , определенными как

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ \vdots & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{n1} & \cdots & \cdots & F_{nn} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

где n — число внутренних координат, будут различные валентные, деформационные и торсионные силовые постоянные вдоль диагонали, а любые силовые постоянные взаимодействия будут соответствовать недиагональным элементам F_{ij} . Физический смысл матричных элементов F , которые являются вторыми производными потенциальной энергии по координатам, требует, чтобы $F_{ji} = F_{ij}$, тогда матрица симметрична. В отсутствие недиагональных элементов силовое поле *диагонально*.

Таким образом, оказывается довольно просто записать \mathbf{F} через внутренние координаты, чего нельзя сказать о записи \mathbf{T} . Гораздо легче записать \mathbf{T} с помощью $3N$ декартовых координат, в которых \mathbf{T} будет просто диагональной матрицей масс атомов:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & m_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & m_{3N} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \quad (3.4)$$

Тогда, чтобы решить вековое уравнение, нужно либо выразить \mathbf{T} через внутренние координаты, либо \mathbf{F} — через декартовы координаты. Первый

подход был использован Вильсоном, Дешиусом и Кроссом [1], а также Шахтшнайдером и Снайдером [2], а второй — Гвинном [3]. Рассмотрим сначала первый метод, преобразование в котором представляется более легким и который широко используется в программах для ЭВМ.

3.2.1. МЕТОД ШАХТШНАЙДЕРА

Если уравнение (3.1) умножить на *обратную матрицу кинетической энергии* $\mathbf{G} = \mathbf{T}^{-1}$, получим

$$|\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (3.5)$$

где \mathbf{E} — единичная матрица (диагональные элементы равны единице, недиагональные элементы равны нулю). Решение (3.5) требует нахождения матрицы \mathbf{L} , которая диагонализует \mathbf{GF}

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{GFL} = \mathbf{\Lambda} \quad (3.6)$$

чтобы дать матрицу $\mathbf{\Lambda}$ с собственными значениями вдоль диагонали. Столбцы матрицы \mathbf{L} являются собственными векторами, соответствующими каждому из собственных значений. Элементы каждого собственного вектора показывают направление (положительное при расширении, отрицательное при сжатии) и относительную величину изменения каждой внутренней координаты во время нормального колебания, соответствующего этому собственному значению. Таким образом, можно узнать частоту и тип каждой нормальной моды.

Однако, прежде чем можно будет решить уравнение (3.5), нужно преодолеть две проблемы. Хотя \mathbf{G} можно записать как простую диагональную матрицу обратных значений атомных масс (элементы $1/m_i$) в декартовых координатах, она должна быть выражена в тех же внутренних координатах, которые мы использовали при построении \mathbf{F} . В программе Шахтшнайдера это делается путем нахождения матрицы \mathbf{B} , которая преобразует \mathbf{G} из декартовых в внутренние координаты:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' \quad (3.7)$$

где \mathbf{B}' — результат перестановки в \mathbf{B} (ряды и столбцы взаимно поменялись местами).

Другая проблема заключается в том, что произведение \mathbf{GF} обычно не-симметрично, даже если \mathbf{F} и \mathbf{G} симметричны, а машинные методы диагонализации работают только на симметричных матрицах. Программа Шахтшнайдера строит симметричную матрицу с теми же собственными значениями, что и \mathbf{GF} , следующим образом. Сначала диагонализуют \mathbf{G} :

$$\mathbf{D}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{D} = \mathbf{\Gamma} \quad (3.8)$$

Квадратный корень $\mathbf{\Gamma}^{1/2}$ образующейся диагональной матрицы получают просто из корней квадратных диагональных элементов. Затем матрицу по-

тенциальной энергии **F** преобразуют в симметричную матрицу **H**:

$$\mathbf{H} = \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2} \quad (3.9)$$

которую можно диагонализировать с тем, чтобы получить те же собственные значения, что и для **GF**:

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{A} \quad (3.10)$$

Собственные векторы **C** неидентичны собственным векторам **L** матрицы **GF**, но нетрудно показать, как они связаны между собой. Если (3.6) умножить на **L**, а (3.10) умножить на **C**, получим

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{LA} \quad (3.11)$$

и

$$\mathbf{HC} = \mathbf{CA} \quad (3.12)$$

Подстановка значения **H** из (3.9) в (3.12) дает

$$\mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{C} = \mathbf{CA} \quad (3.13)$$

Если теперь (3.13) умножить на $\mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2}$, получим

$$\mathbf{D} \mathbf{G} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{C} = \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{CA} \quad (3.14)$$

Поскольку $\mathbf{D} \mathbf{G} \mathbf{D}^{-1}$ является просто обратной величиной преобразования (3.8), уравнение (3.14) примет вид

$$\mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{C} = \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{CA} \quad (3.15)$$

а сравнение (3.11) и (3.15) дает

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{C} \quad (3.16)$$

Метод Шахтшнайдера лежит в основе программы, широко используемой для расчетов изотопных эффектов и предложенной Вольфсбергом и Стерном [4, 5]. Учеными, работающими в этой области, написаны многочисленные варианты программы; в настоящей работе использованы почти все машинные расчеты изотопных эффектов, опубликованные до ее написания (1978 г.). Следует, однако, отметить недостаток этой программы, заключающийся в том, что для каждой модели требуется диагонализация двух матриц каждой изотопной молекулы, а диагонализация — как раз та часть программы, которая требует наибольшей затраты машинного времени.

Кроме того, в большинстве вариантов **G** рассчитывают во внутренних координатах по отдельной программе, и пакет карт, содержащих **G**-матрицы, закладывают во вторую часть программы вместе с данными для

построения **F**-матрицы. Таким образом рассчитывают собственные значения и собственные векторы, а на их основе — изотопные эффекты. Для того чтобы изменить геометрию системы при варьировании силовых постоянных, необходимо ввести в машину отдельный набор **G**-матриц для каждой новой геометрии. Хотя изменение геометрии молекулы, как правило, гораздо меньше влияет на изотопный эффект, чем изменение силовых постоянных, тем не менее желателен более удобный способ их введения.

3.2.2. МЕТОД ГВИННА

Программа Гвинна [3] для расчета колебательных частот более эффективна, чем программа Шахтшнайдера [2], поскольку в ней требуется диагонализация только одной, а не двух матриц. В то же время, поскольку для расчета **G** не используется отдельная программа, устраняются неудобства, связанные с изменением геометрии. Математическую основу этого метода можно кратко изложить следующим образом.

Читатель должен помнить, что в декартовых координатах матрица кинетической энергии **T** является просто диагональной матрицей атомных масс **M**. Можно произвести и дальнейшее упрощение, если использовать взвешенные декартовы координаты с массовым весом:

$$q_i = m_i^{1/2} X_i \quad (3.17)$$

Такое замещение превращает **T** в единичную матрицу **E**. Если матрицу **F** также выразить в тех же декартовых координатах с массовым весом и получить матрицу **V**, то уравнение (3.1) примет вид

$$|\mathbf{V} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (3.18)$$

Последнее уравнение можно решить одной диагонализацией:

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{V} \mathbf{L} = \Lambda \quad (3.19)$$

Преобразование **F** в **V** можно выполнить с помощью той же матрицы **B**, которую использовали в преобразовании **G** из декартовых к внутренним координатам. Соответствующее отношение имеет вид

$$\mathbf{V} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{B}^T \mathbf{F} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1/2} \quad (3.20)$$

где **M** определено выражением (3.4).

Метод Гвинна служит основой программы BEBOVIB-IV для расчетов изотопных эффектов, которая была недавно разработана в университете штата Арканзас [6]. Некоторые расчеты по этой программе уже опубликованы группой исследователей из Арканзаса и будут описаны позже. Благодаря большей эффективности и удобству эта программа, видимо, заменит программу Вольфсберга — Стерна.

3.3. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ

3.3.1. ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ

Следует более конкретно рассмотреть вопросы выбора параметров, которые вводятся в расчеты изотопных эффектов. Длины связей и валентные углы для реагентов можно взять из общих компиляций [7] или даже обычных учебников. В определенных пределах эти величины относительно мало влияют на изотопный эффект [4], так что в действительности нет необходимости искать точные цифры для отдельных молекул по кристаллографическим или спектроскопическим данным. Например, можно с уверенностью предположить точно тетраэдрическую форму при замещении у насыщенного атома углерода, даже если это строго справедливо только в случае одинаковых заместителей.

Длины нереагирующих связей в переходном состоянии обычно принимаются такими же, как и длины соответствующих связей в реагенте. Разные исследователи следуют различной практике в отношении реагирующих связей и валентных углов, которые в переходном состоянии могут отличаться от связей и углов в реагенте. Систематическое изменение длины связи в зависимости от предполагаемого порядка связи можно учесть с помощью правила Полинга [8]

$$r_i = r_i^0 - c \ln n_i \quad (3.21)$$

где n_i — порядок связи, r_i — длина связи, r_i^0 — длина связи на единицу порядка связи, c — константа. Полингом была предложена для c величина 0,26 Å, хотя в более поздних работах было найдено, что величина 0,30 лучше воспроизводится для широкого круга экспериментальных данных [9]. В таких расчетах изменение валентных углов часто рассматривают как происходящее параллельно изменению порядка связи. Например, предполагают, что при ионизации *трет*-бутилхлорида угол C — C — Cl линейно меняется от 109,5 до 90° при одновременном изменении n_{C-Cl} от 1,0 до 0 [9].

Многие исследователи просто допускают для переходного состояния некоторую фиксированную геометрию, промежуточную между геометрией реагентов и геометрией продуктов с разрывом и образованием связей, вызывающими отклонение от нормальных длин связей на 10 — 50 пм (0,1 — 0,5 Å). Не существует твердых и строгих правил для выбора геометрии переходного состояния, хорошим помощником здесь опять же может служить химическая интуиция.

3.3.2. СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

При определении величины изотопного эффекта силовые постоянные гораздо более важны, чем геометрия молекул, поэтому их следует выбирать более тщательно. К счастью, силовые постоянные для данных типов связей очень мало отличаются при переходе от одной молекулы к другой,

если не имеется достаточно больших различий в стерических эффектах, поэтому общие компиляции силовых постоянных [1, 2, 10, 11] обычно оказываются удовлетворительными для моделей реагентов, а также для тех связей и валентных углов переходного состояния, которые остаются такими же, как в реагенте. Следует внимательно относиться к использованию диагональных силовых постоянных тех силовых полей, которые имеют большое число недиагональных элементов, так как эти постоянные обычно отличаются от наиболее подходящего набора силовых постоянных для строго диагонального силового поля.

Необходимо, конечно, убедиться в том, что силовые постоянные выражены в тех же единицах, которые установлены для используемой при расчете на ЭВМ программы. Дополнительные предосторожности касаются единиц валентных силовых постоянных в сравнении с деформационными и торсионными силовыми постоянными. Первые выражают энергию, необходимую для растяжения или сжатия связи, тогда как последние выражают энергию, необходимую для увеличения или уменьшения угла. Как сообщалось в литературе, для того чтобы сделать два набора сравнимыми по величине, деформационные и торсионные силовые постоянные часто делят для на $r_1 r_2$ — произведение равновесных длин связей, образующих угол. В этом случае, прежде чем использовать силовую постоянную, следует умножить ее на $r_1 r_2$, чтобы привести к первоначальным единицам. В большинстве публикаций, вышедших до написания данной книги, величины r_1 и r_2 выражены в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 100 \text{ пм}$). Некоторые авторы произвольно принимают r_1 и r_2 равными $1,0 \text{ \AA}$, а не равновесным длинам связей, в таких случаях не требуется умножения. До настоящего времени нет общего согласия относительно того, какие из единиц системы СИ следует использовать для силовых постоянных; мы остановились на использовании ньютонов на сантиметр (Н/см), тогда величины оказываются численно эквивалентными величинам, выраженным в наиболее широко принятых в литературе единицах, миллидинах на ангстрем (мдин/ \AA)

3.3.3. ЧАСТОТА КОЛЕБАНИЙ ВДОЛЬ КООРДИНАТЫ РЕАКЦИИ

Для переходного состояния **F**-матрица должна быть построена таким образом, чтобы одна из рассчитываемых нормальных мод соответствовала бы движению вдоль координаты реакции. Поскольку это именно то движение, которое превращает реагент в продукт, оно не должно обладать возвратной силой. Следовательно, и частота его должна иметь нулевую или мнимую величину, соответствующую плоскому или криволинейному участку потенциального барьера. Кроме того, относительные направления (фазы) движения атомов в этой колебательной моде должны быть такими, чтобы реагенты превращались в продукты. Например, движение по координате реакции для переноса протона в трехцентровой модели соответствует обычно асимметричной валентной моде (разд. 2.2.2).

Математически нулевая или мнимая частота колебаний вдоль координа-

ты реакции достигается тем, что определителю **F**-матрицы придают значение, равное нулю или отрицательному числу. Причину этого можно понять из выражений (3.1) и (3.4). Поскольку $|T|$ не может быть нулем или отрицательной величиной, для того чтобы получилось нулевое или отрицательное собственное значение, нулем или отрицательной величиной должна быть $|F|$ [12]. Желаемый результат можно получить, либо задавая одному из диагональных элементов **F**-матрицы значение, равное нулю или отрицательному числу, либо выбирая недиагональные элементы, которые делают $|F|$ отрицательной или равной нулю.

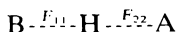
В случае простых процессов разрыва связей придание силовой постоянной рвущейся связи нулевого или отрицательного значения дает приемлемое движение по координате реакции. Этот метод был использован в оригинальной работе Вольфсберга и Стерна [4]. Процесс переноса атома несколько более сложен, так как два растяжения связи должны иметь противоположные фазы. Для молекулы **7** такой результат достигается выбором недиагональных элементов F_{12} , удовлетворяющих следующему неравенству [13]:

$$F_{12}^2 - F_{11}F_{22} \geq 0 \quad (3.22)$$

или его эквиваленту в виде определителя

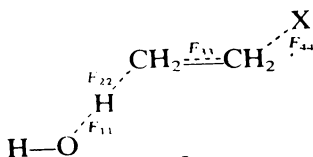
$$\begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} \end{vmatrix} \leq 0 \quad (3.23)$$

Тот же результат получается, если **7** является частью многоатомной модели, а определитель (3.23) — подблоком полного определителя **F**-матрицы.



7

В случае более сложных координат реакции, где требуется больше одного типа недиагональных элементов, выбор комбинаций недиагональных элементов, соответствующих заданному значению $|F|$, можно упростить следующим образом [14]. Возьмем в качестве примера реакцию бимолекулярного отщепления (**E2**), используя для переходного состояния модель **8**. Реагирующие связи в формуле **8** отмечены индексами F_{11} , F_{22} , F_{33} и F_{44} ; таким образом, подходящим выбором недиагональных элементов будет выбор F_{12} , F_{23} и F_{34} .



8

Определим соответствующий блок определителя **F**-матрицы как

$$\begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & 0 & 0 \\ F_{12} & F_{22} & F_{23} & 0 \\ 0 & F_{23} & F_{33} & F_{34} \\ 0 & 0 & F_{34} & F_{44} \end{vmatrix} = DF_{11}F_{22}F_{33}F_{44} \quad (3.24)$$

а недиагональные элементы как

$$F_{12} = A(F_{11}F_{22})^{1/2} \quad (3.25)$$

$$F_{23} = B(F_{22}F_{33})^{1/2} \quad (3.26)$$

$$F_{34} = C(F_{33}F_{44})^{1/2} \quad (3.27)$$

Тогда разложение определителя и подстановка (3.25) — (3.27) даст

$$1 - C^2 - B^2 - A^2 + A^2C^2 = D \quad (3.28)$$

Здесь D — «параметр кривизны», который равен нулю, если частота колебаний вдоль координаты реакции равна нулю, и отрицателен, если эта частота мнимая. A , B и C определяют относительные величины F_{12} , F_{23} и F_{34} соответственно.

Несколько слов о физическом смысле этих параметров в порядке их упоминания. Поскольку поверхность потенциальной энергии вблизи переходного состояния практически не бывает плоской, отрицательное значение D представляется более реалистичным, чем нулевое, однако не существует каких-либо правил для установления его величины. Самое лучшее, что можно сделать, это выбрать такое значение, которое дает частоту колебаний вдоль координаты реакции, близкую по абсолютной величине частоте аналогичного реального колебания или несколько ниже. Нondiagonalные элементы (а следовательно, и такие коэффициенты, как A , B и C) положительны, когда два движения, которые они сочетают, осуществляются в противоположных фазах в движении по координате реакции, и отрицательны для случаев движения в одной фазе. Величины недиагональных элементов (и коэффициентов) отражают природу движения по координате реакции. Например, $A \gg B$ или C означает координату реакции, которая состоит главным образом из переноса протона. Увеличение B и (или) C при уменьшении A повышает вклад движения тяжелого атома в координату реакции.

Такой подход удобен почти во всех случаях; трудности возникают для циклических переходных состояний, где внутренние координаты, являющиеся частью избыточного набора, дают вклад в координату реакции. Тогда соотношения, подобные (3.28), не выполняются. Нулевое значение D дает нулевое собственное значение для координаты реакции, и движение вдоль координаты реакции будет состоять из вкладов, не соответствующих изменениям реагирующих связей. Этот вопрос рассматривался Келлером и Янковичем [15], предложившими следующие три метода:

1. Оставляют избыточные координаты и методом проб и ошибок подбирают такое значение F_{ij} , чтобы $|F|$ было равно нулю или отрицательно-малому числу.

2. Выбирают достаточное количество координат, чтобы исключить избыточные координаты, по возможности удаленные от места изотопного замещения.

3. Избыточные координаты оставляют, но проводят преобразование F -матрицы с тем, чтобы ввести ее в систему координат, не содержащую избыточных координат, как в методе 2.

Из этих трех методов второй представляется наиболее простым и практически удобным. Естественно, следует также исключить соответствующую координату или координаты из модели реагента, с тем чтобы сохранить сравнимость реагента и переходного состояния. Силовые постоянные, соответствующие остающимся координатам, частично утрачивают физический смысл в плане сравнимости с силовыми постоянными в системах, не содержащих избыточных координат, но это несущественная помеха. Третий метод требует значительных дополнительных расчетов, а процедура проб и ошибок в первом методе может оказаться довольно трудоемкой.

3.3.4. ИЗМЕНЕНИЕ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ В ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИИ

Обычно силовые постоянные реагирующих связей, участвующих в переходном состоянии, принимают промежуточными между соответствующими величинами для реагента и для продукта. Эти постоянные систематически варьируют либо для того, чтобы сравнивать рассчитанные изотопные эффекты с экспериментальными значениями, либо для того, чтобы определить область значений изотопных эффектов, которые можно ожидать.

В случае валентных силовых постоянных рвущейся связи нормальную силовую постоянную F_{ii}^0 просто умножают на относительную силу связи F_{ii}/F_{ii}^0 . При описании модели часто употребляют выражение «степень расщепления связи», что определяется как разность $1 - (F_{ii}/F_{ii}^0)$. В случае переноса атома обычно допускают, что новая связь образуется в той же степени, в какой рвется старая связь, хотя можно также допустить, что общее связывание переносимого атома меньше, а в некоторых случаях даже больше, чем обычная полная связь.

Может возникнуть вопрос относительно взаимосвязи между «степенью расщепления связи» и порядком связи. Для сравнения необходимо знать зависимость между длиной связи, порядком связи и силовой постоянной. Для выражения взаимозависимости между порядком и длиной связи можно использовать правило Полинга (3.21). Для выражения взаимозависимости между длинами связи и силовыми постоянными подходит правило Бэджера [16].

$$-\ln F_{ii} = \frac{r_i - a}{b} \quad (3.29)$$

Комбинируя уравнение Бэджера и (3.21), получим [9]

$$F_{ii} = F_{ii}^0 n_i^{c/b} \quad (3.30)$$

В этих уравнениях a и b — эмпирические константы, выбранные Бэджером для согласования имеющихся данных, c — эмпирическая константа уравнения (3.21), r_i — длина связи, F_{ii} — силовая постоянная частичной связи, F_{ii}^0 — силовая постоянная обычной одинарной связи, n_i — порядок частичной связи. Бэджер нашел, что для различных связей значения b меняются от 0,24 до 0,32 Å, а наиболее подходящим значением c является 0,30 Å (см. выше). Можно сделать вывод, что F_{ii}/F_{ii}^0 будет, как правило, показывать зависимость почти первого порядка от порядка связи. В пределах используемых эмпирических уравнений можно уравнивать «степень расщепления связи» и изменение порядка связи $1 - n_i$.

Более трудную проблему представляют деформационные моды, поскольку для деформационных силовых постоянных не выведено общих зависимостей типа (3.29). Принято допускать, что в случае одной или двух реагирующих связей деформационные силовые постоянные уменьшаются с уменьшением порядка связи, точно так же как валентные силовые постоянные. Если обе связи являются реагирующими, можно использовать произведение порядков связей $n_i n_j$; используют также корень квадратный из этого произведения $(n_i n_j)^{1/2}$. Каких-либо специальных теоретических обоснований для выбора не имеется.

Недостатком этого подхода является то, что деформационные силовые постоянные приближаются к нулю, когда порядок связи становится очень малым. Однако физически по крайней мере один из двух концевых атомов обычно не свободен еще от движений, вызывающих деформацию угла, за счет того, что он связан с остальной частью молекулы. Рассмотрим изгибы $\beta\text{-H} - \text{C} - \text{H}$ или $\alpha\text{-H} - \text{C} - \text{H}$ модельного переходного состояния реакции E2 (8). Когда переходное состояние становится более продуктоподобным, легкость сгибания незатронутых углерод-водородных связей становится близкой к соответствующей величине для углерод-водородных связей в этилене. Подходящей функцией для описания такой ситуации может быть

$$F_{ii} = (F_{ii}^0 - F_{ii}^{\text{внепл}}) n_i + F_{ii}^{\text{внепл}} \quad (3.31)$$

где F_{ii}^0 — деформационная силовая постоянная реагента, $F_{ii}^{\text{внепл}}$ — внеплоскостная деформационная силовая постоянная продукта [17].

Выбор торсионных силовых постоянных не является решающим. За исключением случаев крутильных колебаний вокруг кратных связей, торсионные силовые постоянные обычно имеют настолько малую величину и настолько близки в реагентах и переходном состоянии, что дают совершенно незначительный вклад в изотопный эффект. В большинстве случаев разумным допущением является выбор очень низких значений, скажем 0,02 — 0,04 Н/см (мдин/Å), одинаковых для реагента и переходного состояния. Хотя торсионные силовые постоянные можно варьировать, если в

реакции участвуют одна или обе связи, образующие диэдральный угол, практически эти вариации дают столь малые различия, что оказываются ненужными. Кроме того, нежелательно, чтобы силовые постоянные становились слишком малыми, поскольку это приводит к тому, что собственные значения становятся близкими к нулю и программа для счетной машины может дать ошибку в расчете частоты колебаний вдоль координаты реакции. Большинство программ для расчета изотопных эффектов составлено таким образом, чтобы исключить из функции распределения колебательной энергии те частоты переходного состояния, которые не превышают 5 или 10 см^{-1} .

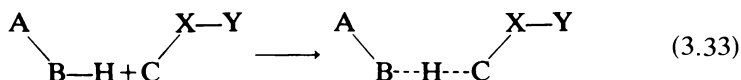
3.4. ТРЕХЦЕНТРОВАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА

Эта система служит хорошей иллюстрацией некоторых важных общих принципов и уже рассматривалась в разд. 2.2.2; она может показаться простой, как не требующая машинной обработки, однако в большинстве случаев ее аналитическое решение алгебраически довольно сложно [18]. В реакции



одноатомный и двухатомный реагенты одновременно вовлекаются в линейное трехатомное переходное состояние. Двухатомный реагент имеет одну валентную частоту, в то время как трехатомное переходное состояние имеет $3(3) - 5 = 4$ частоты, две валентные и две вырожденные деформационные. Таким образом, переходное состояние имеет три частоты, отсутствующие в реагентах и соответствующие трем поступательным степеням свободы, потерянным при вовлечении реагентов во взаимодействие.

При количественном или полуколичественном рассмотрении частоты линейных деформационных колебаний часто опускают по двум причинам. Во-первых, можно ожидать, что они значительно ниже реальных частот валентных колебаний и потому будут вносить очень малый вклад в разницу нулевых энергий изотопных молекул. Во-вторых, в реальных многоатомных системах они будут компенсироваться частотами деформационных колебаний изотопных реагентов. Второй момент не совсем строгий, так как любой бимолекулярный процесс дает переходное состояние, количество колебательных степеней свободы в котором будет больше, чем в реагентах. В общем случае, когда и реагенты и переходное состояние многоатомны и ни те, ни другие не линейны, три поступательные и три вращательные степени свободы реагентов становятся колебательными степенями свободы переходного состояния. Некоторые из них станут низкочастотными торсионными колебаниями, другие же станут деформационными и валентными колебаниями. Следующая модель



показывает, что по сравнению с реагентами переходное состояние обладает дополнительно одной валентной, тремя деформационными и двумя торсионными внутренними координатами. Таким образом, можно ожидать, что переходное состояние всегда будет иметь большее число преимущественно деформационных мод, чем имеют реагенты, поэтому деформационные моды реагента смогут компенсировать моды переходного состояния только в том случае, если их частоты будут существенно выше, т.е. если вклады в энергию нулевых колебаний будут приблизительно одинаковы в основном и переходном состояниях. Успех полуколичественного подхода к обработке экспериментальных результатов трехцентровой модели с учетом только валентных мод показывает, что такое приблизительное равенство часто имеет место.

В любом случае в модели (3.32) нетрудно разделить деформационные и валентные координаты, поскольку тот факт, что линейные деформационные колебания взаимно перпендикулярны и перпендикулярны валентным колебаниям, позволяет факторизовать вековое уравнение к одному (2×2)- и двум (1×1)-уравнениям. Тогда деформационными координатами можно пренебречь или рассчитать их независимым образом. Следует подчеркнуть, что подобное разделение, как правило, недопустимо для более сложных моделей, в которых линейные деформационные колебания не перпендикулярны друг другу и валентным колебаниям.

Условия для получения нулевой и мнимой частот колебаний вдоль координаты реакции для такой системы были даны выражением (3.22). Применение той же процедуры, что и в (3.24) — (3.28), дает

$$F_{12} = A(F_{11}F_{22})^{1/2} \quad (3.34)$$

и

$$1 - A^2 = D \quad (3.35)$$

По такой трехцентровой модели выполнены расчеты [19, 20]. При $D = 0$ результат совпадает с результатом, предсказанным моделью Меландера — Вестхаймера (разд. 2.2.2), с довольно резким максимумом k_H/k_D при $F_{11} = F_{22}$. Однако при отрицательных значениях D , абсолютная величина которых возрастает, область, в которой отношение k_H/k_D остается близким к максимальному, расширяется и в конце концов становится такой широкой, что k_H/k_D перестает меняться при изменении F_{11}/F_{12} от 0,10 до 10,0. До сих пор результаты рассматривались без учета туннелирования. При введении поправки Белла на туннелирование максимум заостряется, но отношение k_H/k_D в максимуме становится непомерно большим для используемых значений D [19]. Белл [21] и Олбери [18] отмечали также уширение максимумов k_H/k_D в случае потенциальных барьеров достаточной кривизны.

Эти результаты вызывают некоторое сомнение в том, что отношение k_H/k_D может служить удобной мерой степени переноса водорода в пере-

ходном состоянии и что изотопная чувствительность реальной частоты валентных колебаний может быть главной причиной малой величины k_H/k_D . Экспериментальные доказательства вкладов в величину k_H/k_D будут рассмотрены в гл. 5. Здесь же отметим только, что значения D , достаточно большие для того, чтобы дать очень широкие максимумы k_H/k_D , с физической точки зрения кажутся не совсем понятными. Например, значение $-4,8$ дает для движения легкого изотопа по координате реакции частоту 1756 см^{-1} , а поправка Белла на туннелирование $Q_{i,H}/Q_{i,D}$ составляет 24 [19]. Эта частота по абсолютной величине больше частоты асимметричного валентного колебания HF_2^- (около 1425 см^{-1}) [22]. Хотя любое сравнение устойчивых молекул и переходных состояний очень неопределенно, можно полагать, что переходное состояние для переноса протона будет менее прочно связано и будет иметь более низкую частоту, чем HF_2^- . Что же касается поправки на туннелирование, то, как мы увидим в разд. 5.2, для большинства случаев переноса протона величина этой поправки оказывается по крайней мере на порядок меньше вычисленной Беллом для $D = -4,8$.

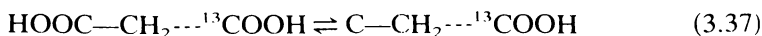
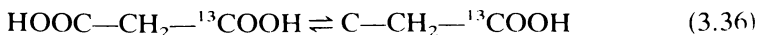
Как указывалось в разд. 2.2.5, при нелинейном переносе водорода предполагаются слабые первичные изотопные эффекты независимо от степени переноса водорода в переходном состоянии. Выполненные О'Ферраллом модельные расчеты пятицентровой модели дают возможность определить этот фактор более количественно [23]. Небольшие (порядка 5°) отклонения угла донор — водород — акцептор от 180° не оказывают заметного влияния, но при 150° отношение $(k_H/k_D)_s$ понижается уже до 80% первоначальной величины, составлявшей 7,9 для линейной модели. При 120° $(k_H/k_D)_s$ падает до 40 — 50%, а при 90° — до 20 — 30% величины для линейной модели. Эти цифры мало зависят от элементов модели, для сильно изогнутых моделей $(k_H/k_D)_s$ относительно мало меняются с изменением степени переноса водорода в переходном состоянии.

3.5. ПОЛНЫЕ МОДЕЛИ В СРАВНЕНИИ С УСЕЧЕННЫМИ МОДЕЛЯМИ

Трехцентровая модель довольно хорошо качественно воспроизводит особенности изотопных эффектов в реакциях переноса водорода, но как эта модель, так и некоторые более сложные модели, подобные, например, (3.33), очевидно, слишком сильно упрощают те реальные системы, которые изучают в лаборатории. Машинные расчеты позволяют иметь дело с этими реальными системами, по крайней мере до такой степени, чтобы включить в расчет все атомы, присутствующие в обоих реагентах. Вопрос о том, надо ли включать в расчет молекулы растворителя и если включать, то как, возник сравнительно недавно и будет рассмотрен в разд. 3.8. Имеется ряд практических проблем даже в случае умеренно больших молекул. В любом случае размеры матриц не меньше чем $3N - 6$, а диагонализация очень больших матриц требует большой затраты дорогого машинно-

го времени. По этой причине важно знать, какая степень упрощения допустима, чтобы результаты расчета по упрощенным моделям не начали значительно отклоняться от результатов расчета по полным моделям.

То, что некоторые упрощения принципиально возможны, следует из того факта, что изотопные эффекты очень малы в отсутствие изменений силовых постоянных, включающих изотопно замещенные положения [5, 24]. Отношение изотопных эффектов для полной и упрощенной моделей можно выразить через отношение функций распределения, соответствующих реагенту и переходному состоянию для таких общих процессов, как следующие:



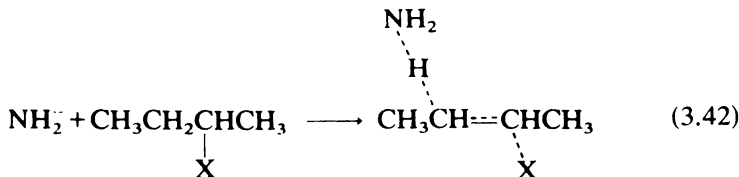
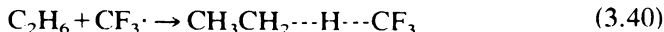
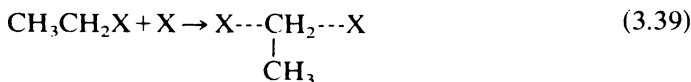
Изотопные эффекты в таких процессах очень малы в отсутствие вышеупомянутых изменений силовых постоянных, поэтому замена полной модели упрощенной также будет очень мало влиять на расчет кинетического изотопного эффекта. Это утверждение не является абсолютно строгим для отношения частот, соответствующих движению вдоль координаты реакции $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$, но при обычных температурах этот фактор не столь важен для влияния энергии нулевых колебаний на изотопные эффекты водорода, и можно найти очень хорошее приближение к «истинному» значению этого отношения путем правильного выбора упрощенной модели (разд. 2.3.1).

Подобные соображения лежат в основе «усеченных», или «урезанных», моделей, предложенных Стерном и Вольфсбергом [4, 25]. Для того чтобы определить, какие упрощения допустимы практически, они выполнили расчеты на полных моделях и на моделях, в которых различные части молекулы были отсечены. Авторы пришли к выводу, что всегда можно оправдать отсечение тех частей молекулы, которые удалены от положения изотопного замещения более чем на три связи, а обычно — и более чем на две связи. В случае изотопных эффектов тяжелых атомов иногда можно опустить даже те атомы, которые удалены от этого положения более чем на одну связь.

Примеры (3.36) и (3.37) следуют правилу «удаления на две связи», и усеченная модель дает для $(k_1/k_2)/(\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*)$ величину, отличающуюся меньше чем на 0,05% от величины для полной модели (1,0294 и 1,0289 соответственно). Усеченная модель, однако, оказывается менее удовлетворительной при воспроизведении $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$; для этого отношения она дает 1,0138, тогда как полная модель дает величину 1,0072. Лучшие результаты получаются, если движение по координате реакции рассматривается отдельно для двух фрагментов, составляющих в сумме ту же массу, например HOOCCH_2 и COOH ; в этом случае отношение $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ составляет 1,0062. Методы расчета $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ для простых двух- и трехцентровых моделей описаны в разд. 2.3.1 и в приложении Б. Очевидно, что при использовании масс фрагментов получается обычно лучшее согласование с результатами расчетов по полным моделям, чем при использовании масс атомов.

Стерн и Вольфсберг подчеркивают, что эти результаты применимы только к сравнению полной и усеченной *моделей*. Не следует автоматически предполагать, что процедура отсеечения части молекулы может дать обоснованное сравнение с экспериментально найденными изотопными эффектами. Однако практически расчеты по усеченным моделям должны удовлетворять этим целям при условии, что оправдано пренебрежение влиянием среды на изотопный эффект.

Стерн и сотрудники продолжают изучать характеристики кинетических изотопных эффектов с помощью модельных расчетов следующих типичных органических реакций:



Исследуют изотопное замещение в различных положениях с тем, чтобы вызвать как первичный, так и вторичный изотопные эффекты. В большинстве случаев не предпринимается систематических усилий для того, чтобы варьировать переходное состояние от реагентоподобного до продуктоподобного.

3.5.1. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Температурную зависимость кинетических изотопных эффектов изучали в широком интервале температур; было показано, что далеко не всегда $\ln(k_1/k_2)$ монотонно меняется с изменением температуры [26]. Приблизительно в 25% всех изученных систем наблюдаются перегибы и (или) максимумы или минимумы на кривых зависимости $\ln(k_1/k_2)$ от температуры. Эти наблюдения заставляют с определенной осторожностью относиться к экстраполяции результатов, полученных в узком интервале температур, и не преувеличивать их значение. Когда должны ожидать существенные изотопные эффекты, например в случаях изотопных эффектов водорода, как чисто первичных, так и имеющих вклад вторичных эффектов, темпера-

турная зависимость всегда имеет нормальный вид. Случаи аномальной температурной зависимости ограничиваются главным образом системами с очень малыми изотопными эффектами.

3.5.2. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ИЗОТОПНЫМИ ЭФФЕКТАМИ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА

При изучении изотопных эффектов можно использовать два и более тяжелых изотопа одного и того же элемента, тогда соотношение между различными эффектами представляет интерес в нескольких аспектах; в частности, можно сравнить изотопные эффекты, вызываемые ^{13}C и ^{14}C или тритием и дейтерием; можно также использовать отклонения от ожидаемого отношения как доказательство сложностей механизма или экспериментальных ошибок при определении одного или обоих эффектов. Ранее на основании упрощенных моделей были сделаны предсказания соотношения между изотопными эффектами трития и дейтерия [27] и ^{13}C и ^{14}C [28]. Предельные условия, в которых эти предсказания справедливы, были определены с помощью расчетов.

Для соотношения тритий/дейтерий простой расчет (разд. 2.2.1) дает значение r , равное 1,44 [27]:

$$r = \frac{\ln(k_{\text{H}}/k_{\text{T}})}{\ln(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})} \quad (3.43)$$

Однако этот результат подвергся критике Бигеляйzenом [29], который нашел, что при повышенных температурах нижний предел величины r составляет 1,33, а верхний 1,58. С помощью модельных расчетов, выполненных Стерном и Фогелем [30], было обнаружено, что в некоторых условиях даже эти пределы могут нарушаться. Опять же поведение системы гораздо менее неопределенно, если имеют место достаточно большие изотопные эффекты, такие, как чисто первичные или преимущественно первичные. В этих случаях значения r не выходят за пределы указанной области 1,33 — 1,58, а при нормальной температуре его значение близко к первоначально рассчитанной величине 1,44. При таких условиях, очевидно, можно с уверенностью допустить более узкую область значений r , а именно 1,40 — 1,45. В разд. 5.2.2, 5.6 и 10.5.2 обсуждаются отклонения в значениях r и те выводы, которые можно из этого сделать.

В результатах сравнения изотопных эффектов ^{13}C и ^{14}C наблюдается определенная закономерность, так что взаимозависимость между этими изотопными эффектами можно предсказать с достаточной уверенностью независимо от величины и направления эффекта. На основании простых моделей было предсказано, что величина отношения

$$r = \frac{\ln(k_{12}/k_{14})}{\ln(k_{12}/k_{13})} \quad (3.44)$$

несколько ниже 2,0 (разд. 2.3.3) [28]. Модельные расчеты подтверждают, что почти во всех случаях величина этого отношения лежит в пределах 1,8 — 2,0, причем при обычных температурах она близка к 1,9 [31]. Стерн и Фогель приводят множество экспериментально наблюдаемых отклонений от этой области значений и приходят к выводу, что практически невозможно найти такие модели, которые учитывали бы все отклонения [31]. Наиболее вероятным объяснением является ошибка эксперимента (разд. 4.4.4 и 8.1).

3.5.3. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Стерн и Уэстон провели модельные расчеты для выяснения влияния туннелирования на кинетические изотопные эффекты водорода и на соотношение изотопных эффектов трития и дейтерия [32 — 35]. Авторы пришли к выводу, что в отсутствие туннелирования отношение аррениусовских предэкспоненциальных множителей A_H/A_D остается в пределах 0,7 — 1,3. Однако при наличии туннелирования поведение системы усложняется. Нормальные значения A_H/A_D могут сохраняться и при наличии туннелирования, но при достаточно низких температурах наблюдается необычно высокое значение отношения A_H/A_D . В соответствии с предсказаниями на основании простых моделей (разд. 2.2.3) в реакциях отщепления водорода, протекающих при температурах, близких к комнатной, значение A_H/A_D очень низкое, когда туннелирование значительное. Большинство реакций в растворах изучаются при температурах, отличающихся от комнатной на 50 — 75°C, т.е. в условиях, при которых аномалии, найденные Стерном и Уэстоном, не очевидны. Более того, низкие экспериментальные значения A_H/A_D остаются необъяснимыми без учета туннелирования.

Найдено, что в противоположность A_H/A_D относительный изотопный эффект тритий/дейтерий является очень слабым критерием туннелирования. Величина r (3.43) оказывается почти одинаковой для переноса водорода как при наличии, так и в отсутствие туннелирования и лишь незначительно отклоняется от значений, лежащих в области 1,33 — 1,58, найденных в отсутствие туннелирования [27, 30].

Стерн и Уэстон [32] изучали также качественное предсказание о том, что при наличии туннелирования аррениусовские графики должны представлять собой кривые (разд. 2.1.1). Выполненные ими модельные расчеты подтвердили это предсказание, но также дали указание на то, что кривизну эту трудно определить экспериментально. Только для реакций, изученных в широком интервале температур (около 100°C) и с достаточно большими поправками на туннелирование, можно сказать, что отклонение от линейности не связано с ошибкой эксперимента.

3.6. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

В БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ОТЩЕПЛЕНИЯ

Исследование общих характеристик изотопных эффектов, подобное исследованию, проведенному Стерном и Вольфсбергом, представляет несо-

мненную ценность, однако наиболее обычными целями модельных расчетов является установление соотношения между структурой переходного состояния и изотопным эффектом для отдельных реакций, а также поиск моделей, предсказания которых соответствовали бы наблюдаемым изотопным эффектам. Примером первой из этих целей служат расчеты различных возможных изотопных эффектов в бимолекулярных реакциях отщепления [14, 17, 36, 37].

Некоторые детали этих расчетов упоминались в разд. 3.3.3, где в модели переходного состояния (8) рвущиеся связи обозначались несколько длиннее соответствующих нормальных связей. Реагент представлял собой ту же систему без оксигруппы с нормальными длинами связей и тетраэдрическими валентными углами. Если отщепляющаяся группа одноатомная (хлор или бром), модель реагента имеет семь валентных, двенадцать деформационных (включая одну избыточную на каждый углеродный атом) и одну торсионную ($\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{X}$) внутренние координаты. Следовало бы учесть две $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{X}$ торсионные координаты, но из-за низких значений, придаваемых торсионным силовым постоянным, эффект от этого будет пренебрежимо малым. Аналогично модель переходного состояния имеет девять валентных, пятнадцать деформационных (включая *два* линейных изгиба для системы $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$) и две торсионные внутренние координаты.

В оригинальных статьях, цитированных выше, приводятся подробности выбора силовых постоянных. Принцип отбора тот же, что и рассмотренный в разд. 3.3, используют только диагональные силовые постоянные, за исключением тех случаев, когда введение недиагональных силовых постоянных необходимо для получения нулевой или мнимой моды, соответствующей движению вдоль координаты реакции. Эти недиагональные силовые постоянные определяют с помощью уравнений (3.24) — (3.28). В большинстве расчетов параметру кривизны D придается небольшое отрицательное значение ($-0,2$), частота колебаний вдоль координаты реакции получается порядка 800 i cm^{-1} . Различие изотопных эффектов при нулевом и отрицательном значениях D незначительное. Отрицательное значение D дает несколько больший изотопный эффект дейтерия, однако уширения максимума, найденного с помощью трехцентровой модели (разд. 3.4), не наблюдается [19]. Что касается других параметров, то параметру A придают существенно большее значение, чем B или C , для получения приемлемого изотопного эффекта дейтерия (см. ниже), параметр B произвольно приравняют параметру C .

По модели 8 были рассчитаны изотопные эффекты для водорода в сравнении с дейтерием в β -положении (в процессе переноса водорода), ^{12}C в сравнении с ^{13}C в α - и β -положениях уходящей группы, а также вторичные эффекты водород/дейтерий непереносимых атомов водорода в α - и β -положениях. В качестве уходящих групп рассматривали хлор (^{35}Cl в сравнении с ^{37}Cl), бром (^{79}Br в сравнении с ^{81}Br), диметилсульфоний (^{32}S в сравнении с ^{34}S) и триметиламмоний (^{14}N в сравнении с ^{15}N). В двух последних

случаях за полные уходящие группы принимали SC_2 и NC_3 . Пренебрежение метильными атомами водорода нарушает правило удаления на две связи (правило Стерна и Вольфсберга [25]) при расчете изотопного эффекта уходящей группы, но маловероятно, чтобы теряющиеся при этом высокие частоты существенно взаимодействовали бы с намного более низкими частотами колебаний с участием центрального атома уходящей группы.

В выполненных ранее расчетах в соответствии с обобщением Стерна и Вольфсберга [5] было найдено, что изменения геометрии переходного состояния очень мало влияют на изотопные эффекты, если при этом не изменяются также и силовые постоянные. Под указанными изменениями подразумевали sp^3 -или sp^2 -гибридизацию углеродных атомов, а также син- или

Рис. 3.1. k_H/k_D для вторичного β -водорода при 25°C для модельного хлорида с sp^2 -гибридизацией в зависимости от степени расщепления C—H при расщеплении C—Cl, равном 0,5. $D = -0,2$; $A = 1,05$; $B = C = 0,32958$. Сравнение моделей $b\alpha$ и $a + b\alpha$ [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 8, 27 (1975).]

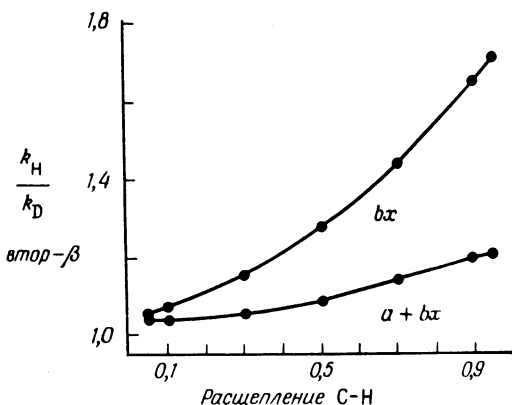
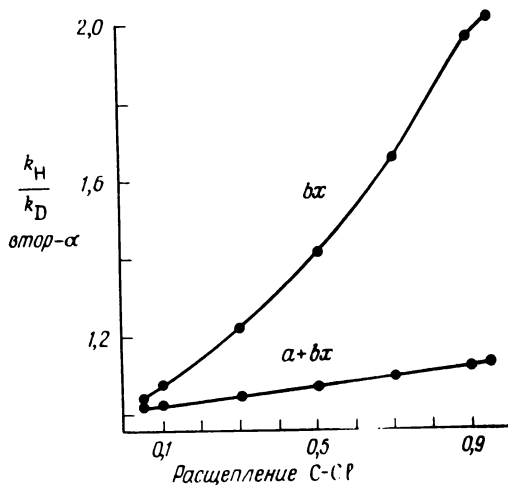


Рис. 3.2. k_H/k_D для вторичного β -водорода в зависимости от степени расщепления C—Cl при расщеплении C—H, равном 0,5. Модель та же, что и на рис. 3.1. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 8, 27 (1975).]



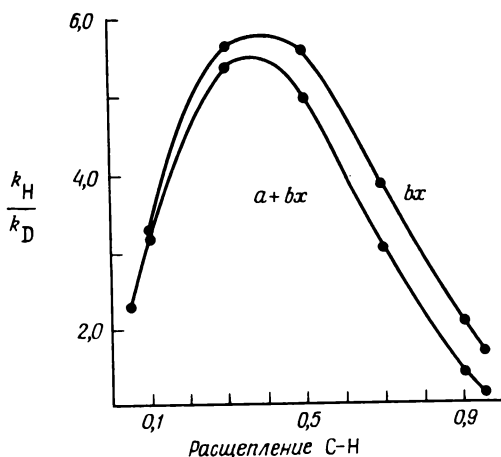


Рис. 3.3. k_H/k_D в зависимости от степени расщепления C—H при расщеплении C—Cl, равном 0,5. Модель та же, что и на рис. 3.1. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 8, 27 (1975).]

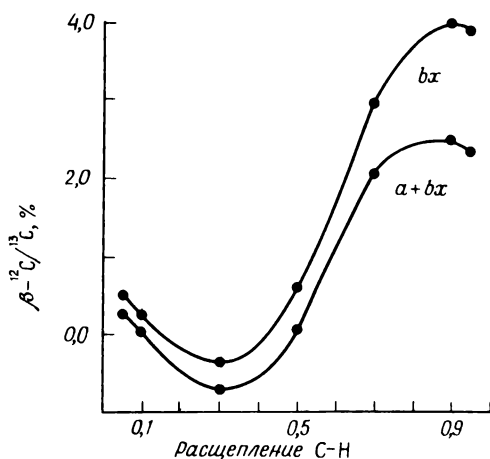


Рис. 3.4. Изотопный эффект $\beta-^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (%) в зависимости от степени расщепления C—H при расщеплении C—Cl, равном 0,5. Модель та же, что и на рис. 3.1. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 8, 27 (1975).]

анти-отщепление. Поэтому во всех сериях расчетов использовали фиксированную геометрию переходного состояния независимо от величины силовых постоянных. Выбор нескольких различных длин связей (а иногда и валентных углов) для переходного состояния и реагентов приводит к тому, что изотопные эффекты для очень реагентоподобных переходных состояний не всегда оказываются близки к ожидаемым очень малым значениям [38].

Избранные результаты расчетов представлены графически на рис. 3.1 — 3.10. Выражения «расщепление C — H», «расщепление C — Cl» и

Рис. 3.5. Изотопный эффект $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (‰) в зависимости от степени расщепления C—Cl при расщеплении C—H, равном 0,5. Модель та же, что и на рис. 3.1. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 8, 27 (1975).]

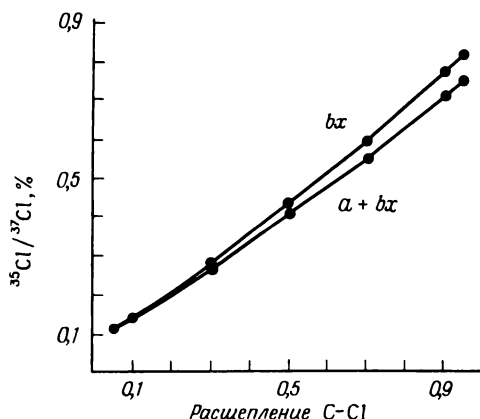
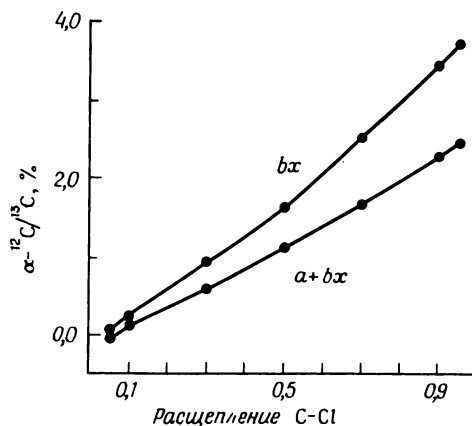


Рис. 3.6. Изотопный эффект $\alpha\text{-}^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (‰) в зависимости от степени расщепления C—Cl при расщеплении C—H, равном 0,5. Модель та же, что и на рис. 3.1. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 8, 27 (1975).]



«расщепление C — H/X» характеризуют относительное ослабление связи (разд. 3.3.4) в переходном состоянии от нуля для незатронутых связей до единицы для полностью разорванных связей. На рис. 3.1 — 3.6 одна из связей сохраняется постоянной, тогда как другая варьируется. На рис. 3.7 — 3.10 связи C — H и C — X ослаблены, а связь C — C одновременно усилена до двойной связи. Степень образования связи основание — водород во всех случаях принималась равной степени расщепления углерод-водородной связи.

Первоначальным недостатком модели явилось то, что при допущении приближения к нулю деформационных силовых постоянных, соответствующих реагирующим связям, получались неоправданно высокие α - и β -

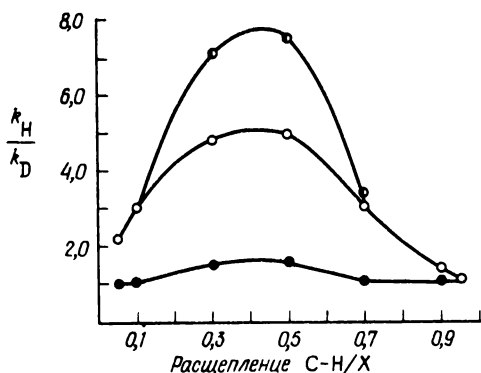


Рис. 3.7. k_H/k_D при 25°C в зависимости от степени расщепления C—H и C—Cl для согласованной модели $a + bx$, $D = -0,2$; $A = 1,05$; $B = C = 0,32958$. Светлые кружки — полуклассический изотопный эффект; темные кружки — поправки Белла на туннелирование; полутемные кружки — общий изотопный эффект. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 10, 82 (1976).]

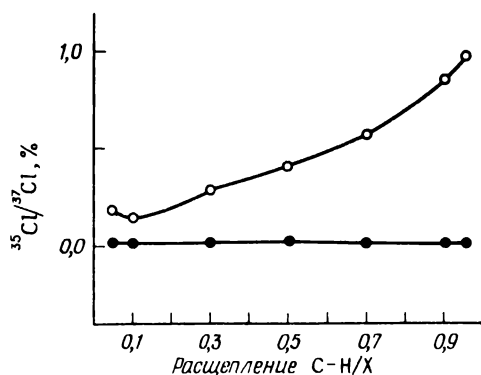


Рис. 3.8. Изотопный эффект $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (%) в зависимости от степени расщепления C—H и C—Cl. Модели те же, что и на рис. 3.7. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 10, 82 (1976).]

вторичные изотопные эффекты (модели bx на рис. 3.1 и 3.2). Когда же допускалось, что деформационные силовые постоянные приближаются к значениям, характерным для внеплоскостных деформаций атома водорода в этилене (3.31), получались гораздо более приемлемые результаты (модели $a + bx$ на рис. 3.1 и 3.2). Выражения bx и $a + bx$, где x — порядок связи, означают просто математическую форму изменения деформационных силовых постоянных. Другие изотопные эффекты в модели $a + bx$ были несколько ниже, чем в модели bx (рис. 3.3 — 3.6), но качественно сходны. Остальные рисунки (рис. 3.7 — 3.10) основаны на модели $a + bx$.

Наиболее важный результат — то, что на изотопный эффект дейтерия не оказывает значительного влияния степень расщепления связи с уходящей группой, так же как и то, что на изотопный эффект уходящей группы заметно не влияет степень переноса водорода. Изотопные эффекты α - и β -углеродных атомов несколько более чувствительны к величине силовых постоянных для связей с β -водородным атомом и уходящей группой соответственно, за исключением одного случая, который будет рассмотрен ниже.

Рис. 3.9. Изотопный эффект β - $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (‰) в зависимости от степени расщепления C—H и C—Cl. Модели те же, что и на рис. 3.7. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 10, 82 (1976).]

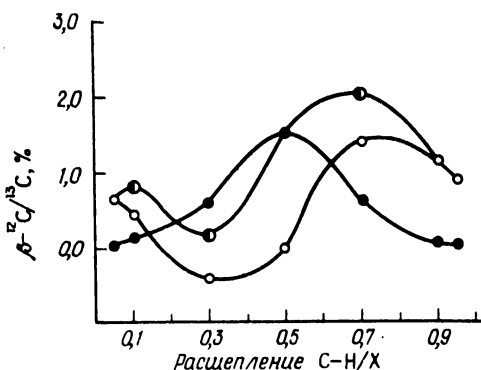
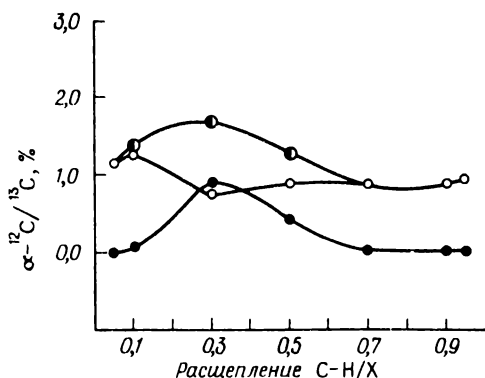


Рис. 3.10. Изотопный эффект α - $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (‰) в зависимости от степени расщепления C—H и C—Cl. Модели те же, что и на рис. 3.7. [Перепечатано с разрешения: Saunders W. H., Chem. Scr., 10, 82 (1976).]



Даже если четыре реагирующие связи довольно сильно взаимодействуют посредством недиагональных элементов F -матрицы, как в переходном состоянии реакции $E2$, остаются еще силовые постоянные, непосредственно включающие изотопно меченный атом, которые главным образом и определяют изотопный эффект, что дает уверенность по крайней мере в качественной справедливости этого допущения.

Следовательно, могут быть получены аналогичные результаты либо когда все изменения связей происходят по согласованному механизму, либо когда прочность связи (или связей), включающей изотопно замещенный атом, изменяется, тогда как остальные связи остаются неизменными. В согласованных процессах может изменяться более чем одна связь с изотопно замещенным атомом, что приводит к кажущимся исключениям из этого правила. Если силовая постоянная углерод-углеродной связи не меняется, изотопный эффект α -углерода монотонно возрастает при уменьшении силовой постоянной связи α -углерода с уходящей группой. Однако, если допустить, что прочность углерод-углеродной связи увеличивается от прочно-

сти одинарной связи до прочности двойной связи, как при разрыве связи α -C — X, эффект α -углеродного атома будет меняться без какой-либо явной закономерности. Контраст хорошо виден при сравнении кривой, полученной по модели $a + bx$ на рис. 3.6, с кривой, обозначенной светлыми кружками на рис. 3.10. Очевидно, упрочнение углерод-углеродной связи в значительной степени компенсирует ослабление связи углерод — хлор.

Другие изотопные эффекты для случаев согласованных изменений прочности связей показаны на рис. 3.7 — 3.9; они гораздо меньше отличаются от изотопных эффектов для соответствующих несогласованных моделей (кривые $a + bx$ на рис. 3.3 — 3.5), чем изотопный эффект α -углеродного атома.

Остальные кривые на рис. 3.7 — 3.10 показывают роль, которую играет туннельный эффект (кривые, соответствующие туннельному эффекту, обозначены темными кружками, а кривые, соответствующие полному изотопному эффекту с учетом туннельного эффекта, обозначены полутемными кружками). Для расчетов поправки на туннелирование использовали простую форму уравнения Белла (разд. 2.1.1 и 2.2.3):

$$Q_i = \frac{u_i/2}{\sin(u_i/2)} \quad (3.45)$$

где $u_i = \hbar |v_L^\ddagger|/kT$, а v_L^\ddagger — частота движения вдоль координаты реакции. По-видимому, наиболее интересным аспектом этих результатов является то, что предсказывается ощутимый вклад туннельного эффекта в изотопные эффекты α - и β -углеродных атомов и только изотопный эффект уходящей группы имеет пренебрежимо малый вклад туннелирования. Форма зависимости изотопного эффекта от степени расщепления связей заметно меняется при наличии туннельного эффекта только для α -углеродного атома.

Была также определена температурная зависимость изотопных эффектов; найдено, что она является нормальной, по определению Стерна [26], т.е. изотопный эффект монотонно уменьшается с увеличением температуры, за исключением областей обратного изотопного эффекта β -углеродного атома, где отмечено увеличение эффекта с повышением температуры. Для изотопных эффектов с учетом туннелирования наблюдается более резкое уменьшение при увеличении температуры. В частности, полный изотопный эффект β -углеродного атома при учете туннелирования изменяется в обычном направлении, уменьшаясь с повышением температуры при любой степени расщепления связи. Для полного изотопного эффекта дейтерия наблюдается низкое значение A_H/A_D , равное 0,57, с параметром кривизны D , равным $-0,2$. Аррениусовские графики для полуклассических изотопных эффектов дейтерия дают величину A_H/A_D не ниже 0,9.

На основании простых моделей невозможно утверждать, что отношение $(k_H/k_D)_s$ довольно сильно зависит от значений параметров A , B и C [уравнения (3.24) — (3.28)]. Только в тех случаях, когда величина A доста-

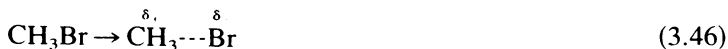
точно велика по сравнению с B и C , отношение $(k_H/k_D)_s$ действительно имеет максимальное значение, близкое к максимуму, рассчитанному на основании простых моделей и экспериментально наблюдаемому (≥ 5 при комнатной температуре). Если величина A близка к величинам B и C , получаются намного более низкие значения $(k_H/k_D)_s$. Физический смысл этих противоположных результатов заключается в том, что в первом случае движение вдоль координаты реакции включает главным образом перенос водорода, тогда как во втором случае в этом движении в значительной степени участвуют тяжелые атомы (атомы углерода и уходящая группа).

Это движение тяжелого атома по координате реакции, которое должно уменьшать отношение $(k_H/k_D)_s$, легко понять из следующего анализа. Если движение по координате реакции состоит главным образом из переноса водорода, отношение $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ будет близко к $2^{1/2}$. Увеличение движения тяжелых атомов по координате реакции будет понижать это отношение. Поскольку изменение A , B и C не влияет на вклады массы и момента инерции в изотопный эффект, согласно правилу произведений Теллера — Редлиха [уравнение (2.19)] уменьшение изотопной чувствительности отношения $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ будет соответствующим образом увеличивать изотопную чувствительность реальных колебательных частот переходного состояния. Возникающее в результате увеличение разности энергий нулевых колебаний между изотопными переходными состояниями будет понижать отношение $(k_H/k_D)_s$. Экспериментальное доказательство этого явления рассмотрено в разд. 5.3.

3.7. ФАКТОРЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Цель расчетов изотопных эффектов в реакциях отщепления состоит в том, чтобы приблизительно установить области, в которых можно ожидать проявления различных изотопных эффектов, а также в том, чтобы определить зависимость этих эффектов от структуры переходного состояния. Для сравнения изотопных эффектов двух различных реагентов, особенно для сравнения вторичных эффектов, часто можно использовать более точное приближение.

Для сравнения изотопных эффектов α -дейтерия в реакциях алкилхлоридов и алкилбромидов, протекающих по S_N1 -механизму, моделью могут служить следующие уравнения [39]:



Тогда отношение вторичных изотопных эффектов для одного α -дейтерия дается выражением

$$\frac{(k_H/k_D)_{Cl}}{(k_H/k_D)_{Br}} = \frac{(\nu_{LH}^+/\nu_{LD}^+)_{Cl}}{(\nu_{LH}^+/\nu_{LD}^+)_{Br}} \times \left(\frac{Q_{H,Cl}^+ Q_{D,Br}^+}{Q_{D,Cl}^+ Q_{H,Br}^+} \right) \times \left(\frac{Q_{CH_2DCl} Q_{CH_3Br}}{Q_{CH_3Cl} Q_{CH_2DBr}} \right) \quad (3.48)$$

в котором первый член близок к единице [поскольку движение по координате реакции заключается в отрыве галогена от метильной группы, взятой как одно целое] (модельные расчеты дают величину 0,995). Если в переходном состоянии имеет место почти полная ионизация, частоты колебаний, включающих изотопно замещенный атом водорода, не зависят от галогена, и второй член также будет очень близок к единице. Остается последний член, который является просто константой равновесия изотопного обмена:



Константы равновесия для распределения изотопных атомов между различными реагирующими частицами типа (3.49) называют обычно *факторами фракционирования*.

В то время как такие константы равновесия очень трудно или невозможно наблюдать экспериментально, их легко рассчитать при наличии подходящих силовых полей для участвующих в равновесии частиц. Для простых молекул чаще всего подробно исследованы колебательные спектры и изотопная чувствительность различных частот. Данные этих исследований можно применить для определения силовых полей с достаточным количеством недиагональных элементов, с тем чтобы точно воспроизвести наблюдаемые частоты, а затем использовать эти частоты для расчета констант равновесия таких реакций, как (3.49). Такой подход был применен Шайнером [40, 41] при рассмотрении факторов фракционирования.

Некоторые факторы фракционирования, вычисленные для реакции обмена метильных производных, приведены в табл. 3.1. По этим данным можно определить константу равновесия (3.49) : $1,033/0,998 = 1,035$. Экс-

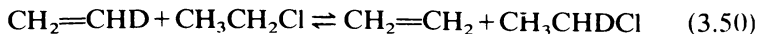
Таблица 3.1

Факторы фракционирования при 25°C
для $CH_3CH_2D + CH_3X \rightleftharpoons CH_3CH_3 +$
 $+ CH_2DX$

X	K
F	1,077
Cl	1,033
Br	0,998
I	0,967
CH ₃	(1,000)

периментально найдено, что изотопные эффекты α -дейтерия при сольволизе примерно на 3% больше в случае хлора, чем в случае брома [42].

Факторы фракционирования можно также использовать для установления максимальных значений вторичных изотопных эффектов. Например, в реакции (3.47), протекающей по S_N1 -механизму, sp^3 -гибридизованный алкилгалогенид превращается в sp^2 -гибридизованный карбониевый ион. Эффект этого изменения гибридизации можно рассчитать на основании константы равновесия следующего уравнения:



По факторам фракционирования для этой константы найдено значение 1,20. Уравнение (3.50) подходит также в качестве модели для вторичного изотопного эффекта α -дейтерия, показанного на рис. 3.2 для $E2$ -реакции этилхлорида. Поскольку кривые на рис. 3.2 относятся к двум α -атомам дейтерия, максимальный эффект, предсказанный уравнением (3.50), составит $(1,20)^2 = 1,44$. Эта величина лежит между максимальными значениями, указываемым двумя кривыми на рис. 3.2, что показывает необходимость дальнейшей корректировки силовых постоянных в модели реакции $E2$ с тем, чтобы получить хорошее согласование для вторичных изотопных эффектов. Хартшорн и Шайнер [40] рассчитали также факторы фракционирования для ^{13}C и ^{14}C в сравнении с ^{12}C и показали примеры их применения.

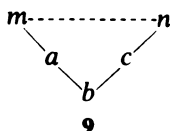
3.8. ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Во всех описанных до сих пор моделях не принималось во внимание влияние растворителя на изотопный эффект. Однако, поскольку почти все органические реакции проводятся в растворах, причем часто используются высокополярные растворители, необходимо учитывать возможные эффекты растворителя. Первые систематические усилия в этом направлении предприняли Келлер и Янквич [43, 44], рассчитавшие кинетические изотопные эффекты ^{13}C для многих простых реакций с использованием модели сплошной среды, первоначально разработанной Стерном, Ван-Хуком и Вольфсбергом [45] для определения изотопных эффектов по давлению паров. Условие наложения среды на движение растворенной молекулы моделируется тем, что поступательным и вращательным движениям молекулы приписываются небольшие гармонические силовые постоянные, которые выбираются таким образом, чтобы получить колебательные частоты, сравнимые по величине с частотами, возникающими за счет колебаний водородных связей (около $30 - 90 \text{ см}^{-1}$).

Если внешнее силовое поле (учитывающее поступательные и вращательные движения) одинаково для реагента и переходного состояния, расчеты показывают, что влияние растворителя на изотопный эффект очень мало.

Даже в тех случаях, когда внешнее силовое поле изменяется на пути от реагента к переходному состоянию, эффект растворителя остается в пределах ошибки, с которой обычно сталкиваются при измерениях кинетического изотопного эффекта ^{13}C . Та же ситуация еще сохраняется, когда вводятся взаимодействия (недиагональные элементы \mathbf{F} -матрицы) между различными внешними координатами или между внешней координатой и внутренней координатой, не являющейся частью координаты реакции.

Далее Келлер и Янквич обратились к модели структурированной среды, согласно которой молекулы растворителя имитируют две частицы, связанные с молекулой реагента [15]. Эту модель можно представить структурой 9, где a , b и c — молекулы реагента, а m и n — молекулы растворителя. В качестве «реакций», в которых участвовала структура (9), рассматривали



простое расщепление связей $a - b$ или $b - c$ по отдельности, а также согласованные процессы, в которых связи $a - b$ и $b - c$ двигались в одной фазе и в противоположных фазах соответственно. До тех пор пока взаимодействия между растворителем и растворенным веществом достаточно слабы, чтобы вызвать изменение координаты реакции или диагональных элементов \mathbf{F} -матрицы для молекулы, вычисленные эффекты растворителя остаются настолько малыми, что их очень трудно определить экспериментально. Эффект растворителя сказывается главным образом на члене $\nu_{L(1)}^* / \nu_{L(2)}^*$.

Хотя рассмотренная модель настолько проста, что представляется не слишком реалистической, нет причин полагать, что более сложные модели дадут существенно отличные результаты. Сильного влияния растворителя на изотопные эффекты следует ожидать только в случаях достаточно сильного взаимодействия растворителя с растворенным веществом и при наличии разницы между реагентами и переходным состоянием. Более того, движение растворителя должно быть связано с внутренней координатой, являющейся частью координаты реакции. Наиболее эффективный способ достижения этого состоит во введении одной или нескольких диагональных силовых постоянных, связывающих молекулу растворителя непосредственно с изотопно меченным атомом. Такой подход был использован в модели, которая описана ниже, а также при упоминавшемся в разд. 2.1.1 рассмотрении влияния растворителя на вклад туннелирования в изотопный эффект.

Изучение механизмов органических реакций дает много доказательств тому, что эффекты растворителя могут заметно воздействовать на структуру переходного состояния, а именно изменять степень расщепления и(или) образования связей в переходном состоянии. В модельных расчетах

такие изменения можно имитировать просто изменением внутренних силовых постоянных и, возможно, геометрии без явного введения молекул растворителя. Единственный вопрос, который возникает, это — до какой степени такой метод адекватен и когда необходимо вводить в модель молекулы растворителя.

Примером ситуации, где учет растворителя дает более реалистические результаты, является расчет изотопного эффекта хлора при сольволизе *трет*-бутилхлорида по S_N1 -механизму. Первые расчеты изотопного эффекта по этой реакции были сделаны Уильямсом и Тэйлором [46, 47]. Они использовали усеченную модель *трет*-бутилхлорида без метильных атомов водорода и не включали молекулы растворителя. Силовое поле модели реагента учитывало многие недиагональные элементы, выбранные таким образом, чтобы по возможности точно воспроизвести спектроскопически наблюдаемые частоты и изотопные сдвиги в растворе метанола. Это же силовое поле было перенесено на переходное состояние практически без изменений. В противоположность более ранним обобщениям [5] рассчитанные по этой модели изотопные эффекты довольно чувствительны к геометрии переходного состояния, поэтому правильный выбор геометрии позволяет получить хорошее согласование вычисленных изотопных эффектов и их температурной зависимости с экспериментальными результатами [48].

Характерной чертой этой модели является ее расхождение с интуицией химика-органика и со многими экспериментальными доказательствами. Так, переходное состояние по этой модели очень реагентоподобно, с высоким порядком связи углерод—хлор, тогда как из экспериментальных доказательств и данных о влиянии растворителя на скорость реакции оно должно быть высокополярным и продуктоподобным. Более поздние расчеты по этой модели для *трет*-бутилхлорида с учетом метильных атомов водорода показали, что модель Уильямса и Тэйлора не согласуется с наблюдаемыми изотопными эффектами α - ^{14}C и β -дейтерия [9]. Эти эффекты соответствуют только продуктоподобной модели переходного состояния, однако эта модель дает слишком высокий изотопный эффект хлора. Понизить этот эффект до значения, близкого к экспериментальному, можно только введением допущения об отрыве хлорид-иона и его участии в образовании водородных связей с тремя Н—О-группами (усеченные модели молекул воды) с порядками связей $n_{\text{H—Cl}}$, равными 0,05.

На основании проведенных до настоящего времени исследований и в соответствии с сообщением Келлера и Янквича можно сделать предварительный вывод о том, что принимать во внимание эффекты растворителя необходимо главным образом в тех случаях, когда имеет место сильная сольватация изотопно меченного атома в переходном состоянии. Вывод о том, что в первой сольватной оболочке реагента и(или) переходного состояния необходимо рассматривать только молекулы растворителя, соответствует общим представлениям о роли эффектов растворителя в химических реакциях.

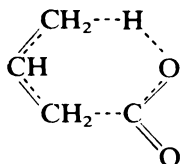
3.9. МОДЕЛИ, ОСНОВАННЫЕ НА КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

Во всех описанных выше машинных расчетах имеется одна общая особенность: силовые поля выбираются произвольно, таким образом, чтобы либо дать согласование со спектроскопически наблюдаемыми частотами, либо дать приемлемые значения изотопных эффектов. Очевидно, более удовлетворительно применять силовые поля, основанные на квантовохимических расчетах по моделям реагентов и переходного состояния, однако до недавнего времени было невозможно получить надежные значения силовых постоянных по каким-либо из методов молекулярных орбиталей, практически применявшихся в органической химии. В начале 1970-х годов было показано, что приемлемые силовые поля можно получить, используя расчетный метод Дьюара MINDO/2 [49]. Позднее этот подход был успешно применен для расчета валентных силовых постоянных связи углерод—хлор в *трет*-бутилхлориде и метилхлориде [50], а также для расчета колебательных частот различных простых молекул, как органических, так и неорганических, методом MINDO/3 [51].

Выполнив расчеты реакции декарбоксилирования бутен-3-овой кислоты, Дьюар и Форд показали, что этот метод также может дать правильные значения изотопных эффектов [52]:



Эти расчеты приводят к выводу, согласно которому переходное состояние имеет циклическую структуру (10), как и ожидалось на основании ранее полученных доказательств того, что водород карбоксильной группы переходит к γ -углеродному атому, а двойная связь сдвигается в ходе реакции.



10

О том, что эти расчеты соответствуют действительности не только качественно, но и количественно, свидетельствует хорошее согласие с экспериментальными данными изотопных эффектов, вычисленных для бутен-3-овой О-D и 1-¹⁴C-бутен-3-овой кислот (в случае эффекта ¹⁴C сравнение проводилось с экспериментальным результатом, полученным для соединения близкого строения). Хотя по одному примеру трудно оценить окончательный успех этого метода, ясно, что теперь квантовохимические расчеты изотопных эффектов можно осуществить без неоправданных затрат машинного времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. — М.: Издательство, 1960.
2. Schachtschneider J. H., Snyder R. G., Spectrochim. Acta, **19**, 117 (1963).
3. Gwinn W. D., J. Chem. Phys., **55**, 477 (1971).
4. Wolfsberg M., Stern M. J., Pure Appl. Chem., **8**, 225 (1964).
5. Wolfsberg M., Stern M. J., Pure Appl. Chem., **8**, 325 (1964).
6. Sims L. B., Burton F., Lewis D. E., BEBOVIB-IV, Program No.337, Quantum Chemistry Exchange Program, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Ind. 47401.
7. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publications No. 11 and No. 18, The Chemical Society, London, 1958 and 1965.
8. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **69**, 542 (1947).
9. Burton G. W., Sims L. B., Wilson J. C., Fry A., J. Am. Chem. Soc., **99**, 3371 (1977).
10. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М.: Издательство, 1949.
11. Snyder R. G., Schachtschneider J. H., Spectrochim. Acta, **21**, 169 (1965).
12. См. [1], стр. 183.
13. Westheimer F. H., Chem. Rev., **61**, 265 (1961).
14. Katz A. M., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **91**, 4469 (1969).
15. Keller J. H., Yankwich P. E., J. Am. Chem. Soc., **96**, 2303 (1974).
16. Badger R. M., J. Chem. Phys., **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
17. Saunders W. H., Jr., Chem. Scr., **8**, 27 (1975).
18. Albery W. J., Trans. Faraday Soc., **63**, 200 (1967).
19. Willi A. V., Wolfsberg M., Chem. Ind. (London), 2097 (1964).
20. Saunders W. H., Jr., Chem. Ind. (London), 663 (1966).
21. Bell R. P., Disc. Faraday Soc., **39**, 16 (1965).
22. Newman R., Badger G. M., J. Chem. Phys., **19**, 1207 (1951).
23. More O'Ferrall R. A., J. Chem. Soc. B, 785 (1970).
24. Stern M. J., Wolfsberg M., J. Chem. Phys., **45**, 2618 (1966).
25. Stern M. J., Wolfsberg M., J. Chem. Phys., **45**, 4105 (1966).
26. Vogel P. C., Stern M. J., J. Chem. Phys., **54**, 779 (1971).
27. Swain C. G., Stivers E. C., Reuwer J. F., Jr., Schaad L. J., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5885 (1958).
28. Bigeleisen J., J. Phys. Chem., **56**, 823 (1952).
29. Bigeleisen J., p. 161 in: Tritium in the Physical and Biological Sciences, vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962 *.
30. Stern M. J., Vogel P. C., J. Am. Chem. Soc., **93**, 4664 (1971).
31. Stern M. J., Vogel P. C., J. Chem. Phys., **55**, 2007 (1971).
32. Stern M. J., Weston R. E., J. Chem. Phys., **60**, 2803 (1974).
33. Stern M. J., Weston R. E., J. Chem. Phys., **60**, 2808 (1974).
34. Stern M. J., Weston R. E., J. Chem. Phys., **60**, 2815 (1974).
35. Weston R. E., in: Isotopes and Chemical Principles, Rock P. A., Ed., ACS Symposium No 11, American Chemical Society, Washington, D.C., 1975.
36. Saunders W. H., Jr., Chem. Scr., **10**, 82 (1976).

* На русском языке издан тематический сборник переводов: Тритий. — М.: ЦНИИатоминформ, 1971. — Прим. перев.

37. *Saunders W. H., Jr.*, Chem. Commun., 850 (1973).
38. *Melander L.*, Acta Chem. Scand., **25**, 3821 (1971).
39. *Shiner V. J., Jr., Rapp M. W., Halevi E. A., Wolfsberg M.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7171 (1968).
40. *Hartshorn S. R., Shiner V. J., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 9002 (1972).
41. *Shiner V. J., Jr.*, Chap. 2 in: Collins C. J., Bowman N. S., Eds., Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
42. *Shiner V. J., Jr., Buddenbaum W. E., Murr B. L., Lamaty G.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 418 (1968).
43. *Keller J. H., Yankwich P. E.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7968 (1973).
44. *Keller J. H., Yankwich P. E.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 4811 (1973).
45. *Stern M. J., Van Hook W. A., Wolfsberg M.*, J. Chem. Phys., **39**, 3179 (1963).
46. *Williams R. C., Taylor J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 1710 (1973).
47. *Williams R. C., Taylor J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 3721 (1974).
48. *Turnquist C. R., Taylor J. W., Grimsrud E. P., Williams R. C.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 4133 (1973).
49. *McIver J. W., Komoronicki A.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2625 (1972).
50. *Graczyk D. G., Julian R. L., Taylor J. W., Worley L. D.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 7380 (1975).
51. *Dewar M. J. S., Ford G. P.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 1685 (1977).
52. *Dewar M. J. S., Ford G. P.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 8343 (1977).

ГЛАВА 4

Определение отношений констант скоростей по экспериментальным данным

Как было показано в предыдущих главах, отношение констант скоростей изотопных реакций можно предсказать со значительно большей надежностью, чем абсолютные скорости реакций. Поэтому обычно целью экспериментальных исследований скоростей изотопных реакций и является по возможности точное определение таких отношений.

Макроколичества почти полностью разделенных изотопов элементов очень редко доступны по умеренным ценам, за исключением изотопов водорода. В связи с этим большинство исследований изотопных эффектов элементов тяжелее водорода приходится начинать с природных или частично обогащенных смесей стабильных изотопов или природных элементов, содержащих следы искусственных радиоактивных изотопов. Это вызывает необходимость ставить эксперимент таким образом, чтобы изотопные реагенты конкурировали в одной и той же реакционной смеси. Во многих случаях такая методика является единственно возможной, тем не менее она имеет ряд преимуществ перед изучением отдельных реакций. Прежде всего, в ходе реакции сохраняются совершенно одинаковые условия для всех реагентов; кроме того, можно изучить более широкую область скоростей, не прибегая к использованию специального оборудования для исследования быстрых реакций. При работе с радиоизотопами уровень радиоактивности можно выбрать таким образом, чтобы он был удобен для измерений; нежелательно, да и невозможно работать с большими концентрациями радиоактивных веществ из-за опасности воздействия радиации.

В данном контексте следует отметить, что эксперименты с конкурентными и неконкурентными реакциями не всегда дают одинаковую информацию. Если два изотопных субстрата вводятся в реакцию с каким-то неизотопным реагентом, уже присутствующим в растворе, а реакция состоит из одной стадии, то отношение скоростей реакции, полученное этими двумя методами, будет одинаковым. С другой стороны, если неизотопный реагент присутствует только в незначительном количестве и расходуется по мере образования, скорость его образования при условии, что оно является самой медленной стадией, может лимитировать скорость всей реакции. Тогда неконкурентные реакции с двумя изотопными субстратами будут протекать с одинаковой скоростью, которая будет выражать только мед-

ленное образование неизотопного реагента. Однако в случае неконкурентных реакций два изотопных субстрата будут конкурировать между собой за образующийся реагент пропорционально индивидуальным скоростям реакций. Относительные скорости их расходования будут, таким образом, отражать собственную реакционную способность каждого из них. В этом способе «скрытые» стадии реакции можно исследовать методом конкурентных реакций; сравнение результатов, полученных обоими методами, может показать сложность полной реакции. Скорость той стадии реакции, которая отличается для двух изотопных субстратов, может быть довольно высокой сама по себе, и константа скорости будет слишком велика для того, чтобы измерить ее способами, удобными для одностадийной реакции. В методе конкурентных реакций не требуется даже измерения времени.

С другой стороны, следует отметить, что в тех случаях, когда скорость реакции близка к некоторому пределу, регулируемому диффузией, методы конкурентных реакций обнаруживают те же недостатки, что и все прочие методы изучения скоростей реакций. Если химический процесс более быстрый, чем совместное диффундирование реагентов, то этот последний процесс и определяет наблюдаемую скорость; поскольку молекулярные массы изотопных субстратов очень мало отличаются друг от друга, едва ли можно получить какой-либо наблюдаемый изотопный эффект, независимо от механизма реакции на атомном уровне, и такой скрытый эффект, конечно, не имеет диагностического значения.

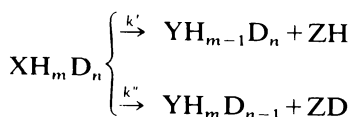
Основная часть этой главы касается исследований конкурентных изотопных реакций, которые включают довольно специальные разделы кинетики, не столь часто встречающиеся в обычных учебниках по химической кинетике. Кроме того, рассматриваются некоторые аспекты кинетики изотопных эффектов в реакциях изотопного обмена. По возможности авторы избегают постулирования механизмов реакций — подхода, к которому прибегают исследователи, сталкиваясь с неизвестными реакциями и нуждаясь в феноменологических трактовках. Однако в большинстве обсуждаемых ниже случаев сделано одно упрощающее допущение: рассматриваемые реакции являются реакциями первого порядка относительно изотопного реагента. По крайней мере с более сложными субстратами, как в большинстве органических реакций, это ограничение сохраняет силу в подавляющем большинстве случаев, представляющих практический интерес. Хотя мы не будем касаться кинетики реакций более высокого порядка по отношению к изотопному субстрату, полезно отметить, что сложных случаев, когда различные переходные состояния образуются из различного числа разных изотопных частиц, можно избежать с помощью метода конкурентных реакций, работая только со следовыми концентрациями одного из изотопов. Тогда лишь незначительная часть реакций происходит через переходные состояния, содержащие более одной меченой молекулы. Другим общим упрощающим допущением является допущение о необратимости реакций.

В последующих главах в связи с обсуждением отдельных реакций будут рассмотрены более сложные с точки зрения кинетики случаи. Проблемы,

затронутые в настоящей главе, анализировали также Бигеляйзен и Вольфсберг [1].

4.1. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНКУРЕНЦИЯ

Простая с точки зрения кинетики ситуация возникает, когда изотопно различные, но во всех остальных отношениях эквивалентные положения внутри одной и той же молекулы конкурируют в реакции с неизотопным реагентом или реагентами. Поскольку такого рода конкуренция требует, чтобы все молекулы субстрата были бы совершенно одинаковыми, даже в отношении изотопного замещения, в этих случаях невозможно использовать следовые количества изотопов, поэтому единственным практически важным случаем является конкуренция протий/дейтерий. Молекулы субстрата будут распределяться между двумя путями реакции в постоянном отношении до тех пор, пока реакция не прервется или субстрат не израсходуется (предполагается, что реакция необратима):



Соотношение распределения молекул субстрата определяется относительными скоростями, и величину k'/k'' легко найти по соотношению продуктов ZH/ZD или $\text{YH}_{m-1}\text{D}_n/\text{YH}_m\text{D}_{n-1}$ на любой стадии реакции независимо от степени превращения.

С теоретической точки зрения такого рода реакционные системы обладают, по крайней мере внешне, некоторым преимуществом. Отношение k'/k'' зависит только от свойств переходных состояний, поскольку реагент является общим для обеих реакций. Может показаться заманчивым записать уравнение $k'/k'' = mk_{\text{H}}/nk_{\text{D}}$ и вычислить отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ — величину, представляющую принципиальный интерес. Однако, делая это или сравнивая два переходных состояния, необходимо иметь в виду, что два продукта $\text{XH}_{m-1}\text{D}_n$ и $\text{XH}_m\text{D}_{n-1}$ неидентичны, а изотопны, поэтому отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ отражает не истинный первичный изотопный эффект, а эффект, «загрязненный» вторичным эффектом, величина которого зависит от взаимного размещения положений.

Выше предполагалось, что эти положения эквивалентны во всех отношениях (исключение составляет изотопная масса водорода). Иногда могут возникать более жесткие требования к составу остальной части молекулы, чем может показаться с первого взгляда. Так, хиральность в какой-то части молекулы субстрата может сделать два эквивалентных во всех других отношениях положения диастереотопными, тогда два соответствующих переходных состояния будут диастереомерными, а это прибавляет дополнительное различие к возможной разнице изотопных масс. Изотопное замещение может также создать энантиотопные положения в субстрате, как,

например, положения двух метиленовых атомов водорода в CH_3CHDOH . Это не так важно до тех пор, пока атакующий реагент нехиральный, однако хиральный фермент, к примеру, образует с рацемическим субстратом две пары диастереомерных переходных состояний, в одной из этих пар ослабляется связь углерод — протий, а в другой углерод — дейтерий. Общий изотопный эффект протий/дейтерий будет средним эффектом для двух диастереомерных переходных состояний и потому представляет ограниченный интерес для понимания механизма реакции. Один энантиомер субстрата даст два переходных состояния, которые будут и диастереомерны, и изотопны, поэтому сравнение скоростей в этом случае теряет смысл.

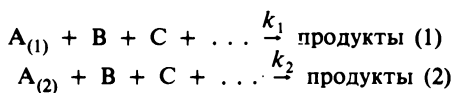
Примерами внутримолекулярной конкуренции, свободной от вышеизложенных осложнений, являются окисление CH_3CHDOH любым нехиральным окислительным агентом, галогенирование одного из производных толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHD}_2$ путем отрыва водорода вводимым в реакцию атомом галогена. Не всегда легко приготовить субстрат с несколькими эквивалентными положениями, все молекулы которого имеют совершенно одинаковую степень изотопного замещения. Если в процессе синтеза образуется более одного типа молекул, состав субстрата будет подвергаться постепенному изменению в ходе реакции, в этом случае для объяснения нужны более сложные принципы, которые рассмотрены в следующем разделе.

4.2. КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ ИЗОТОПНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

4.2.1. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНКУРЕНЦИЯ

В большинстве экспериментальных случаев изотопный субстрат состоит из двух различных видов молекул: меченных в определенном положении и обычных, немеченных молекул. Эти два вида молекул качественно реагируют одинаково, но количественно они обычно реагируют различно, а именно с разной скоростью. Таким образом, количественное соотношение между этими двумя соединениями подвергается постепенному изменению в ходе реакции.

Допустим, что две изотопные молекулы $\text{A}_{(1)}$ и $\text{A}_{(2)}$ участвуют в аналогичных необратимых реакциях:



где все остальные реагенты В, С и т.д. неизотопны. Предположим далее, что общее выражение для скорости можно записать в виде

$$v = -\frac{da}{dt} = k \times a \times f(b, c, \dots) \quad (4.1)$$

где a, b, c, \dots означают концентрации. Таким образом, предполагается, что это реакция первого порядка по отношению к интересующему нас реагенту А, независимо от функциональной зависимости от всех остальных реагентов. Тогда для обоих соединений $A_{(1)}$ и $A_{(2)}$ должно быть справедливо равенство

$$\frac{1}{k_1} \times \frac{da_1}{a_1} = \frac{1}{k_2} \times \frac{da_2}{a_2} \quad (4.2)$$

При начальных условиях $a_1 = a_1^0$ и $a_2 = a_2^0$ интегрирование дает

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(a_1/a_1^0)}{\log(a_2/a_2^0)} \quad (4.3)$$

Это уравнение представляет собой отношение относительных содержаний обоих непрореагировавших изотопных соединений, которое определяется исключительно отношением констант скоростей. Параметр времени здесь не фигурирует; можно рассчитать точное отношение скоростей в тот момент времени, для которого определены эти два отношения.

Полезно рассмотреть случай, когда реакция имеет более высокий порядок относительно А, скажем n . Если два конкурирующих соединения присутствуют в сравнимых концентрациях, то переходные состояния реакции будут соответствовать наличию $n, n-1, \dots, 0$ молекул $A_{(1)}$ и $0, 1, \dots, n$ молекул $A_{(2)}$ соответственно. Это приведет к кинетически усложненной ситуации, которой, однако можно избежать, если одно из соединений, скажем $A_{(2)}$, присутствует только в следовых количествах. Тогда имеют значение только два переходных состояния, одно из которых будет содержать n молекул $A_{(1)}$, а другое — $(n-1)$ молекул $A_{(1)}$ вместе с одной молекулой $A_{(2)}$, поскольку остальные будут присутствовать в концентрациях намного более низкого порядка. Общие уравнения скорости имеют вид

$$\begin{aligned} -\frac{da_1}{dt} &= k_1 \times a_1^n \times f(b, c, \dots) \\ -\frac{da_2}{dt} &= k_2 \times a_1^{n-1} a_2 \times f(b, c, \dots) \end{aligned}$$

так как нет необходимости учитывать ничтожно малое участие $A_{(1)}$ в образовании переходного состояния второго типа. Дифференциальное уравнение теперь примет вид

$$\frac{1}{k_1} \times \frac{da_1}{a_1^n} = \frac{1}{k_2} \times \frac{da_2}{a_1^{n-1} a_2}$$

и после умножения на a_1^{n-1} будет идентично уравнению (4.2). Следовательно, уравнение (4.3) применимо и в случае более высокого порядка реакции по отношению к изотопному реагенту при условии, что одно из со-

единений присутствует только в следовых концентрациях, и тогда константа скорости, связанная с соединениями в следовых концентрациях, относится к переходным состояниям, содержащим только одну молекулу такого соединения. Если положения молекул А в переходном состоянии неэквивалентны, результаты исследования таких случаев представляют ограниченный интерес, и мы не будем рассматривать их в дальнейшем.

Имеет смысл проанализировать уравнение (4.3) несколько подробнее. С этой целью введем параметр F — относительное количество превращенных в продукты реагентов, или степень превращения; от начала реакции до ее завершения F меняется от 0 до 1. Обозначим, к примеру, $a_1/a_1^0 = 1 - F_1$, тогда уравнение (4.3) примет вид

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(1 - F_1)}{\log(1 - F_2)} \quad (4.4)$$

Найдем F_2 из этого уравнения:

$$F_2 = 1 - (1 - F_1)^{k_2/k_1} \quad (4.5)$$

На рис. 4.1 F_2 представлено в зависимости от F_1 .

В случае изотопных веществ наибольший интерес представляет правый верхний угол диаграммы на рис. 4.1. Так, например, после того как иссле-

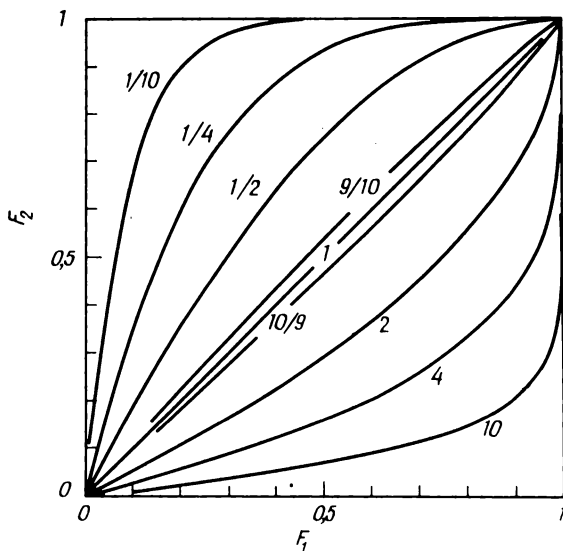


Рис. 4.1. Отношение между степенями превращения двух конкурирующих изотопных реагентов. Для каждой кривой указано отношение констант скоростей k_1/k_2 .

двумя реакциями проведена, продукт должен быть отделен, очищен и проанализирован на изотопный состав. Приемы, которые при этом применяются, часто могут включать химическое или физическое разделение изотопов. Ясно, что первоначальный состав продукта можно сохранить только в том случае, если эти приемы доведены до совершенства. Для не исчезающе малого содержания изотопов это может оказаться очень жестким требованием, как становится очевидно из исследования относительного содержания двух соединений после превращения с удельными скоростями k_1 и k_2 :

$$\frac{1 - F_1}{1 - F_2} = (1 - F_1)^{1 - (k_2/k_1)} \quad (4.6)$$

Когда F_1 стремится к единице, это отношение стремится к нулю или бесконечности в зависимости от того, меньше или больше единицы отношение k_2/k_1 . Таким образом, даже при умеренном изотопном эффекте непрореагировавшая смесь в конце концов значительно обогатится менее реакционноспособным соединением. На рис. 4.1 все кривые для случаев, когда $k_2/k_1 \neq 1$, имеют одну из линий $F_1 = 1$ или $F_2 = 1$ в качестве касательной. При значительных изотопных эффектах кривая приближается к касательной на ранней стадии превращения медленно реагирующих соединений.

Уравнения (4.3) и (4.4) имеют фундаментальное значение для определения отношений скоростей изотопных реакций. Смесь молекул, содержащих стабильные изотопы, обычно анализируют с помощью масс-спектрометра, который непосредственно дает отношение между количествами изотопных молекул, $a_2^0/a_1^0 = R_0$ и $a_2/a_1 = R$. Если одно из соединений, скажем 2, содержит радиоактивный изотоп, смесь его с соединением 1 анализируют по радиоактивности. Молярные активности пропорциональны $a_2^0/(a_2^0 + a_1^0) \approx a_2^0/a_1^0$ и $a_2/(a_2 + a_1) \approx a_2/a_1$, а значит, и пропорциональны величинам R_0 и R , которые теперь очень малы; отношение конечных и начальных молярных активностей* дает величину R/R_0 . Тогда отношение изотопных отношений экспериментально доступно в обоих случаях. Получаем

$$\frac{R}{R_0} = \frac{a_2/a_1}{a_2^0/a_1^0} = \frac{a_2/a_1^0}{a_1/a_1^0} = \frac{1 - F_2}{1 - F_1} = (1 - F_1)^{(k_2/k_1) - 1} \quad (4.7)$$

где последний член следует из уравнения (4.6). Из уравнения (4.7) можно найти отношение удельных скоростей k_1/k_2 :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(1 - F_1)}{\log[(1 - F_1)R/R_0]} \quad (4.8)$$

Это уравнение справедливо при работе с макроколичествами субстратов,

* В данном случае при сравнении химически эквивалентных соединений можно также пользоваться удельной активностью.

содержащих стабильные изотопы, а также при исследованиях, выполняемых с одним из конкурирующих соединений, содержащим лишь следы радиоактивного изотопа. В последнем случае макроколичество имеющегося вещества состоит почти исключительно из соединения 1, поэтому величину F_1 можно определить непосредственно по результатам химического анализа. В случае стабильных изотопов ни F_1 , ни F_2 невозможно определить непосредственно. Если обозначить исходную массу изотопного субстрата на единицу объема m_0 , а массу на единицу объема для остающегося субстрата m , то

$$\begin{aligned} m_0 &= a_1^0 M_1 + a_2^0 M_2 \\ m &= a_1 M_1 + a_2 M_2 \end{aligned}$$

где M — молекулярная масса. Для расчета k_1/k_2 достаточно знать m_0 , m и измерить величины R_0 и R :

$$1 - F_1 = \frac{a_1}{a_1^0} = \frac{m(M_1 + R_0 M_2)}{m_0(M_1 + R M_2)} \quad (4.9)$$

Если вместо массы на единицу объема исходные и конечные количества субстрата определить через молярность c , соответствующая формула станет проще:

$$1 - F_1 = \frac{a_1}{a_1^0} = \frac{c(1 + R_0)}{c_0(1 + R)} \quad (4.10)$$

В случае стабильных изотопов один из них обычно присутствует в малом количестве по сравнению с главным изотопом. Например, природное содержание тяжелых изотопов углерода, азота, кислорода и серы низкое, и изотопные эффекты редко превышают несколько процентов. При низких и близких друг к другу значениях R_0 и R ($5 \cdot 10^{-2}$ или меньше) величина $1 - F_1$ приближается к m/m_0 или c/c_0 и может быть просто определена теми же методами, которые используют при анализе следов.

Учитывая важность уравнения (4.8), следует рассмотреть его подробнее. Анализ ошибок с численными примерами представлен в приложении В. Поучителен также график, приведенный на рис. 4.2. Здесь по осям координат отложены наблюдаемые величины F_1 и R/R_0 , а кривые соответствуют различным отношениям скоростей и построены согласно уравнению (4.7), которое эквивалентно (4.8).

Из рис. 4.2, так же как из численных результатов, приведенных в приложении В, следует, что неточность в R/R_0 , даже если это постоянная относительная неточность, возрастающая вместе с R/R_0 , становится менее важной для определения k_1/k_2 при большой степени превращения, поскольку расхождение между кривыми по вертикали увеличивается. С другой стороны, постоянная абсолютная неточность для F_1 имеет наименьшее значение в промежуточной области, где максимально расхождение между кривыми по горизонтали. Очевидно также, что большие изотопные эффекты,

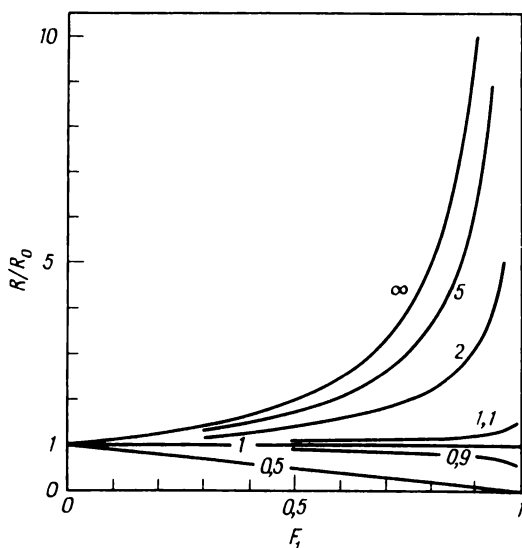


Рис. 4.2. Относительное изменение отношения изотопных реагентов 2 и 1 как функция степени превращения для соединения 1. Для каждой кривой указано отношение констант скоростей k_1/k_2

такие, как эффекты, связанные с туннелированием протона, и даже умеренные первичные изотопные эффекты водорода едва ли можно измерить этим методом с приемлемой точностью, так как при k_1/k_2 выше 5 различные кривые вплотную приближаются друг к другу.

Все формулы, выведенные до сих пор для расчета отношений удельных скоростей, относились к определению изотопов в непрореагировавшем субстрате. Теперь рассмотрим расчеты, основанные на измерении количества изотопов в продуктах. Судьба изотопно меченного атома может быть очень различной: он может остаться в исходной непрореагировавшей молекуле, может перейти в другую молекулу, а иногда возможны оба случая. В следующем рассмотрении R_p означает отношение между изотопными соединениями 2 и 1 в продукте, содержащем интересующий нас изотопный атом. В случае стабильных изотопов величину R_p можно получить с помощью масс-спектрометрии. Для радиоактивных изотопов R_p/R_0 получают как отношение между молярными активностями смеси изотопных продуктов и соответствующей смеси реагентов. Любые измерения радиоактивности, основанные на единицах массы, должны быть переведены в молярные активности, поскольку в данном случае молекулярные массы двух сравниваемых веществ будут, как правило, различны.

Прежде всего допустим, что все интересующие нас изотопные атомы проходят одинаковый путь, а отношение R_p/R_0 получается соответствующим.

щими измерениями для продукта и исходного реагента:

$$\begin{aligned}\frac{R_p}{R_0} &= \frac{(a_2^0 - a_2)/(a_1^0 - a_1)}{a_2^0/a_1^0} = \frac{(a_2^0 - a_2)/a_2^0}{(a_1^0 - a_1)/a_1^0} \\ &= \frac{F_2}{F_1} = \frac{1}{F_1} [1 - (1 - F_1)^{k_2/k_1}]\end{aligned}\quad (4.11)$$

Последний член (4.11) получают с помощью выражения (4.5). Из уравнения (4.11) можно найти

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(1 - F_1)}{\log[1 - (F_1 R_p/R_0)]} \quad (4.12)$$

В опытах, где оба изотопных соединения присутствуют в макроконцентрациях, F_1 следует рассчитывать по измеряемым величинам. Если случайно известно R для непрореагировавшего реагента, можно использовать (4.9) или (4.10), но в большинстве случаев приходится пользоваться величинами R_p и R_0 . Если первоначальную массу на единицу объема для изотопного субстрата обозначить через m_0 , а массу на единицу объема для изотопного продукта обозначить через m' , то можно записать:

$$\begin{aligned}m_0 &= a_1^0 M_1 + a_2^0 M_2 \\ m' &= (a_1^0 - a_1) M'_1 + (a_2^0 - a_2) M'_2\end{aligned}$$

где M_1 и M_2 — молекулярные массы изотопных субстратов, а M'_1 и M'_2 — молекулярные массы изотопных продуктов. Это приводит к следующему выражению для F_1 :

$$F_1 = \frac{a_1^0 - a_1}{a_1^0} = \frac{m'(M_1 + R_0 M_2)}{m_0(M'_1 + R_p M'_2)} \quad (4.13)$$

Если вместо массы на единицу объема результаты химического анализа выразить через молярность c , получим

$$F_1 = \frac{a_1^0 - a_1}{a_1^0} = \frac{c'(1 + R_0)}{c_0(1 + R_p)} \quad (4.14)$$

Когда величины R_0 и R_p значительно меньше единицы, как в случае радиоактивных изотопов, F_1 можно получить непосредственно как $m' M'_1 / m_0 M'_1$ или c' / c_0 .

В приложении В дается анализ ошибок при расчетах по уравнению (4.12), которое, как и уравнение (4.8), имеет большое значение. Поучительно также рассмотреть рис. 4.3, на котором графически представлена зависимость [уравнение (4.11)] между величинами F_1 и R_p/R_0 для различных отношений удельных скоростей. Из численных результатов, приведенных в

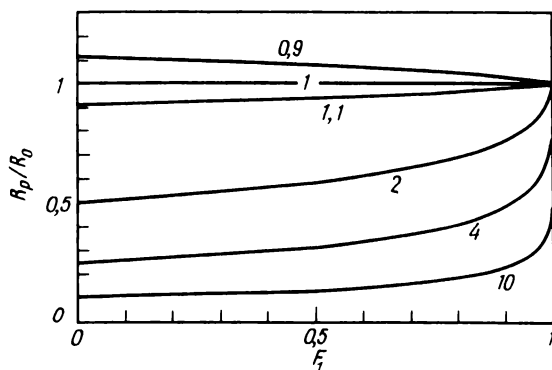


Рис. 4.3. Соотношение продуктов реакции и исходных реагентов для отношения изотопных соединений 2 и 1 как функция превращения соединения 1 (межмолекулярная конкуренция). Для каждой кривой указано отношение констант скоростей k_1/k_2 .

приложении В, а также из рис. 4.3 очевидно, что приемлемая относительная неточность в R_p/R_0 вызывает умеренную неточность в k_1/k_2 при любой степени превращения, кроме очень высокой; то же можно сказать о постоянной абсолютной неточности в F_1 . При высоких степенях превращения все кривые сходятся к точке $F_1 = 1$, $R_p/R_0 = 1$ и неточность для k_1/k_2 увеличивается при обоих видах неточностей в исходных данных. Если экспериментальное определение F_1 затруднено или невозможно, для сохранения очень низкого значения F_1 достаточно правильно выбрать экспериментальные условия и использовать предельное значение функции (4.11) при F_1 , стремящемся к нулю,

$$\lim_{F_1 \rightarrow 0} \frac{R_p}{R_0} = \frac{R_p^0}{R_0} = \frac{k_2}{k_1}$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{R_0}{R_p^0} \quad (4.15)$$

Как показывают рис. 4.3, а также численные значения в приложении В, в этой области результаты мало чувствительны к ошибке в F_1 . Уравнение (4.15) можно также получить из (4.12) аппроксимацией $\ln(1-x) \approx -x$, справедливой при $|x| \ll 1$, в числителе и в знаменателе.

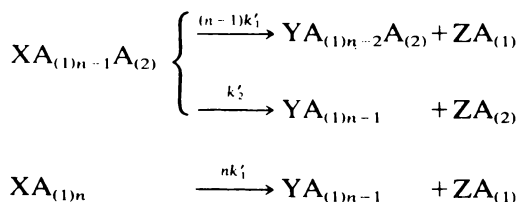
Область значений F_1 , в которой справедливо уравнение (4.15), не представляет особого интереса, поскольку для того, чтобы легко выделить продукт, F_1 должно быть достаточно велико. Основное требование состоит в том, чтобы изменение состава остающегося реагента было мало по отношению к величине измеряемого изотопного эффекта. В пределах точности, достижимой обычно при измерениях изотопных эффектов, это требование

удовлетворяется по крайней мере в 5% реакций, а часто и в большем количестве случаев. Если известна приблизительная величина изотопного эффекта, можно применить уравнение (4.12) для оценки ошибки, возникающей при использовании (4.15) для различных значений F_1 .

4.2.2. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНКУРЕНЦИЯ

Если в субстрате имеется несколько эквивалентных положений и только некоторые из них изотопно мечены в некоторых молекулах субстрата, возникает как межмолекулярная, так и внутримолекулярная конкуренция. В частности, такая ситуация имеет место, когда следовые количества радиоактивного изотопа используют с субстратом, имеющим несколько эквивалентных положений. В таком случае маловероятно, чтобы более чем один радиоактивный атом был введен в одну и ту же молекулу, и большинство молекул будут немечеными. Примером этому служит ароматическое замещение ^3H -меченного бензола, в котором большая часть молекул не содержит трития и лишь немногие молекулы имеют один атом трития. Последние могут подвергаться реакции по тритию или по одному из пяти атомов водорода. Очевидно, что во внутримолекулярной конкуренции могут играть роль вторичные изотопные эффекты, как это объяснялось ранее, но мы будем пренебрегать такими эффектами, для того чтобы упростить последующие расчеты, и допустим, что атом реагирует с одинаковой скоростью независимо от природы ближайшего изотопного окружения в молекуле. Такую ситуацию можно описать общим конкурентным законом для двух изотопных молекул, (4.3) или (4.4), поскольку есть два вида изотопных молекул, каждый из которых имеет свою общую скорость реакции. Благодаря различным путям реакции для меченой молекулы общую скорость ее реакции можно считать составной, тем не менее она хорошо определяется. Это справедливо независимо от того, наблюдается ли вторичный изотопный эффект или нет. Для того чтобы избежать ненужных осложнений, допустим, что в молекуле субстрата содержится не более одной изотопной частицы типа 2, но не обязательно предполагать, что эксперимент выполнен со следовыми концентрациями.

Пусть k'_1 и k'_2 означают парциальную скорость реакции; допустим также, что вторичные изотопные эффекты пренебрежимо малы. Тогда будет справедлива следующая схема реакции:



Согласно (4.4) конкурентное расходование двух субстратов будет теперь контролироваться отношением общих скоростей:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(n-1)k'_1 + k'_2}{nk'_1} = \frac{(n-1)\beta + 1}{n\beta}$$

где $\beta = k'_1/k'_2$ — отношение скоростей реакций при двух разных изотопных положениях.

Относительный изотопный состав непрореагировавшего субстрата описывается уравнением (4.7), которое в данном случае принимает вид

$$\frac{R}{R_0} = (1 - F_1)^{\{(n-1)\beta + 1/n\beta\} - 1} = (1 - F_1)^{(1-\beta)/n\beta} \quad (4.16)$$

Представленная схема реакции, как с внутримолекулярной, так и с межмолекулярной конкуренцией, вносит усложнения в расчет распределения изотопов в продуктах. До сих пор, как в производных уравнений (4.11) и (4.12), предполагалось, что изотопная частица 2 в реагенте переходит только в соответствующую изотопную частицу 2 в продукте. Например, в реакции между частично дейтерированной одноосновной СН-кислотой и основанием тяжелая кислота дает тяжелую кислоту, сопряженную основанию. Верно, что она дает также и легкие карбанионы, как и легкая СН-кислота. Действительно, поскольку для кислого атома водорода доступен единственный путь реакции, карбанионный продукт не будет содержать дейтерия и поэтому не будет предметом изотопного анализа. Продукт, который должен подвергаться такому анализу, будет содержать тяжелую сопряженную кислоту в количестве, соответствующем израсходованной тяжелой СН-кислоте, а также легкую сопряженную кислоту в количестве, соответствующем израсходованной легкой СН-кислоте.

По приведенной схеме реакции $XA_{(1)n-1}A_{(2)}$, рассматриваемый как частица 2, даст частично $YA_{(1)n-1}$, обозначенный как частица 1 продукта YA_{n-1} , а частично $ZA_{(1)}$, который также обозначен как принадлежащий к частице 1 в том же виде продукта. Такое перераспределение следует учитывать при расчете изотопных соотношений для продукта $R_{YA_{n-1}}$ и R_{ZA} .

В реакции $XA_{(1)n-1}A_{(2)}$ молекулы будут распределяться между двумя путями реакции таким образом, что доля

$$\frac{(n-1)k'_1}{(n-1)k'_1 + k'_2} = \frac{(n-1)\beta}{(n-1)\beta + 1}$$

даст YA_{n-1} , принадлежащий к частицам 2, и ZA , принадлежащий к частицам 1, а доля

$$\frac{k'_2}{(n-1)k'_1 + k'_2} = \frac{1}{(n-1)\beta + 1}$$

даст YA_{n-1} , принадлежащий к частицам 1, и ZA , принадлежащий к частицам 2.

Тогда относительный изотопный состав продуктов можно получить с помощью указанных долей распределения и уравнения (4.5).

$$\begin{aligned}
 R_{YA_{n-1}} &= \frac{\frac{(n-1)\beta}{(n-1)\beta+1} (a_2^0 - a_2)}{a_1^0 - a_1 + \frac{1}{(n-1)\beta+1} (a_2^0 - a_2)} \\
 &= \frac{(n-1)\beta a_2^0 F_2}{[(n-1)\beta+1] a_1^0 F_1 + a_2^0 F_2} \\
 &= \frac{(n-1)\beta R_0 [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]}{[(n-1)\beta+1] F_1 + R_0 [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]} \\
 \frac{R_{YA_{n-1}}}{R_0} &= \frac{(n-1)\beta [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]}{[(n-1)\beta+1] F_1 + R_0 [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]} \quad (4.17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_{ZA} &= \frac{\frac{1}{(n-1)\beta+1} (a_2^0 - a_2)}{a_1^0 - a_1 + \frac{(n-1)\beta}{(n-1)\beta+1} (a_2^0 - a_2)} \\
 &= \frac{a_2^0 F_2}{[(n-1)\beta+1] a_1^0 F_1 + (n-1)\beta a_2^0 F_2} \\
 &= \frac{R_0 [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]}{[(n-1)\beta+1] F_1 + (n-1)\beta R_0 [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]} \\
 \frac{R_{ZA}}{R_0} &= \frac{1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}}{[(n-1)\beta+1] F_1 + (n-1)\beta R_0 [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]} \quad (4.18)
 \end{aligned}$$

Как указывалось выше, обсуждаемая конкурентная ситуация часто встречается при работе со следовыми концентрациями частиц 2. В этих условиях R_0 намного меньше единицы, поэтому последний член в знаменателе правой части уравнений (4.17) и (4.18) можно опустить, при этом точность практически не изменится. Тогда относительный изотопный состав продуктов будет описываться уравнениями (4.19) и (4.20):

$$\frac{R_{YA_{n-1}}}{R_0} = \frac{(n-1)\beta}{(n-1)\beta+1} \times \frac{1}{F_1} [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}] \quad (R_0 \ll 1) \quad (4.19)$$

$$\frac{R_{ZA}}{R_0} = \frac{1}{(n-1)\beta+1} \times \frac{1}{F_1} [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}] \quad (R_0 \ll 1) \quad (4.20)$$

Сравнение показателей степени в однотипных уравнениях (4.7) и (4.16) показывает, что k_1/k_2 из (4.7) соответствует $n\beta/[(n-1)\beta+1]$ из (4.16); это означает, что при $n > 1$ отношение R/R_0 намного менее чувствительно к β в последнем случае, чем к k_1/k_2 в первом. Таким образом, даже если β стремится к бесконечности, величина $n/(n-1)$ будет соответствовать некоторому предельному значению для k_1/k_2 . В разд. 4.2.1 обсуждалась эта ситуация для уравнения (4.7) и эквивалентного ему уравнения (4.8) и был дан анализ ошибок со ссылкой на рис. 4.2 и приложение В. Очевидно, что величину β можно вычислить, зная отношение R/R_0 , по формуле

$$\beta = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{\log(1-F_1)}{\log(1-F_1) + n \log(R/R_0)} \quad (4.21)$$

Очевидно также, что измерения для оставшегося реагента гораздо менее чувствительны при $n > 1$, чем при $n = 1$, как в (4.8). Кривые для всех возможных значений β на диаграмме, подобной представленной на рис. 4.2, находились бы ниже кривой для $k_1/k_2 = n(n-1)$. Величину F_1 можно получить с помощью (4.9) или (4.10).

Уравнение (4.17) соответствует измерениям для продукта, который содержит изотопные атомы, не переносимые в ходе реакции. Анализ функции от F_1 в правом члене показывает, что при стремлении F_1 к нулю отношение $R_{YA_{n-1}}/R_0$ стремится к величине $(n-1)\beta/(n\beta+R_0)$, а при стремлении F_1 к единице это отношение стремится к $(n-1)\beta/[(n-1)\beta+R_0+1]$. Изменение отношения $R_{YA_{n-1}}/R_0$ довольно мало, и даже при $\beta = \infty$ интервал расширяется только между $(n-1)/n$ и 1. На рис. 4.4 представлены кривые, построенные по уравнению (4.17) при $n = 2$, $R_0 = 1$, а на рис. 4.5 — соответствующие кривые для $n = 2$, $R_0 = 0$, т.е. для эксперимента со следовыми концентрациями, описываемого уравнением (4.19). Очевидно, что в случае макроколичеств соединений типа 2 чувствительность $R_{YA_{n-1}}/R_0$ к изменениям β повышается, и кривые расходятся уже при небольших степенях превращения, даже при $F_1 = 0$.

Имеется, однако, серьезная трудность в определении F_1 при применении этого метода в случае макроколичеств обоих типов частиц. Из-за перераспределения между типами частиц 1 и 2 невозможно получить в явном виде простую формулу для F_1 через $R_{YA_{n-1}}$, R_0 и данные химического анализа, подобную формулам (4.13) и (4.14). Но можно получить второе уравнение, связывающее β и F_1 следующим образом:

$$\begin{aligned} m_0 &= a_1^0 M_1 + a_2^0 M_2 = a_1^0 (M_1 + R_0 M_2) \\ m' &= (a_1^0 - a_1) M_1' + (a_2^0 - a_2) M_2' = a_1^0 F_1 M_1' + a_2^0 F_2 M_2' \\ &= a_1^0 \{ F_1 M_1' + R_0 M_2' [1 - (1 - F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}] \} \\ \frac{m'}{m_0} &= \frac{F_1 M_1' + R_0 M_2' [1 - (1 - F_1)^{(n-1)\beta+1/n\beta}]}{M_1 + R_0 M_2} \end{aligned}$$

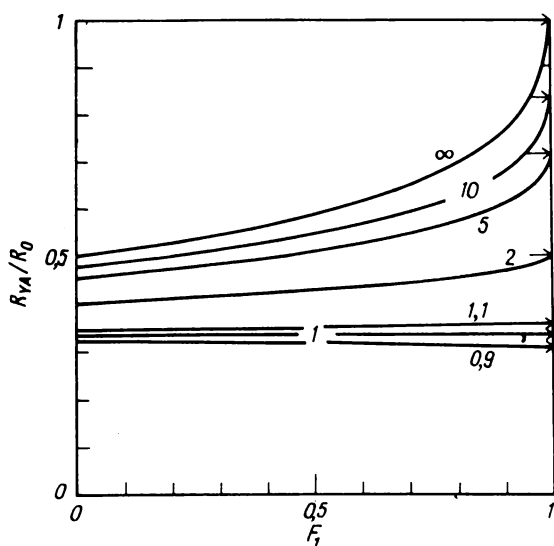


Рис. 4.4. Отношение соотношения продуктов реакции $YA_{(2)}/YA_{(1)}$ (для изотопных атомов, не переносимых в ходе реакции) к соотношению исходных реагентов $XA_{(1)}A_{(2)}/XA_{(1)2}$ как функция степени превращения соединений типа $XA_{(1)2}$. Предполагается, что исходный реагент состоит из эквимольной смеси соединений $XA_{(1)}A_{(2)}$ и $XA_{(1)2}$, участвующих как во внутримолекулярной, так и в межмолекулярной конкуренции. Для каждой кривой указано отношение скоростей реакций в положениях $A_{(1)}$ и $A_{(2)}$. Стрелка указывает конец кривой.

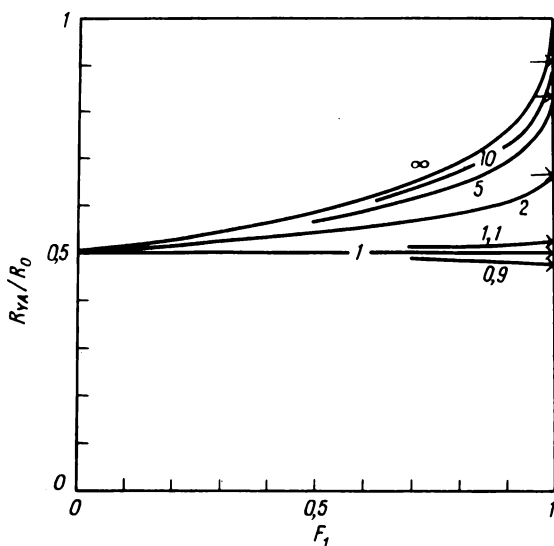


Рис. 4.5. То же отношение, что и на рис. 4.4, но здесь предполагается, что исходный реагент содержит только следы $XA_{(1)}A_{(2)}$.

где для выражения F_2 использовано уравнение (4.5). В молярных единицах уравнение принимает вид

$$\frac{c'}{c_0} = \frac{F_1 + R_0[1 - (1 - F_1)^{(n-1)\beta + 1}/n\beta]}{1 + R_0}$$

Одного из этих уравнений вместе с (4.17) в принципе достаточно для определения β и F_1 . Хотя только что выведенное уравнение позволяет получить в явном виде выражение для β через F_1 , определить величину β таким путем довольно трудно.

Если величина R случайно известна, можно определить F_1 по уравнениям (4.9) и (4.10), но, как правило, это редкий случай. В конце концов можно прибегнуть к измерению $R_{YA_{n-1}}$ при экстремальных значениях $F_1 = 0$ или $F_1 = 1$. Последнее имеет тот недостаток, что в области значений F_1 , близких к единице, $R_{YA_{n-1}}$ меняется очень быстро. В первом случае этот недостаток отсутствует, но чувствительность к β низка, если только величина R_0/β не сравнима с n (метод, неприемлемый в экспериментах со следовыми количествами):

$$\lim_{F_1 \rightarrow 0} \frac{R_{YA_{n-1}}}{R_0} = \frac{R_{YA_{n-1}}^0}{R_0} = \frac{(n-1)\beta}{n\beta + R_0} = \frac{n-1}{n + (R_0/\beta)}$$

$$\beta = \frac{R_{YA_{n-1}}^0}{n \left(1 - \frac{R_{YA_{n-1}}^0}{R_0} \right) - 1} \quad (R_0 > 0) \quad (4.22)$$

Если изотопное соединение типа 2 присутствует в следовых концентрациях, F_1 доступно для непосредственного измерения обычными химическими методами, и тогда применимо уравнение (4.19). Поскольку это уравнение, так же как и (4.17), трансцендентно по β , невозможно получить в явном виде формулу для $\beta = k'_1/k'_2$. Поэтому последнюю величину приходится оценивать численно или графически. Графики, подобные приведенным на рис. 4.5, полезны также для оценки неточности в β . В настоящее время не представляет труда рассчитать такие кривые с помощью карманного калькулятора с программой. В экспериментах со следовыми концентрациями F_1 не должно быть слишком мало, так как при $F_1 = 0$ все значения β дают одну и ту же величину $R_{YA_{n-1}}$.

Таким образом, можно заключить, что измерение $R_{YA_{n-1}}$ не лучший путь определения β , однако в определенных экспериментальных условиях это оказывается наилучшим методом, как, например, при изучении ароматического замещения. В таких реакциях новое ароматическое производное часто является компонентом реакционной смеси, который легче всего можно выделить и очистить. Такой метод, по-видимому, наиболее подходит для количественного изучения β .

Уравнение (4.18) описывает относительный изотопный состав продукта, который содержит изотопные атомы, переносимые в ходе реакции. При

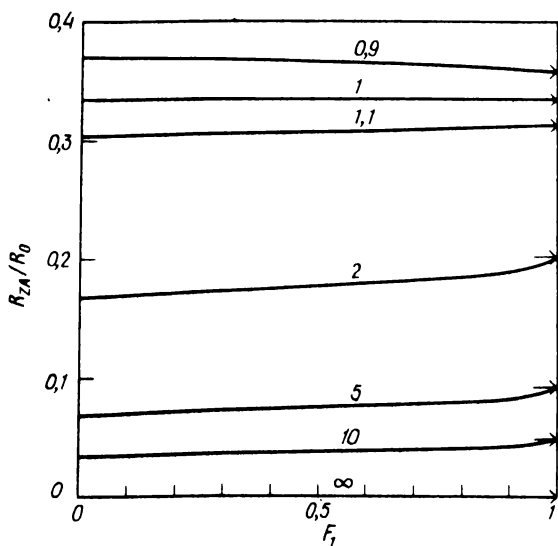


Рис. 4.6. Отношение соотношения продуктов реакции $ZA_{(2)}/ZA_{(1)}$ (для изотопных атомов, переносимых в ходе реакции) к соотношению исходных реагентов $XA_{(1)}A_{(2)}/XA_{(1)2}$ как функция степени превращения соединений типа $XA_{(1)2}$. Предполагается, что исходный реагент состоит из эквимольной смеси соединений $XA_{(1)}A_{(2)}$ и $XA_{(1)2}$, участвующих как во внутримолекулярной, так и в межмолекулярной конкурирующих реакциях. Для каждой кривой указано отношение скоростей реакций в положениях $A_{(1)}$ и $A_{(2)}$. Стрелка указывает конец кривой.

ароматическом замещении насыщенного дейтерием или тритием бензола в реакционной среде должен находиться некий сольватированный протон/дейтерий/тритий, а при неводном галогенировании, возможно, галогеноводород. Обычно не очень удобно производить измерения для таких продуктов в подобных реакциях. В других случаях, например при декарбоксилировании малоновой кислоты, представляющей собой смесь обычных молекул и молекул, меченных по одному из карбоксильных атомов углерода, более удобно изучать соответствующий продукт, так как в этом случае выделяется диоксид углерода.

В уравнении (4.18) правый член стремится к $\{\beta[n + (n - 1)R_0]\}^{-1}$ при F_1 , стремящемся к нулю; при полном превращении ($F_1 = 1$) он стремится к $[\beta(n - 1)(1 + R_0) + 1]^{-1}$. На рис. 4.6 представлено графическое решение (4.18) при $n = 2$, $R_0 = 1$. Уравнение (4.20), справедливое в условиях следовых концентраций, т.е. при $R_0 \ll 1$, дает аналогичную картину. Как и в случае $R_{YA_{n-1}}$, точное определение β по R_{ZA} предполагает знание величины F_1 , которая недоступна для прямого измерения химическими методами, если оба типа изотопных соединений присутствуют в сравнимых концент-

рациях, как это объяснялось выше для $R_{Y_{A_n-1}}$. Однако для R_{ZA} положение намного благоприятнее, поскольку при низких значениях F_1 величина R_{ZA} почти не зависит от F_1 , но сильно меняется с изменением β независимо от n и R_0 . Определив R_{ZA} при слишком высоких степенях превращения, можно вычислить величину β с хорошей точностью с помощью приведенного выше предельного значения R_{ZA}/R_0 .

$$\lim_{F_1 \rightarrow 0} \frac{R_{ZA}}{R_0} = \frac{R_{ZA}^0}{R_0} = \frac{1}{\beta[n + (n-1)R_0]}$$

откуда

$$\beta = \frac{1}{n + (n-1)R_0} \times \frac{R_0}{R_{ZA}} \quad (4.23)$$

Если не учитывать возможных экспериментальных трудностей, этот метод определения величины β представляется наиболее приемлемым; он позволяет избежать неудобств, связанных с неизвестностью величины F_1 и невозможностью решить уравнения (4.18) или (4.20) в явной форме для β .

В предшествующих рассуждениях предполагалось, что только одно из химических соединений (либо остающийся реагент, либо один из продуктов) доступно для изотопного анализа после реакции. Дополнительные наблюдения будут увеличивать число неизвестных, которые можно определить. Желательно определить первичный и вторичный изотопные эффекты по отдельности для реакции $XA_{(1)n-1}A_{(2)}$. При этом будем полагать, что все соответствующие положения в фрагменте $A_{(1)}$ и фрагменте $A_{(2)}$ эквивалентны. Если две парциальные константы скорости реакции этого соединения обозначить через $(n-1)k'_1$ и k'_2 , а константу скорости реакции соединения $XA_{(1)n}$ обозначить, как и ранее, через nk'_1 , отношения $k'_1/k'_2 = \beta'$ и $k'_1/k'_3 = \gamma$ будут отношениями удельных скоростей, относящимися соответственно к первичному и вторичному изотопным эффектам. В качестве примера предположим, что $XA_{(1)n-1}A_{(2)}$ присутствует только в следовых концентрациях, что существенно упрощает ситуацию. Тогда F_1 можно определить непосредственно химическими методами. Предположим далее, что $R_{Y_{A_n-1}}$, так же как и R_{ZA} , может быть измерено. Их отношение постоянно в ходе реакции и равно $(n-1)\beta'/\gamma$. Второе соотношение, необходимое для определения β' и γ , может быть одним из уравнений, соответствующих (4.19) и (4.20), которые можно записать в виде

$$\frac{R_{Y_{A_n-1}}}{R_0} = \frac{(n-1)\beta'}{(n-1)\beta' + \gamma} \times \frac{1}{F_1} [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta' + \gamma/n\beta'\gamma}] \quad (R_0 \ll 1)$$

$$\frac{R_{ZA}}{R_0} = \frac{\gamma}{(n-1)\beta' + \gamma} \times \frac{1}{F_1} [1 - (1-F_1)^{(n-1)\beta' + \gamma/n\beta'\gamma}] \quad (R_0 \ll 1)$$

С помощью предельных значений для малых степеней превращения можно

получить очень простые соотношения:

$$\frac{R_{Y_{A_{n-1}}}^0}{R_0} = \frac{n-1}{n\gamma} \quad \frac{R_{ZA}^0}{R_0} = (n\beta')^{-1}$$

и тогда два отношения скоростей можно определить по отдельности:

$$\gamma = \frac{n-1}{n} \times \frac{R_0}{R_{Y_{A_{n-1}}}^0} \quad \beta' = \frac{1}{n} \times \frac{R_0}{R_{ZA}^0}$$

Таким образом, (4.23) действительно дает величину β' для случая $R_0 \ll 1$; при тех же условиях точное определение отношения $R_0/R_{Y_{A_{n-1}}}^0$ может дать величину γ .

Наконец, может быть полезно рассмотреть, как будут изменяться выражения (4.17) и (4.18) при R_0 , стремящемся к бесконечности, что соответствует приближению к ситуации, когда соединение $XA_{(1)n}$ исчезает из смеси исходных реагентов. Если знаменатели обоих членов уравнений разделить на R_0 и представить, что полученная величина бесконечно растет, то в предельном случае получим

$$R_{Y_{A_{n-1}}} = (n-1)\beta = \frac{(n-1)k'_1}{k'_2}$$

$$R_{ZA} = [(n-1)\beta]^{-1} = \frac{k'_2}{(n-1)k'_1}$$

Эти два отношения являются не чем иным, как отношениями констант конкурирующих реакций, приводящих к получению продуктов в соотношениях $YA_{(1)n-2}A_{(2)}/YA_{(1)n-1}$ и $ZA_{(2)}/ZA_{(1)}$ соответственно из одного и того же субстрата $XA_{(1)n-1}A_{(2)}$, что означает, что реакция включает теперь исключительно внутримолекулярную конкуренцию.

4.2.3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ НЕБОЛЬШИХ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В предыдущем обсуждении мы часто упоминали небольшие или ничтожно малые степени превращения. В этих случаях можно получить простые предельные формулы для расчета изотопного отношения скоростей. Иногда также возможно и полезно осмыслить явление с точки зрения упрощенной теории, справедливой только для таких случаев малых степеней превращения.

Из фундаментального дифференциального уравнения (4.2) уже очевидно, что малые степени превращения пропорциональны удельным скоростям; в соответствии с приближением $\ln(1-F) \approx -F$, справедливым при малых значениях F , уравнение (4.4) можно записать в виде

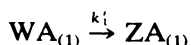
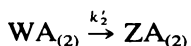
$$\frac{F_1}{F_2} \approx \frac{k_1}{k_2} \quad (F_1, F_2 \ll 1) \quad (4.24)$$

Из рис. 4.1 видно, что в левом нижнем углу, т.е. при малой конверсии любого из изотопных соединений, кривая становится почти прямой линией. Смысл этого явления заключается в том, что глубина реакции каждого изотопного соединения пропорциональна удельной скорости его реакции до тех пор, пока реагенты заметно не израсходуются.

В экспериментах, когда одно из конкурирующих соединений присутствует только в следовых концентрациях, контроль над степенью превращения обоих видов соединений можно осуществлять, контролируя только то соединение, которое присутствует в макроколичестве, поскольку для большинства элементов присутствующий в виде следов изотоп тяжелее основного стабильного изотопа и потому реагирует с меньшей скоростью. Превращение макроколичества изотопного субстрата можно контролировать просто по рассчитанному избытку смеси субстратов.

Само собой разумеется, что измерение отношения R/R_0 при малых степенях превращения не является чувствительным методом определения отношения удельных скоростей. Как должно быть ясно из рассмотрения уравнений (4.17) и (4.19), также не имеет смысла измерять количество соединения, которое может реагировать, но в действительности не принимает участия в реакции, по крайней мере для умеренных и малых значений R_0 . С другой стороны, изотопный анализ продуктов, содержащих изотопные атомы, действительно участвовавшие в реакции, является действенным способом измерения кинетического изотопного эффекта на ранней стадии реакции, как видно из уравнения (4.11) и рис. 4.3 или из уравнений (4.18) и (4.20) и рис. 4.6. В таких случаях допустимо упрощенное рассмотрение (4.24).

Как говорилось ранее, в области малых значений F два конкурирующих изотопных соединения реагируют таким образом, что степени превращения будут пропорциональны удельным скоростям реакции по каждому из этих соединений. При внутримолекулярной конкуренции распределение продуктов будет соответствовать парциальным скоростям независимо от F . При одновременной межмолекулярной и внутримолекулярной конкуренции, как в рассмотренном выше случае смеси соединений $\text{XA}_{(1)n-1}\text{A}_{(2)}$ и $\text{XA}_{(1)n}$, при низких степенях конверсии можно рассматривать систему так, как если бы все атомы А вели себя независимо. Такое поведение можно представить простой схемой



Если через a' обозначить активности в новой схеме, а через a — те же величины, что и раньше, можно записать

$$a_2^{0'} = a_2^0$$

$$a_1^{0'} = na_1^0 + (n-1)a_2^0$$

Для первых следов продукта ZA будет иметь место следующее изотопное отношение:

$$R_{ZA}^0 = \frac{k'_2 a_2^{0'}}{k'_1 a_1^{0'}} = \frac{k'_2 a_2^0}{k'_1 [na_1^0 + (n-1)a_2^0]} \\ = \frac{R_0}{\beta[n + (n-1)R_0]}$$

где $R_0 = a_2^0/a_1^0$, как и ранее. Таким образом, полученный результат точно совпадает с результатом (4.23), выведенным для более сложной схемы через (4.18).

4.3. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Поскольку качественно изотопные соединения имеют одинаковые химические свойства, изотопный обмен не создает новых ситуаций для тех, кто интересуется изучением синтетических возможностей химии. С другой стороны, тот факт, что химические реакции могут происходить в системах, которые кажутся находящимися в состоянии покоя, принципиально интересен тем, кто интересуется детальным поведением молекул. Тривиальным примером может служить быстрый обмен протонов в молекулах обычной жидкой воды. Такие реакции нельзя наблюдать иначе, как с помощью изотопной метки.

Поскольку изотопные системы имеют почти одинаковую поверхность потенциальной энергии, все изотопы одного элемента будут вступать в одни и те же реакции, хотя с несколько разными скоростями, как объяснялось в гл. 2. По той же причине реакции изотопного обмена имеют потенциальную поверхность, симметричную относительно реагентов и продуктов, причем симметрия сохраняется независимо от типа механизма реакции. Так, при обмене галогена между алкилгалогенидом и галогенид-ионом сохраняется симметричная поверхность независимо от того, по какому из двух типов механизмов, S_N1 или S_N2 , происходит реакция. В этих двух случаях в центре симметрии имеется сольватированный карбониевый ион или переходное состояние типа S_N2 соответственно. Симметрия сохраняется также в случае механизма присоединения, подобного катализируемому кислотой обмену водорода в ароматических соединениях, когда в центре симметрии находится относительно устойчивый σ -комплекс. Наличие такой симметрии упрощает изучение механизмов реакций, результаты которого можно использовать для родственных несимметричных реакций.

Для того чтобы происходил обмен, требуется два изотопа; для изучения изотопных эффектов в такого рода реакциях необходимо три различных изотопа. К счастью, помимо искусственно получаемых изотопов ряд элементов, представляющих интерес, имеет нужное количество природных изотопов, например, водород имеет изотопы ^1H , ^2H и ^3H , углерод имеет

изотопы ^{12}C , ^{13}C и ^{14}C . Природная смесь изотопов этих двух элементов состоит преимущественно из самого легкого изотопа. Поэтому экспериментально наиболее удобно следить за обменом между этим изотопом и двумя тяжелыми изотопами, присутствующими в низких концентрациях. Природную смесь изотопов используют как обычное вещество для химических исследований, а природные стабильные тяжелые изотопы, такие, как дейтерий или ^{13}C , применяют в несколько повышенных концентрациях, легко отличимых от природного содержания. Радиоактивные изотопы удобнее использовать и измерять при очень низких концентрациях. Таким образом две реакции обмена, например, $^1\text{H}/^2\text{H}$ и $^1\text{H}/^3\text{H}$ можно исследовать в полностью сравнимых условиях. Низкая концентрация всех изотопов, кроме главного, предотвращает кинетическое осложнение, заключающееся в наличии более одного тяжелого атома данного элемента в одном переходном состоянии.

Уже на ранних стадиях исследований было показано, что реакции изотопного обмена независимо от механизма являются реакциями первого порядка при условии, что изотопы реагируют с одинаковой скоростью, т.е. в отсутствие изотопного эффекта, как это почти всегда имеет место в случае тяжелых элементов. Если это условие выполняется, указанное правило справедливо при любом соотношении изотопов. (Ссылки на более ранние работы см. в книге Фроста, Пирсона [2].) Закон скорости первого порядка может сохраняться и при наличии изотопного эффекта, но только при условии, что относительная концентрация одного из изотопов ничтожно мала, как в экспериментах со следовыми количествами. Наличие сравнимых количеств изотопов с несколько разными кинетическими свойствами приведет к более сложной кинетике, которая будет зависеть от механизма реакции, что не позволит сделать какие-либо обобщения. Эти принципы обсуждались другими авторами при рассмотрении механизмов отдельных реакций (см., например, [3, 4]); в этом разделе мы ограничимся выводами, которые можно сделать, не зная априори механизма реакции. Именно с такой ситуацией сталкивается исследователь при изучении неизвестной реакции.

Принципы, излагаемые ниже, применимы как к гетерогенным, так и к гомогенным системам. Введем упрощающее допущение о том, что один из двух изотопов присутствует только в следовых концентрациях или в таких концентрациях, при которых еще справедливы те же принципы. Это рассмотрение в большей части такое же, как и опубликованное Меландером в работе [5].

Если в системе имеется только главный стабильный изотоп, перенос атомов или групп происходит между двумя молекулами, которые могут находиться либо в одной и той же, либо в разных гомогенных фазах. Скорость переноса зависит от таких условий, как концентрация, температура и т.п., но предполагается, что эти переменные остаются постоянными; такое предположение вполне реалистично, поскольку в обычном смысле не происходит ни переноса вещества, ни химической реакции. Возьмем такой при-

мер [6]: протоны переносятся между бензольным производным, составляющим органическую жидкую фазу, и водным раствором кислоты, образующим другую жидкую фазу, которая граничит с первой и находится с ней в состоянии равновесия. Из сравнения скоростей реакций в гетерогенной системе и в гомогенном ненасыщенном водном растворе, а также на основании данных по растворимости ароматических соединений в водной фазе можно заключить, что реальная химическая реакция происходит в водном растворе. При соответствующих условиях смешивания, однако, межфазный перенос кинетически незначителен. До того как подобные детали становятся известны, исследователи предполагают некоторого рода обмен между массой бензольного производного и массой водного раствора; они пытаются подобрать условия, которые давали бы воспроизводимые результаты, и добавляют следовые концентрации веществ, которые можно определить количественно по крайней мере в одной из фаз.

Обозначим скорость переноса через \mathcal{R} . В гомогенной системе единицей измерения \mathcal{R} может быть молярность в единицу времени. В случае гетерогенной системы более подходящим представляется число молей в единицу времени; эти единицы измерения адекватны до тех пор, пока в ход эксперимента не вносятся никаких изменений. В дальнейшем будем считать \mathcal{R} «количеством», переносимым в единицу времени, без указания единиц измерения. Постоянное количество массы молекул А и В, между которыми происходит перенос, обозначим через a и b . В единицу времени количество \mathcal{R} некоторого атома или группы переносится от количества a молекул А к молекулам В, и за то же время равное количество \mathcal{R} переносится от количества b молекул В к молекулам А. Этот перенос невозможно наблюдать, так как переносимые частицы неотличимы от частиц, присутствующих в А и В, и никакие из свойств однофазной системы или двух отдельных фаз не подвергаются измеримым изменениям. Поэтому величина \mathcal{R} будет оставаться неизвестной.

Если бесконечно малое количество обменивающегося фрагмента заменить соответствующим изотопным фрагментом, в макроскопическом поведении системы ничего не изменится. Допустим, что в некоторый момент молярная доля отличающегося вещества будет равна u для молекул А и z для молекул В. В отсутствие изотопного эффекта количество этого вещества, переносимого от А к В в единицу времени, будет $u\mathcal{R}$, а в обратном направлении — $z\mathcal{R}$. Такое явление рассматривают с точки зрения статистики. Допустим, однако, что имеется изотопный эффект; отношение скоростей реакций между изотопным соединением и основным веществом в направлении А — В обозначим через α , а в обратном направлении — через β . Тогда скорость переноса следовых количеств изотопов будет выражать-

* Понятие основной скорости \mathcal{R} утрачивается, если доли u и z не являются бесконечно малыми. Следует иметь в виду, что применение малых, но конечных следовых количеств изотопов делает следующие соотношения приблизительными, даже при отсутствии экспериментальных неточностей.

ся через $y\alpha\mathcal{R}$ и $z\beta\mathcal{R}$ соответственно. Когда эти скорости становятся равными, устанавливается равновесие изотопного обмена:

$$y_{\infty} \alpha \mathcal{R} = z_{\infty} \beta \mathcal{R}$$

или

$$\frac{z_{\infty}}{y_{\infty}} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (4.25)$$

Отношение α/β и является константой равновесия изотопного обмена.

До установления равновесного распределения скорость переноса от А к В выражается как

$$-\frac{d(ya)}{dt} = y\alpha\mathcal{R} - z\beta\mathcal{R} \quad (4.26)$$

и в отсутствие обмена

$$ya + zb = y_0a + z_0b = y_{\infty}a + z_{\infty}b \quad (4.27)$$

где подстрочным нулем обозначено относительное содержание при нулевом времени. Здесь удобно ввести новую переменную Φ , которая определяется как

$$\Phi = \frac{y - y_0}{y_{\infty} - y_0} = \frac{z - z_0}{z_{\infty} - z_0} \quad (4.28)$$

[То, что два отношения в (4.28) равны, следует из выражения (4.27).] При изменении y от y_0 до y_{∞} величина Φ меняется от 0 до 1 и потому может быть названа «относительным обменом». Если (4.25), (4.27) и (4.28) подставить в дифференциальное уравнение (4.26) и полученный простой результат проинтегрировать

$$\int_0^{\Phi} \frac{d\Phi}{1-\Phi} = \frac{\beta a + \alpha b}{ab} \mathcal{R} \int_0^t dt$$

получим

$$-\ln(1-\Phi) = \frac{\beta a + \alpha b}{ab} \mathcal{R} t = \left(\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} \right) \mathcal{R} t \quad (4.29)$$

Это типичный случай кинетики первого порядка, эффективная константа скорости при приближении к равновесию является суммой констант скоростей двух противоположных реакций. Задача нахождения $[(\alpha/a) + (\beta/b)]\mathcal{R}$ по величинам y или z при различных промежутках времени такая же, как и в обычной кинетике первого порядка; она описана в учебниках по химической кинетике. Поскольку a и b известны, две величины $\alpha\mathcal{R}$ и $\beta\mathcal{R}$ можно

рассматривать как две неизвестные скорости, которые нужно найти. Для этого понадобится еще одно уравнение, которым может служить условие равновесия, соответствующее (4.25). Другой способ нахождения отдельно одной из скоростей, скажем $\alpha\mathcal{R}$, состоит в том, чтобы поставить эксперимент, в котором $a \ll b$, тогда $[(\alpha/a) + (\beta/b)]\mathcal{R} \approx \alpha\mathcal{R}/a$. Аналогично при $b \ll a$ эта величина будет равна $\beta\mathcal{R}/b$; однако следует отметить, что здесь \mathcal{R} не то же, что в $\beta\mathcal{R}/a$, поскольку a и b должны изменяться. При любых условиях величины $\alpha\mathcal{R}$ и $\beta\mathcal{R}$ — максимальная информация, которую можно получить при использовании одного изотопа в следовых количествах. Разделение этих двух произведений на сомножители невозможно.

Аналогичный эксперимент с другим изотопом того же элемента, также находящимся в следовых количествах, может дать величины $\alpha'\mathcal{R}$ и $\beta'\mathcal{R}$. Если все остальные условия в этом эксперименте такие же, как и в предыдущем, то величина \mathcal{R} будет одинаковой в обоих случаях и можно получить отношения α/α' и β/β' , а отсюда и представление о влиянии массы изотопа на скорость обмена.

В сложных системах органических реакций побочные реакции обычно не позволяют настолько увеличивать время реакции, чтобы можно было применить описанные выше точные методы. В этих случаях остается еще возможность получить надежную оценку начальной скорости. Если сначала интересуются направлением реакции от А до В, удобнее начать эксперимент с $z_0 = 0$. Тогда уравнение (4.26) можно записать как

$$-a \left[\frac{dy}{dt} \right]_{t=0} = y_0 \alpha \mathcal{R}$$

или в слегка преобразованном виде:

$$-\left[\frac{d \ln y}{dt} \right]_{t=0} = \frac{\alpha \mathcal{R}}{a} \quad (4.30)$$

Определение $[d \ln y / dt]_{t=0}$ облегчается, если соотношение А и В выбрано таким образом, что $a \ll b$, поскольку при этом подавляется противоположная реакция и увеличивается период времени, в который можно определить начальную скорость. Как правило, это определение требует особого внимания, что составляет недостаток данного метода. Повторяя эксперимент с другим изотопом, также в следовой концентрации, в идентичных условиях, можно получить величину $\alpha'\mathcal{R}$, сравнение которой с $\alpha\mathcal{R}$ даст, как и ранее, отношение α/α' .

Если исследователя интересует также отношение β/β' , следует соответствующим образом определить начальную скорость при $y_0 = 0$ и $a \gg b$. Нужно отметить, что получаемые при этом величины $\beta\mathcal{R}$ и $\beta'\mathcal{R}$ не следует объединять с соответствующими величинами для противоположной реакции с тем, чтобы получить константы обменного равновесия, поскольку различие a и b делает величины \mathcal{R} несоизмеримыми. Для определения константы равновесия по начальным скоростям необходимо, чтобы две

скорости были измерены в идентичных условиях, однако трудно подобрать такие условия, которые были бы одинаково благоприятны для обоих измерений.

4.4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

4.4.1. НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ

Изотопные эффекты дейтерия чаще всего определяют путем прямых измерений скорости реакций отдельно протий- и дейтерийсодержащих соединений или частиц. Требуемая точность зависит от величины изотопного эффекта, а также от того, к чему будут применены полученные результаты. Типичная область значений первичного изотопного эффекта k_H/k_D составляет от 1,5 или 2,0 до 8,0 и более. Если нужно знать только, есть ли существенный эффект, отпадает необходимость в тщательных измерениях скорости. Выводы, основанные на относительных величинах изотопных эффектов, определенных с помощью различных субстратов или в различных условиях реакции, будут требовать более высокого порядка точности.

Наибольшие требования предъявляются к изучению температурной зависимости отношения k_H/k_D , по которой устанавливают надежные значения аррениусовских параметров как доказательства роли туннелирования. Даже если измерения выполняются в интервале температур 30 — 50°C, необходимо при определении индивидуальной константы скорости достигнуть точности не менее 2 — 3% для того, чтобы можно было решить, насколько отличаются друг от друга аррениусовские предэкспоненциальные множители A_H и A_D . Такого порядка точность близка к пределу, достигаемому в обычных методах, использующихся для органических реакций (например, в титровании, спектрофотометрии или газовой хроматографии). Несколько лучшие результаты получаются при проведении реакций протий- и дейтерийсодержащих субстратов в одной и той же бане с постоянной температурой и в одинаковый период времени, так как при этом, по крайней мере частично, аннулируются некоторые ошибки определения. При изучении температурной зависимости предпочтительнее проводить прямые измерения обоих видов соединений при одной и той же температуре, однако, если k_H/k_D достаточно велико, определение скорости в широком интервале температур не всегда можно выполнить в одинаковых для протия и дейтерия интервалах температур. Главной проблемой при изучении температурной зависимости является ухудшение точности, наблюдаемое близ верхнего предела температурного интервала из-за высоких скоростей и близ нижнего предела из-за трудности поддержания строго постоянных условий в течение длительного периода времени.

Точность определения изотопного эффекта в большой мере зависит от чистоты, особенно изотопной чистоты реагентов. Так, если имеют дело с дейтерированным реагентом, то желательно, чтобы он был по возможно-

сти полностью дейтерирован в том положении (или положениях), где будет происходить реакция. Можно ввести поправку на неполное дейтерирование, но при этом обычно страдает точность определения. Если субстрат почти полностью дейтерирован и величина k_H/k_D достаточно большая, наилучшие результаты получаются при проведении реакции в условиях псевдопервого порядка (при большом избытке атакующего реагента). Недейтерированное вещество будет расходоваться на ранних стадиях реакции, так что на графике первого порядка будет достаточно долгая линейная зависимость, наклон которой можно точно определить.

Совершенно другой подход к поправке на неполное дейтерирование был рассмотрен Льюисом и Фандерберком [7] при изучении отрыва протона от 2-нитропропана с помощью стерически затрудненных пиридиновых оснований. Для связывания аниона использовали иод в концентрации 10^{-3} от концентраций основания и нитросоединения и поглощение иода контролировали спектрофотометрически, так что степень превращения никогда не превышала 0,1%. В этих условиях применимо линейное приближение [уравнение (4.24)], и наблюдаемая константа скорости для не полностью дейтерированного вещества описывается выражением

$$k_{\text{набл}} = -k_H N_H + k_D(1 - N_H) \quad (4.31)$$

где N_H — мольная доля водородсодержащего соединения в дейтерированном субстрате. Тогда истинное значение k_D можно найти по формуле

$$k_D = \frac{k_{\text{набл}} - k_H N_H}{1 - N_H} \quad (4.32)$$

Реакции со столь низкой степенью превращения обычно не рекомендуются, поскольку необходимы слишком большие предосторожности для того, чтобы исключить ошибки, возможные из-за небольших количеств примесей.

Точность 2 — 3% может быть достаточна для определения большинства первичных изотопных эффектов дейтерия, однако она неприемлема, если нужно провести сравнение вторичных изотопных эффектов дейтерия, значения которых часто не превышают 10 — 20%. В таких случаях следует обратить особое внимание на то, чтобы поддерживать постоянными условия реакции; кроме того, необходимы точные методы непрерывного контроля за ходом реакции. Измерение электропроводности в высокополярных растворителях обеспечивает точность до $\pm 0,03\%$ [8], а при более простой технике эксперимента $\pm 0,1 - 0,3\%$ [9 — 11].

4.4.2. МЕТОДЫ КОНКУРЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ

С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Изотопные эффекты дейтерия можно также определить методами конкурентных реакций, когда одно из двух или большего числа эквивалентных

положений в молекуле дейтерировано (внутримолекулярная конкуренция) или когда используется смесь дейтерированного и недейтерированного субстратов (межмолекулярная конкуренция). Преимущество методов конкурентных реакций перед прямыми измерениями скорости обсуждалось в начале данной главы. Следует подчеркнуть, что возможность производить точные измерения в широком интервале скоростей реакции является особенно ценным преимуществом в тех случаях, когда нужно изучить температурную зависимость изотопного эффекта.

Для того чтобы определить внутримолекулярный изотопный эффект методом конкурентных реакций, необходимо измерить степень превращения F_1 и изотопные отношения R и R_0 или R_p и R_0 . Если есть уверенность в том, что величина F_1 достаточно низка для того, чтобы можно было применить выражение (4.15), необходимо измерить только $R_p (= R_p^0)$ и R_0 . Внутримолекулярную конкуренцию можно изучать путем измерения R_p , но можно и так построить эксперимент, чтобы проводить не изотопный, а химический анализ продуктов (см. конец раздела).

В случае стабильных изотопов широко принятым методом определения изотопных отношений является масс-спектрометрия. При измерении содержания дейтерия обычно достаточной является точность в несколько процентов. Такая точность легко достигается при последовательной развертке основных пиков, соответствующих двум видам изотопных молекул, однако желательно более медленное сканирование, чем обычно применяемое при получении полного масс-спектра органического соединения; кроме того, следует использовать хороший потенциометрический самописец, поскольку гальванометрические самописцы не дают достаточной точности для измерения высоты пиков.

При масс-спектрометрических измерениях дейтерированных органических соединений главная проблема заключается в том, что основной пик часто сопровождается пиками фрагментов. Поскольку нет уверенности в том, что фрагментация будет происходить без изотопного эффекта, особенно если фрагменты соответствуют потере одного или нескольких атомов водорода (или дейтерия), нельзя получить истинное изотопное отношение по высоте пиков. Во многих случаях эту трудность можно преодолеть, понижая ионизирующее напряжение и тем самым уменьшая тенденцию к фрагментации. Если удастся понизить ионизирующее напряжение до такой степени, что единственными пиками для легкого изотопного соединения будут основной пик и сопутствующие ему небольшие пики, отвечающие природному содержанию стабильных изотопов, тогда отношение интенсивностей основных пиков двух видов изотопных соединений будет очень близко к истинному изотопному отношению после поправки на природное содержание стабильных изотопов.

Иногда и при низком ионизирующем напряжении фрагментация все еще имеет место, и спектр содержит много сигналов. Например, спирты часто дают малоинтенсивные или даже незначительные основные пики (P) и очень интенсивные пики с массовым числом, соответствующим $P - H_2O$

[12]. В таких случаях возможным выходом может быть получение производных этих изотопных соединений, фрагментация которых затруднена, например триметилсилилпроизводных спиртов. Однако иногда подобное удовлетворительное решение найти не удастся.

Измерение изотопных отношений с участием более тяжелых элементов ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и т.д.) требует более высокой точности, так как определяемые изотопные эффекты малы. Поэтому рекомендуется превратить соединение, содержащее изотопный атом, в какое-нибудь очень простое соединение, фрагментация которого под электронным ударом незначительна или вообще отсутствует; например, соединения, меченные по углероду или кислороду, превращают в CO_2 , меченные по азоту — в N_2 , по сере — в SO_2 или SF_6 . При этом необходимо позаботиться о том, чтобы в ходе превращения не происходило разделения изотопов: контрольные опыты должны показать, что либо превращение действительно количественное, либо оно происходит без изотопного эффекта.

Использовать подобные простые соединения не всегда возможно или удобно, но можно ввести в масс-спектрометр и более сложные соединения при условии, что их фрагментация не слишком интенсивна. Так, отношение $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ определяют обычно по метилхлориду [13], поскольку более простые соединения хлора вызывают коррозию при многократном введении в прибор. В случае изотопов серы аналогичные результаты получают как с SO_2 , так и с диметилсульфидом [14], несмотря на значительную фрагментацию последнего.

Как отмечалось выше, масс-спектрометрические измерения должны выполняться с высокой точностью, как правило, не хуже, чем 0,1%. Для достижения такой точности обычно используют масс-спектрометр с двумя коллекторами, одним из которых служит цилиндр Фарадея для сбора ионов, соответствующих более тяжелому изотопу, а другим является пластина с узкой щелью, помещаемая над цилиндром Фарадея, так чтобы собрать все остальные ионы, находящиеся поблизости. Очевидно, что такой тип двойного коллектора ненадежен в случае соединений, образующих фрагменты, близкие по массе основному пику. Менее распространенным типом двойного коллектора является коллектор, состоящий из двух цилиндров Фарадея, расположенных таким образом, что каждый из них собирает ионы только одного изотопного вида.

Использованию изотопных эффектов тяжелых атомов для изучения механизмов реакции мешает в основном то, что нужные приборы не всегда доступны или сконструированы для рутинных целей. Приборы, изготовленные по специальным заказам, или переделанные модели с двойными коллекторами требуют квалифицированных операторов и внимательного обращения для того, чтобы получились хорошие результаты. Использование одного и того же прибора для получения масс-спектров органических соединений и для измерения изотопного отношения обычно не дает удовлетворительных результатов. Для получения наилучших результатов желательно ограничить использование прибора для получения спектров отдель-

ных соединений, по крайней мере на тот период времени, когда проводятся измерения изотопных отношений.

Масс-спектрометры с двойным коллектором применяют, когда необходима наивысшая точность в измерениях изотопных отношений (при благоприятных условиях можно достичь точности 0,01%), однако в большинстве случаев при изучении изотопных эффектов в химических реакциях степень точности не является решающей. Чаще всего лимитирующим фактором является не измерение изотопного отношения, а воспроизводимость при приготовлении образцов. При последовательной развертке пиков двух изотопных соединений можно без особых трудностей достигнуть точности 0,1%, несмотря на то что воспроизводимость одной развертки может быть не лучше 1%, поскольку средняя ошибка задается ошибкой одного измерения, деленной на \sqrt{n} , где n — число измерений. Например, изотопный эффект серы был определен с хорошей точностью при помощи ручной последовательной развертки на обычном масс-спектрометре [14].

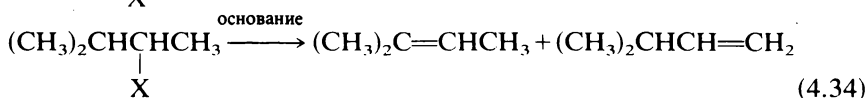
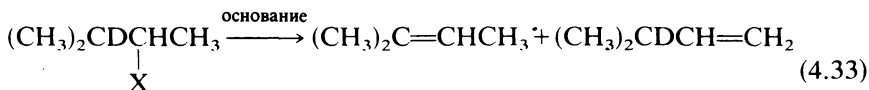
Метод ручного сканирования довольно утомителен, и его можно избежать, используя управляемый ЭВМ масс-спектрометр для сбора, анализа и усреднения данных. Ко времени написания настоящей книги в этой области было сделано довольно мало, однако недавнее сообщение об определении изотопного эффекта серы с помощью управляемого ЭВМ масс-спектрометра [15] внушает надежду на практическое использование этого метода. Точность этого определения была несколько ниже, чем точность, достигаемая на масс-спектрометре с двойным коллектором, но необходимо учесть, что измеряемое вещество представляло собой сложное органическое соединение — α -метилаллилфенилсульфид. В принципе достаточно усложненные системы могут дать результаты, сравнимые с результатами, получаемыми при использовании масс-спектрометра с двойным коллектором.

Для точности измерения изотопного отношения весьма важно найти такой метод последовательного введения двух сравниваемых образцов, при котором сохранялись бы по возможности идентичные условия. В идентичных условиях сводится к минимуму ошибка за счет дрейфа нуля прибора и неодинакового давления паров образцов. В частности, измеряемое масс-спектрометрически изотопное отношение может отличаться от истинного из-за влияния массы на скорость диффузии разных изотопных молекул. Лучшим способом преодоления этой трудности является так называемая вязкая система ввода, однако в ней нет необходимости, если давление паров и время сканирования сравнимы для двух образцов. Поскольку интерес представляют не абсолютные, а относительные изотопные отношения, одинаковое влияние диффузии на оба отношения не имеет значения.

Описанные выше масс-спектрометрические методы определения изотопных эффектов применимы почти во всех случаях, в том числе и для стабильных изотопов, более тяжелых, чем изотопы водорода. Если изотопно меченный атом невозможно выделить в форме, удобной для измерения в масс-спектрометре, необходимы другие подходы. Одним из них является

прямое измерение скоростей отдельно для соединения с легким изотопом и для соединения с тяжелым изотопом, содержание которого достаточно высоко. Хотя при этом трудно достичь высокой степени точности, этот метод был успешно использован для определения изотопных эффектов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (разд. 9.3) [16]. Другой подход заключается в использовании субстрата, содержащего дважды меченное и немеченое изотопные соединения, причем соединение со второй меткой можно выделить в форме, удобной для масс-спектрометрического измерения изотопного отношения. Применение этого метода для определения изотопных эффектов кислорода описано в разд. 9.3. Иногда изотопные отношения можно определить с хорошей степенью точности и другими методами, отличными от масс-спектрометрии; например, изотопный эффект бора определяется по различию поперечного сечения изотопов ^{10}B и ^{11}B при бомбардировке нейтронами [17].

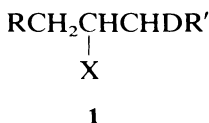
Дейтерированные реагенты могут давать два или несколько продуктов, из которых только один может проявлять изотопный эффект, тогда эффект можно вычислить по относительному содержанию продуктов. Простым примером служит следующая реакция E2:



Если предположить, что на скорость образования алкенов-1 не влияет присутствие дейтерия в положении 3, то

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{(\% \text{ алкена-2} / \% \text{ алкена-1})_{\text{H}}}{(\% \text{ алкена-2} / \% \text{ алкена-1})_{\text{D}}}$$

а процентное содержание продуктов легко определить методом газовой хроматографии. Образование других продуктов (таких, как продукты замещения) не влияет на результаты, если те продукты, процентное содержание которых используется в расчетах, образуются по одному и тому же механизму и являются устойчивыми в условиях реакции. Остроумным применением этого метода явилось изучение отщепления от стереоспецифически меченных реагентов, подобных соединению 1: наличие или отсутствие изотопного эффекта при образовании данного продукта отщепления указывает соответственно на потерю водорода или дейтерия и дает представление о стереохимии процесса отщепления [18, 19].



Допущение, сделанное в нашем примере [уравнения (4.33) и (4.34)], о том, что дейтерированные и недейтерированные алкены-1 образуются с одинаковой скоростью, может оказаться не совсем корректным. Изотопные эффекты, полученные методом прямого измерения и методом внутримолекулярной конкуренции для реакций циклогексильных производных, протекающих по механизму $E2$, существенно отличаются друг от друга, что указывает на наличие вторичного изотопного эффекта дейтерия (от 11 до 22%) в положении, отличном от того, в котором происходит отщепление [20]. Невозможно сказать, насколько велики обычно такие эффекты и внесут ли они дополнительные трудности, однако необходимо иметь в виду, что данный метод позволяет определить внутримолекулярный изотопный эффект, который, как правило, складывается из первичного и вторичного эффектов.

4.4.3. МЕТОДЫ КОНКУРЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

При изучении механизмов реакций с помощью радиоактивных изотопов используют главным образом тритий и ^{14}C . Оба они являются источниками мягкого β -излучения, поглощаемого стеклянными емкостями, в которых хранят реактивы или проводят реакции. Поэтому эти изотопы совершенно безопасны в работе, так как значительные дозы радиации экспериментатор может получить только при попадании вещества на кожу, при вдыхании паров или проглатывании радиоактивного вещества. Необходимы обычные меры предосторожности, предотвращающие попадание вещества на рабочие поверхности и обеспечивающие безопасную ликвидацию отходов, т.е. те меры, которые должен принимать квалифицированный экспериментатор при работе с любыми токсичными химическими веществами.

Однако низкая мощность проникающей радиации накладывает определенные ограничения на методы измерения. В прошлом широко использовалось прямое введение газообразных образцов в счетчик Гейгера — Мюллера или в ионизационную камеру, но при этом требуется перевести исследуемое вещество в газообразное состояние, что зачастую нелегко осуществить, особенно в случае трития. В настоящее время почти при всех обстоятельствах лучшим методом является измерение активности с помощью жидкого сцинтиллятора. Имеется множество монографий, посвященных этому методу, особенно полезно краткое изложение метода в книге [21].

Метод сцинтилляции у многих химиков приобрел незаслуженную репутацию неточного и ненадежного. Частично это объясняется недостатками использовавшихся раньше приборов. Другая причина заключается в том, что метод сцинтилляции широко применяется в биологических и медицинских исследованиях, где измеряемые образцы часто представляют собой сложные и неомогенные вещества. Современные сцинтилляционные счет-

чики действительно очень точны, надежны и просты в обращении. Поскольку главное применение они находят в диагностических и других медицинских исследованиях, они сконструированы таким образом, чтобы с ними мог работать техник без особой подготовки, причем можно автоматически измерять серию образцов в заданных условиях.

Воспроизводимость измерений для данного образца зависит просто от числа измерений. Для любого набора случайных событий, таких, как радиоактивный распад, точность, с которой можно определить число событий в единицу времени, задается корнем квадратным из общего числа сочитанных событий. Так, если измерено 10^4 импульсов, ошибка составляет 10^2 , или 1%; если измерено 10^6 импульсов, ошибка составляет 10^3 , или 0,1% (стандартное отклонение). В экспериментах одного из авторов книги была достигнута практически статистическая точность на современном приборе, не дающем заметного вклада в ошибку за счет фоновых шумов.

Дополнительным потенциальным источником ошибок служит явление *тушения*. Процесс измерения включает растворение образца в так называемом сцинтилляционном коктейле — растворителе или смеси растворителей, содержащей сцинтиллятор, молекулы которого дают световую вспышку, когда происходит радиоактивный распад. Иногда выделяющаяся при распаде энергия рассеивается безызлучательным путем, а иногда вспышка света поглощается средой прежде, чем успевает достичь фотоумножителя. При благоприятных условиях можно зафиксировать свыше 90% актов распада атома ^{14}C , однако для трития эффективность подсчетов не превышает 60%. В присутствии некоторых типов веществ, таких, как органические галогениды, а также в окрашенных или неомогенных растворах может наблюдаться и значительно более низкая эффективность определений. Для использования метода определения активности с помощью жидкого сцинтиллятора при изучении изотопных эффектов необходимо, чтобы тушение было одинаковым для двух сравниваемых образцов, в противном случае необходимо найти подходящий метод поправки на тушение.

Так, при определении изотопного эффекта углерода можно получить одинаковое тушение, если сравнивать исходный и регенерированный реагенты. В этом случае образцы химически идентичны и только их молярная активность различается на несколько процентов. Измерения при одинаковой концентрации и в одинаковых условиях дадут отношение R/R_0 , в котором эффект тушения полностью или почти полностью сократится.

Если активность отличается более чем на несколько процентов или если сравниваемые образцы химически различны, необходимо ввести поправку на тушение. Введение такой поправки полезно даже и в предыдущем случае. Здесь мы не будем рассматривать подробно методы введения поправок на тушение, поскольку они хорошо описаны в монографии [21], и ограничимся только некоторыми комментариями.

Когда происходит тушение, отношение наблюдаемого радиоактивного распада к истинному уменьшается и распределение энергии наблюдаемого

импульса сдвигается в область более низких значений. Так, если наблюдают импульсы в каждом из двух каналов, настроенных на разные, но обычно перекрывающиеся области энергии, то отношение числа импульсов в канале с более высокой энергией к числу импульсов в канале с более низкой энергией будет уменьшаться при увеличении тушения. На этом основан наиболее принятый *метод отношения внешних стандартов каналов*. Необходимо иметь стандарт с известной абсолютной активностью, к различным образцам которого добавляют различные количества тушителя. Наиболее современные приборы для измерения активности с помощью жидкого сцинтиллятора снабжены программирующим устройством для построения графика зависимости выхода от отношения стандартов, по такому графику можно затем определить эффективность подсчета для измеряемого вещества.

Стандарты с гасящими добавками должны, конечно, содержать тот же радиоактивный изотоп, что и измеряемое вещество, и должны по возможности иметь близкое химическое строение и состав, близкий к составу сцинтилляционного коктейля. Как правило, имеющиеся продажные стандарты-тушители вполне отвечают этим требованиям, за исключением тех случаев, когда измеряемый образец обладает какими-нибудь необычными свойствами (сильное тушение из-за окраски, неомогенность и др.). Точные и надежные поправки на тушение получаются, если эффективность подсчета близка к обычному верхнему пределу для данного изотопа. В противном случае следует рассмотреть возможность превращения образца в иную химическую форму, для которой подсчет будет более эффективным.

4.4.4. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В МЕТОДАХ КОНКУРЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ

Прежде всего следует отдавать себе отчет в том, что главные источники ошибок при определении изотопных эффектов совершенно различны в случаях использования радиоактивных или стабильных изотопов. Это следует иметь в виду, в частности решая вопрос о том, как изучать изотопный эффект углерода — с помощью ^{13}C или ^{14}C .

Точность, получаемая при определении изотопного отношения с помощью масс-спектрометра, превосходит точность, которую можно получить с помощью жидкого сцинтиллятора за какое-то приемлемое время подсчета; правда, в последние годы этот разрыв в точности уменьшается. Однако далеко не всегда точность определения изотопного эффекта ограничивается главным образом точностью измерения изотопного отношения. Гораздо чаще ошибки возникают в ходе проведения реакции, при выделении продуктов, а также при переводе образцов в другие формы, более удобные для измерения изотопных отношений.

Главное различие в измерении стабильных и радиоактивных изотопов заключается в том, что первое обычно проводят на образцах с близким к природному распределению изотопов, тогда как второе приходится выпол-

нять на образцах, содержащих радиоактивные изотопы в концентрациях, отличающихся от природного содержания, хотя и на следовом уровне. В качестве примера допустим, что мы нашли изотопный эффект ^{13}C , равный 3,0% ($k_{12}/k_{13} = 1,030$), путем определения R_0 , а затем R_p при степени превращения менее 5%, т.е. когда применимо выражение (4.15). Если принять природное содержание ^{13}C за 1,1%, то $R_0 = 0,011/0,989 = 0,011122$, а R_p должно быть равно 0,010798, чтобы отношение k_{12}/k_{13} составляло 1,030. Если в выделенном нами продукте природное содержание ^{13}C составляло бы 2%, то R_p должно было бы иметь значение $0,98(0,010798) + 0,02(0,011122) = 0,010804$. Вычисление отношения k_{12}/k_{13} с этим новым значением R_p и прежним значением R_0 дает величину 1,029, что незначительно отличается от полученной в первом случае величины 1,030. Теперь предположим, что мы используем в той же реакции изотоп ^{14}C и получаем отношение $k_{12}/k_{14} = 1,060$. Если молярная активность исходного реагента составляет 10^9 импульс \cdot мин $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$, активность продукта должна быть $9,434 \cdot 10^8$ импульс \cdot мин $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$. Если природное содержание изотопа в этом продукте составляло 2%, активность должна быть $0,98(9,434 \cdot 10^8) = 9,245 \cdot 10^8$ импульс \cdot мин $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$. На основании этой величины и активности реагента можно рассчитать отношение $k_{12}/k_{14} = 1,082$. Как видим, тот же процент природного изотопа меняет отношение k_{12}/k_{13} только на 0,1%, тогда как отношение k_{12}/k_{14} меняется на 2,1%!

Хотя предположение об отсутствии примесей в исходном соединении, меченном ^{14}C , несколько искусственно, как правило, вещества, выделенные после неполной реакции, менее чистые, чем исходные реагенты, если не проводят их специальную очистку. При неадекватной очистке отношение k_{12}/k_{14} получается слишком большим, если расчет выполняется по продукту [уравнения (4.12) или (4.15)], и слишком малым, если расчет выполняется по неизрасходованному реагенту [уравнение (4.8)]. Возможно, по этой причине многие литературные данные по изотопному эффекту ^{14}C в реакции декарбоксилирования малоновой кислоты дают величины большие, чем можно ожидать на основании изотопных эффектов ^{13}C (гл. 8).

Другой тип примесей, также способный вызывать затруднения, возникает, когда синтез начинают с высокоактивными веществами, а на последующих стадиях разбавляют активное вещество неактивным. Это может привести к образованию побочного радиоактивного продукта, который будет давать существенный вклад в общую активность образца, но, поскольку его относительное содержание (по массе) мало, его трудно обнаружить и удалить обычными методами очистки.

Поэтому главные предосторожности при работе с радиоактивными образцами, позволяющие избежать побочных ошибок, заключаются в том, чтобы проводить разбавление до приблизительно желаемого уровня активности в начале синтеза, а также в том, чтобы тщательно очищать все образцы, активность которых входит в расчет изотопного эффекта. Последнее подразумевает повторную очистку до тех пор, пока удельные активно-

сти не станут одинаковыми в пределах ошибки эксперимента после двух последовательных очисток.

Преимуществом измерений радиоактивности является то, что их можно проводить непосредственно для регенерированного реагента или продукта, а также для простого производного, получаемого методом, который позволяет свести к минимуму возможность разделения изотопов. Измерение стабильных изотопов предпочтительнее проводить на простых молекулах, а регенерированный реагент или продукт нужно разрушить, чтобы выделить нужный атом в подходящей форме. Последнее особенно затруднительно при работе с изотопом ^{13}C . Очень трудно, а иногда даже невозможно, например, выделить без изменения изотопного состава углеродный атом, входящий в бензольное ядро.

Преимуществом использования изотопа ^{14}C является легкость измерения и возможность избежать процесса разрушения вещества; в то же время недостаток этого метода заключается в необходимости синтезировать специально меченные соединения, а также в чувствительности результатов к наличию примесей. При использовании изотопа ^{13}C в природной концентрации нет необходимости в синтезе меченых соединений, а примеси не оказывают особого влияния, если их количество невелико или если образец помещают для измерения в масс-спектрометр; однако процесс разрушения вещества может быть затруднительным и происходить с разделением изотопов; кроме того, сами по себе измерения требуют более дорогого оборудования и более высокой квалификации экспериментатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bigeleisen J., Wolfsberg M., p. 15 in: Prigogine I., Ed., *Advances in Chemical Physics*, Vol. 1, Interscience, New York, 1958.
2. Frost J. A., Pearson R. G., *Kinetics and Mechanisms: A Study of Homogeneous Chemical Reactions*, 2nd ed., Wiley, New York, 1961, p. 192.
3. Bunton C. A., Graig D. P., Halevi E. A., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 196 (1955).
4. Harris G. M., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 716 (1951).
5. Melander L., *Ark. Kemi*, **7**, 287 (1954).
6. Olsson S., *Ark. Kemi*, **32**, 89 (1970).
7. Lewis E. S., Funderburk L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2322 (1967).
8. Murr B. L., Shiner V. J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4672 (1962).
9. Robertson R. E., *Can. J. Chem.*, **33**, 1536 (1955).
10. Robertson R. E., p. 213 in: Robertson R. E., Cohen S. G., Streitwieser A., Jr., Eds., *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 4, Wiley, New York, 1967.
11. Robertson R. E., Sugamori S., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7254 (1969).
12. Beynon J. H., Saunders R. A., Williams A. E., *The Mass Spectra of Organic Molecules*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
13. Taylor J. W., Grimsrud E. P., *Anal. Chem.*, **41**, 805 (1969).
14. Saunders W. H., Jr., Cockerill A. F., Ašperger S., Klasinc L., Stefanović D., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 848 (1966).
15. Kwart H., Stanulonis J., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4009 (1976).
16. Mitton C. G., Schowen R. L., *Tetrahedron Lett.*, 5803 (1968).

17. *Matteson D. S., Waldbillig J. O., Peterson S. W.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3781 (1964).
18. *Panková M., Sicher J., Závada J.*, Chem. Commun., 394 (1967).
19. *Sicher J., Závada J., Krupíčka J.*, Tetrahedron Lett., 1619 (1966).
20. *Cook D., Hutchinson R. E. J., Parker A. J.*, J. Org. Chem., **39**, 3029 (1974).
21. *Neame K. D., Homewood C. A.*, Liquid Scintillation Counting, Wiley-Halsted, New York, 1974.

ГЛАВА 5

Первичные изотопные эффекты водорода

Среди первичных кинетических изотопных эффектов наиболее изучены эффекты водород — дейтерий. Опубликованные в научной литературе данные по этому вопросу настолько обширны, что едва ли возможно дать здесь хотя бы примеры всех типов применения этих эффектов. Поэтому мы ограничимся обсуждением факторов, влияющих на величину изотопного эффекта, и рассмотрением возможных способов использования этих величин для описания механизмов реакций.

В большинстве случаев изотопные эффекты дейтерия определяют прямыми измерениями скорости отдельно для легкого и тяжелого изотопных соединений (разд. 4.4.1). Могут быть использованы и методы конкурирующих реакций, имеющие некоторые преимущества (разд. 4.4.2). Изотопные эффекты трития определяют почти исключительно такими методами (разд. 4.2 и 4.4.3), правда описано несколько случаев прямого измерения скорости по появлению трития в растворителе при атаке основанием меченного тритием субстрата. Почти все изотопные эффекты, которые будут обсуждаться в настоящей главе, были определены по одной из стандартных методик, изложенных в гл. 4, поэтому мы не будем описывать экспериментальные методы, если только отдельные моменты не представляют интерес в связи со специфическими случаями.

5.1. ОБЛАСТЬ ОБЫЧНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

5.1.1. ПРЕДСКАЗАНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

Очень простой расчет кинетических изотопных эффектов, в котором допускается, что разница энергий нулевых колебаний между валентными колебаниями связей углерод — водород и углерод — дейтерий исчезает в переходном состоянии (разд. 2.2.1), предсказывает, что при 25°C ($k_H/k_D)_s = 6,9$, а $(k_H/k_T)_s = 16$ [последнее значение вычислено как $6,9^{1,44}$ по уравнению (2.25)]. Если учесть также ослабление двух деформационных колебаний, то величины изотопных эффектов могут стать значительно больше. Если допустить, что частоты деформационных колебаний приближаются к нулю, то из отношений, соответствующих возбужденному состоянию, получаем множитель 1/2 (см. разд. 2.2.1), и тогда максимальный об-

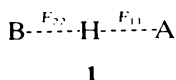
ший вклад деформационных мод составляет

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{с. деф}} = \frac{1}{2} \exp \left[\frac{hc}{2kT} \sum_i^2 (\bar{\nu}_{iH} - \bar{\nu}_{iD}) \right]$$

где $\bar{\nu}_{iH}$ и $\bar{\nu}_{iD}$ — частоты деформационных колебаний реагента. Поскольку частоты деформационных колебаний больше зависят от строения молекулы, чем частоты валентных колебаний, трудно дать какую-либо одну общую величину этого вклада, но достаточно повысить общие значения изотопных эффектов $(k_H/k_D)_s$ до 15 — 20, а $(k_H/k_T)_s$ до 50 — 75.

Модель, допускающая исчезновение частот деформационных колебаний в переходном состоянии, очень маловероятна, но ее можно рассматривать как предел, к которому приближается реальная система. Однако экспериментальные данные показывают, что развязка частот деформационных колебаний не является значительным источником больших изотопных эффектов. При температурах, близких к комнатной, относительно немногие величины k_H/k_D значительно превышают 7 — 8; оказывается, что повышение некоторых изотопных эффектов выше этой области значений обусловлено в основном туннелированием (разд. 5.2).

Наиболее важные факторы в изотопных эффектах существенно меньше, чем максимальные величины, рассмотренные Меландером [1] и Вестхаймером [2] для переходного состояния, в котором водород несимметрично расположен между атомами донора и акцептора. В случае трехцентровой модели (1) максимальный изотопный эффект при условии, что массы А и В близки, можно ожидать при $F_{11} = F_{12}$, а минимальный — при $F_{11} > F_{12}$ или $F_{11} < F_{12}$.



Имеется ряд других факторов, которые могут понижать изотопные эффекты водорода (нелинейное переходное состояние, вклад тяжелого атома в движение по координате реакции), и один фактор — туннелирование, который повышает эффект. Эти факторы будут рассмотрены далее, после обсуждения экспериментальных доказательств предсказаний Меландера — Вестхаймера.

5.1.2. КРИТЕРИЙ БЕЛЛА ДЛЯ СИММЕТРИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Для экспериментальной проверки предсказаний Меландера — Вестхаймера требуется провести серию реакций с переносом водорода, в которых варьируется реакционная способность субстрата и (или) атакующего агента. Кроме того, если трудно выбрать подходящую проверочную реак-

цию, нужно иметь некоторое соотношение, дающее представление о взаимосвязи между реакционной способностью и симметрией переходного состояния.

Применяемое соотношение было интуитивно выведено Беллом и Гудаллом [3] для процессов с переносом протона. Эти авторы предложили строить график зависимости $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ или $\lg(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})$ от ΔpK для реакций основания В с кислотой НА, где ΔpK определяется как

$$\Delta pK = pK(\text{НА}) - pK(\text{НВ}) \quad (5.1)$$

Это предположение строится на той же модели координаты реакции в виде пересекающихся парабол, которая составляет основу большинства общепринятых корреляций между реакционной способностью и структурой переходного состояния. При $pK(\text{НА}) = pK(\text{НВ})$ $\Delta pK = 0$ и $\Delta G^0 = 0$. Тогда параболы, представляющие свободные энергии связей Н—А и Н—В как функцию длины связи, имеют одинаковый минимум и, возможно, очень близкую кривизну. Они пересекаются в точке, расположенной на перпендикуляре, восстановленном из середины отрезка, соединяющего оба минимума (рис. 5.1,а). Если одна парабола выше другой (рис. 5.1,б), они пересекутся в точке, расположенной на перпендикуляре, линия которого находится ближе к минимуму более высокой параболы. Таким образом, можно ожидать, что при $pK(\text{НА}) < pK(\text{НВ})$ переходное состояние будет реагентоподобным, а при $pK(\text{НА}) > pK(\text{НВ})$ — продуктоподобным.

В этой простой модели предполагается, что при изменении относительной высоты парабол их кривизна не меняется. Если значение ΔG_0^+ (ΔG^+ при $\Delta pK = 0$: разд. 2.2.4) в реакции велико, параболы отличаются высокой степенью кривизны и крутизны сторон. Сравнение рис. 5.2,а и б показывает, что в этом случае сдвиг точки пересечения парабол меньше, чем в случае, когда ΔG_0^+ мало и кривизна парабол меньше. Если допустить, что меняется и кривизна, и относительная высота парабол, сделать предсказания становится намного труднее. Физически вполне возможна ситуация, когда парабола поднимается (уменьшение pK) и одновременно кривизна ее уменьшается; при этом сдвиг точки пересечения будет меньше, чем в том случае, когда кривизна остается постоянной.

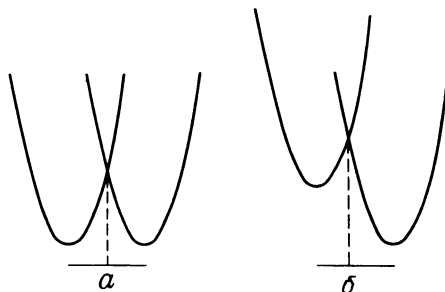


Рис. 5.1. Координата реакции для переноса протона. $\Delta pK = 0$ (а); ΔpK отрицательно (б).

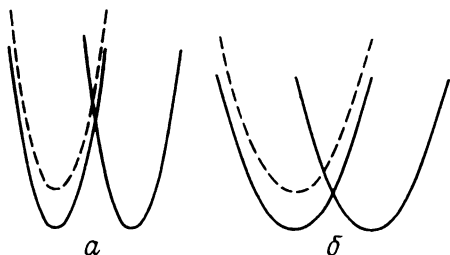


Рис. 5.2. Координата реакции для переноса протона. *а* — крутые потенциальные ямы; *б* — пологие потенциальные ямы.

Тогда можно ожидать, что реальные системы должны качественно следовать отношению Белла, но, как правило, невозможно предсказать кривизну и точную форму зависимости k_H/k_D от ΔpK . Крутизна кривой по обеим сторонам максимума зависит от величин $\Delta G_{0,H}^*$ и $\Delta G_{0,D}^*$ [уравнение (2.28)]: чем они меньше, тем круче наклон. При больших значениях этих величин может наблюдаться уменьшение чувствительности k_H/k_D к структурным изменениям реагентов. По этой причине, а также из-за возможных изменений кривизны парабол постоянство k_H/k_D не обязательно означает постоянство структуры переходного состояния, за исключением случаев очень близких родственных реакций.

Согласно теории Маркуса (разд. 2.2.4), максимум не должен находиться точно при $\Delta pK = 0$ (или $\Delta G_R^0 = 0$), а может находиться при $\Delta G_R^{0'} = 0$, где $\Delta G_R^{0'}$ — стандартная свободная энергия реакции внутри комплекса соударения, образованного движущимися вместе реагентами (или продуктами). Эта величина равна наблюдаемой стандартной свободной энергии реакции ΔG_R^0 только в том случае, если свободная энергия образования комплекса соударения из реагентов (w_r) равна свободной энергии образования комплекса соударения из продуктов (w_p). В противном случае $\Delta G_R^{0'}$ (положение максимума) будет отличаться от $\Delta G_R^{0'}$ на величину $w_r - w_p$.

5.1.3. ОБОСНОВАНИЕ КРИТЕРИЯ БЕЛЛА.

МАКСИМАЛЬНАЯ ВЕЛИЧИНА ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

Еще на ранних стадиях изучения изотопных эффектов было известно, что величина k_H/k_D зависит от природы субстрата и атакующего реагента. Рейтц нашел, что при бромировании нитрометана и нитрометана- D_3 (где медленной стадией является отрыв протона основанием) отношение k_H/k_D имеет большую величину в случае ацетат-иона, чем в случае более слабых оснований, таких, как хлорацетат-ион или вода [4]. Виберг вывел корреляцию между изотопным эффектом и реакционной способностью для совершенно другого класса реакций, где отрыв атома водорода осуществляется с помощью свободных радикалов; чем больше энергия активации в таких реакциях, тем больше величина k_H/k_D [5]. Считалось, что такие изменения связаны со степенью расщепления связи углерод — водород в пе-

реходном состоянии, однако до разработки модели Меландера — Вестхаймера не было общей и последовательной картины.

График зависимости $\log k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ от $\Delta\rho K$, представленный Беллом и Гуллом [3] для отрыва протона основаниями в рядах алифатических нитросоединений, β -дикетонов и β -кетозэфиров, показывал четкий максимум близ $\Delta\rho K = 0$, хотя наблюдался значительный разброс и только несколько точек оказывались на отрицательной стороне $\Delta\rho K$. Увеличенный вариант этого графика, данный в обзоре О'Ферралла [6], приведен на рис. 5.3. Разброс типичен для случаев, когда график строится по данным, взятым из различных источников в широком интервале структурных изменений как донора протонов, так и основания. Несмотря на значительный разброс, очевиден спад по обеим сторонам максимума. Значения $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ при $\Delta\rho K = -10$ и $+10$ находятся практически на середине кривой, восходящей к максимуму и нисходящей от него соответственно.

Некоторые экспериментальные точки соответствуют субстратам, содержащим более одного атома дейтерия, способного к ионизации; в этих случаях можно ожидать искажения картины за счет вторичных изотопных эффектов. Бордуэлл и Бойл [7] предложили вводить поправки, учитывающие вторичные изотопные эффекты, однако заметного понижения разброса не добились. Лучшие корреляции получаются при построении графика для ряда родственных соединений.

Уже ограничение экспериментальных точек алифатическими нитросоединениями заметно снижает разброс; так, график Барнеса и Белла [8] для этилнитроацетата с различными атакующими основаниями представляет собой исключительно гладкую кривую с максимумом, точно соответствующим $\Delta\rho K = 0$ [9].

Из рис. 5.3 очевидно, что величина $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ не определяется только разностью $\Delta\rho K$. Позднее в этой главе будут обсуждаться другие факторы, которые могут увеличивать или уменьшать значение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ по сравнению со значением, предсказанным по модели Меландера — Вестхаймера. Сейчас следует просто подчеркнуть, что наблюдаемый на рис. 5.3 разброс точек зависит в определенной мере и от ошибки эксперимента. Скорость отрыва протона от алифатических нитро- или карбонильных соединений была определена в разных лабораториях различными методами. Некоторые исследователи непосредственно следят за появлением аниона, тогда как другие улавливают анион с помощью иода или брома и следят за уменьшением концентрации галогена. В первом случае необходимо учитывать возможность обратного процесса — репротонизации аниона, особенно в низкополярных растворителях, где продукты могут находиться в непосредственной близости за счет образования ионных пар. Во втором случае следует убедиться в том, что анион необратимо связан улавливающим агентом, а также в том, что наблюдаемая величина (обычно поглощение) линейно зависит от концентрации галогена. Даже при тщательном соблюдении этих условий точность обычно ниже, чем в случае простых необратимых процессов. Кроме того, трудно точно ввести поправки на вторичные изотоп-

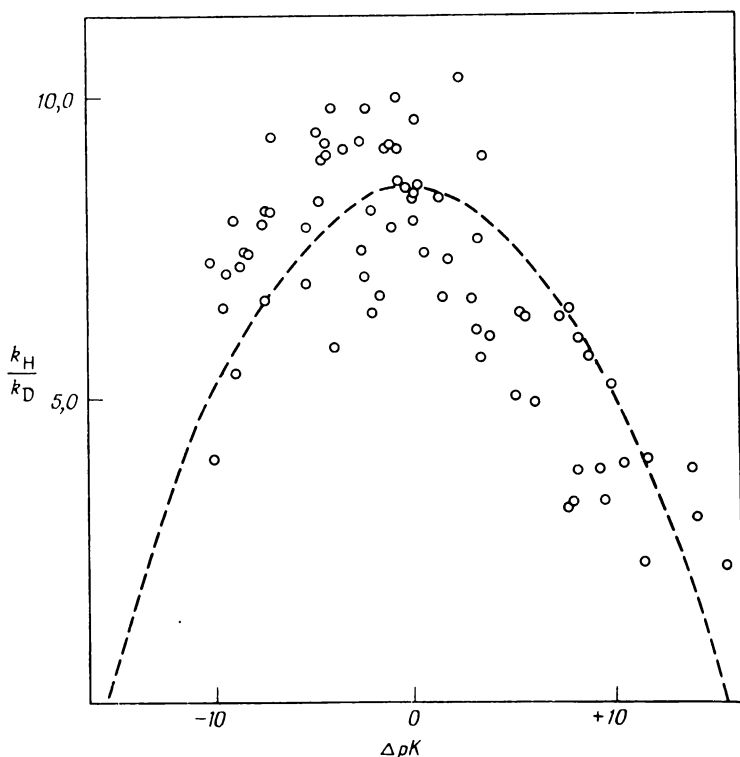


Рис. 5.3. График зависимости k_H/k_D от $\Delta\rho K$ для отрыва протона основаниями от нитроалканов и кетосоединений. [Перепечатано с разрешения: *More O'Ferrall R. A.*, Substrate Isotope Effects, Chap. 8, in: *Caldin E. F., Gold V.*, Eds., Proton-Transfer Reactions, Chapman and Hall, London, 1975.]

ные эффекты. В результате при сравнении данных разных исследователей неточность в определении k_H/k_D может достигать 10% и более.

Эффективное значение ρK основания можно варьировать путем изменения растворителя. Как хорошо известно, замена гидроксильного растворителя диполярным апротонным растворителем вызывает резкое увеличение силы анионного основания, по-видимому, за счет уменьшения количества водородных связей между растворителем и основанием. Имеются многочисленные примеры получения максимального значения k_H/k_D для реакций с переносом протона при постепенном добавлении диметилсульфоксида (ДМСО) к водным гидроксидам.

В таких случаях состав растворителя может быть связан с величиной $\Delta\rho K$ через функцию кислотности H_- [10]. Величина этой функции, выражающей способность раствора основания отрывать протон от нейтральной

кислоты, была определена для различных водных, спиртовых и смешанных растворителей [11]. Функция H_- определяется как

$$H = pK_{HA}^0 - \log \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right)$$

где HA — кислота, используемая для измерения H_- , а pK_{HA}^0 есть pK этой кислоты в стандартной среде, обычно в разбавленном водном растворе. Если допустить, что донор протонов SH при переносе протона к OH^- -иону ведет себя так же, как стандартная кислота, то

$$H = pK_{SH}^0 - \log \left(\frac{[SH]}{[S^-]} \right)$$

В этих условиях

$$\Delta pK = pK_{SH} - pK_{H_2O} = \log \left(\frac{[SH]}{[S^-]} \right) - \log \left(\frac{[H_2O]}{[OH^-]} \right)$$

Комбинируя эти выражения, получаем

$$\Delta pK = pK_{SH}^0 - H - \log \left(\frac{[H_2O]}{[OH^-]} \right) \quad (5.2)$$

Если известно pK_{SH}^0 , можно вычислить ΔpK непосредственно из графика зависимости k_H/k_D . Даже в тех случаях, когда величина pK_{SH}^0 неизвестна или не может быть измерена (из-за неустойчивости S^-), можно получить относительную величину ΔpK . Недостаток состоит в том, что нельзя охватить широкую область значений ΔpK . Величина H_- (а отсюда и ΔpK) изменяется только на 10 единиц при изменении раствора OH^- -иона от 100%-ной воды до смеси 95% ДМСО — 5% воды.

Среди примеров максимальных значений изотопных эффектов можно назвать величины k_H/k_D для ионизации ментона [10] и величины k_H/k_T для ионизации 2-фенилпропиофенона [12]. Значения ΔpK составляли 6 и 5 соответственно, и в каждом случае уменьшение изотопного эффекта при удалении от максимума было довольно постепенным (не более 15 — 20%). Однако сам факт существования максимума не вызывал сомнений, так же как и то, что его положение не отклонялось более чем на одну единицу от значения $\Delta pK = 0$. Известны также и другие примеры изменения изотопного эффекта в зависимости от состава смесей диполярного апротонного и гидроксильного растворителей, однако без определенных максимальных значений [13 — 15].

Реакции 2-фенилэтил-2,2- D_2 -диметилсульфониевого и 2-фенилэтил-2,2- D_2 -триметиламмониевого ионов с OH^- -ионом в смесях вода — ДМСО показывают определенный максимум k_H/k_D (рис. 5.4) [16, 17]. Здесь невозможно установить значение ΔpK , поскольку реакция представляет собой согласованный процесс, а из-за неустойчивости аниона S^- невозможно опреде-

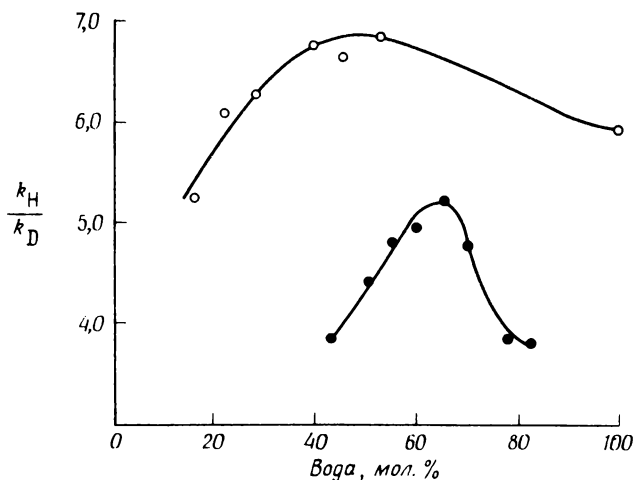


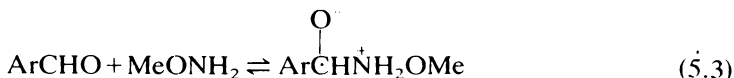
Рис. 5.4. Величины k_H/k_D для реакций 2-фенилэтилдиметилсульфониевого иона при 30°C (светлые кружки) и 2-фенилэтилтриметиламмониевого иона при 60°C (темные кружки) с OH^- -ионом в смесях вода — диметилсульфоксид (ДМСО). [Перепечатано с разрешения: Banger J., Jaffe A., Lin A. C., Saunders W. H., Jr., Faraday Symp. Chem. Soc., No. 10, 113 (1975).]

лить pK_{SH}^0 . Однако если допустить, что при максимальном значении k_H/k_D разность $\Delta pK = 0$, то с помощью выражения (5.2) можно вычислить кажущуюся величину pK_{SH}^0 . Мак-Леннан и Уонг [18] провели такой расчет для реакции 2-фенилэтилдиметилсульфониевого иона с OH^- -ионом в смеси вода — ДМСО и сравнили результат с величиной pK_{SH}^0 , определенной на основании pK толуола и эффекта заместителя, $\text{CH}_2\text{SMe}_2^+$ -группы. Определенная таким образом величина pK_{SH}^0 оказалась примерно на 20 единиц pK больше, чем величина, вычисленная из функции H_- ; это указывает на то, что согласованное расщепление связей углерод — сера и углерод — водород делает отрыв β -протона намного легче, чем это можно предсказать только на основании индуктивного эффекта $\text{CH}_2\text{SMe}_2^+$ -группы.

Все рассмотренные до сих пор примеры максимальных значений изотопных эффектов относились к медленному переносу протона от СН-кислот, когда отрыв протона сопровождается реорганизацией тяжелых атомов, а иногда, как в реакциях, происходящих по механизму $E2$, и согласованным расщеплением других связей. Хотя качественно такие результаты объяснимы с помощью трехцентровой модели, следует соблюдать осторожность при применении простых моделей к сложным системам. Действительно, как мы увидим далее, для учета некоторых особенностей изотопных эффектов при переносе протона от СН-кислот требуются более сложные модели (разд. 5.3). Тем временем рассмотрим доказательства того,

что изотопные эффекты при переносе протона в более простых системах и системах, включающих СН-кислоты, аналогичны.

Обычно перенос протона между простыми ОН- и NH-кислотами и основаниями происходит настолько быстро, что для его изучения требуются специальные методы и устройства [19]. Исключение составляют случаи, когда перенос протона — эндотермический процесс и его скорость близка к контролируемой диффузией. Когда подобный перенос протона представляет собой стадию реакции, катализируемую кислотой или основанием, он обычно сравним по скорости с другими стадиями. Известно, однако, несколько случаев, когда перенос протона является, по крайней мере частично, стадией, определяющей скорость реакции. Вот пример такой реакции:

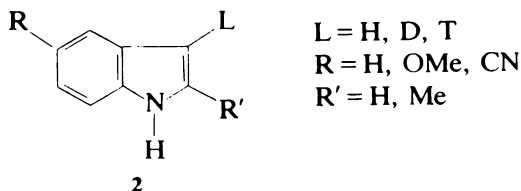


в которой (5.4) — медленная стадия [20]. Недавно были определены изотопные эффекты дейтерия в условиях катализа различными кислотами [21]. Было найдено, что максимальное значение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ равно 3 при $\text{p}K_{\text{a}}$ катализатора, равном 8 — 9, но при более высоких и более низких значениях $\text{p}K_{\text{a}}$ катализатора величина изотопного эффекта быстро уменьшается. Для сопряженной субстрату кислоты в (5.4) найдено $\text{p}K_{\text{a}}$ около 9 [20]. Аналогичный острый максимум $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ был обнаружен для катализируемой кислотой реакции метоксиамина с фенилацетатом [22].

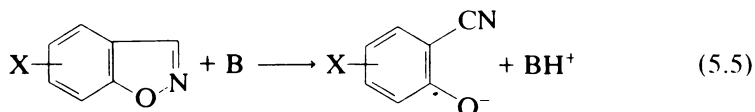
Особый интерес в этих исследованиях представляет острота максимума на графике зависимости $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ от $\text{p}K_{\text{a}}$. В каждом случае величина $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ падает до половины своего максимального значения в интервале примерно двух единиц $\text{p}K$ в противоположность постепенному уменьшению эффекта в случае СН-кислот. Эти результаты служат основанием для простой модели пересекающихся парабол (разд. 5.1.2, рис. 5.2). Согласно этой модели, реакции с низким барьером собственной свободной энергии, такие, как перенос протона между атомами кислорода или азота, должны обнаруживать большее изменение в положении переходного состояния вдоль координаты реакции при данном изменении $\text{p}K_{\text{a}}$ донора или акцептора протонов, чем реакции с высоким барьером собственной свободной энергии, такие, как перенос протона между атомами углерода. Количественное выражение этого соотношения дает теория Маркуса (разд. 2.2.4). Из выражения (2.28) легко видеть, что реакция с малым внутренним барьером ΔG_0^{\ddagger} будет показывать более резкое изменение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ при изменении свободной энергии реакции внутри комплекса соударения ΔG_R^0 , чем реакции с большим внутренним барьером.

Поскольку острота максимумов на разных графиках зависимости изотопного эффекта от $\Delta \text{p}K$ различна, не удивительно, что известны некото-

рые случаи нечувствительности изотопного эффекта к изменению pK_a . Катализируемый кислотой обмен протона в положении 3 замещенных индолов (2) дает значения k_H/k_D , которые беспорядочно меняются от 4,5 до 6,3



в области значений ΔpK около 12 [23]. Аналогично промотируемое основаниями отщепление протона от замещенных бензизоксазолов [24] показывает беспорядочное изменение k_H/k_D от 4 до 6 при изменении $\log k$ на 8:



Поскольку для этой системы найдено, что постоянная Бренстеда β равна приблизительно 0,7, эта область реакционной способности соответствует значению ΔpK , равному 11.

Сравнение этих результатов с результатами простого переноса протонов между кислородом и азотом подчеркивает, насколько велико может быть изменение чувствительности при изменении структуры основания или субстрата в различных процессах переноса протона. Случаи постоянства величин k_H/k_D заставили некоторых авторов усомниться в важности изменений, наблюдающихся в других системах. Хотя несомненно, что полный анализ изменений k_H/k_D должен быть значительно более сложным, чем анализ, основанный на модели пересекающихся парабол (разд. 5.1.2), представляется разумным предположить, что рассмотренные в этом разделе результаты действительно отражают изменения степени переноса протона в переходном состоянии.

Последний пример, касающийся изотопных эффектов при переносе атома водорода к свободному радикалу, подчеркивает общий характер максимальной величины изотопного эффекта. Прайор и Кнейпп [25] определили величину k_H/k_D для отрыва водорода от тиолов различными радикалами:



График зависимости k_H/k_D от ΔH при 25°C имеет четкий максимум при $\Delta H = +21$ кДж/моль (+5 ккал/моль); величина k_H/k_D изменяется от 1,88 при $\Delta H = -100$ кДж/моль (-24 ккал/моль) до 6,65 в максимуме и снова до 4,34 при $\Delta H = +75$ кДж/моль (+18 ккал/моль). График зависимости изотопного эффекта от ΔH сравним с графиком зависимости от ΔG^0 при

условии, что изменение энтропии почти постоянно в пределах ряда, а это как раз тот случай, когда точки ложатся на гладкую кривую. Разброс в этом случае меньше, чем он обычно бывает в большинстве графиков зависимости k_H/k_D от Δ_rK для переноса протона.

5.1.4. РОЛЬ ДЕФОРМАЦИОННЫХ МОД

Как отмечалось в разд. 2.2.2, 3.4 и 5.1.1, энергия нулевых колебаний двух вырожденных деформационных мод в трехцентровой модели обычно совпадает, по крайней мере приблизительно, с энергией нулевых колебаний деформационных мод атома водорода в многоатомных субстратах, которые используются почти во всех исследованиях изотопного эффекта. Однако, если изотопно меченный донор протонов является двухатомной молекулой, он не имеет деформационных мод, и энергия нулевых колебаний, связанная с линейными деформациями в переходном состоянии, не будет компенсироваться соответствующей энергией в реагенте. Так, скорость гидролиза этилвинилового эфира, катализируемого фтористым водородом, определяется стадией переноса протона к углероду:



и замена HF на DF дает величину k_H/k_D , равную 3,35 при 25°C [26, 27]. Связь H—F очень сильная, и этот изотопный эффект намного меньше, чем эффект, вычисленный при полном отсутствии разницы энергий нулевых колебаний HF и DF в переходном состоянии. Частота валентных колебаний HF в водном растворе составляет 3450 см⁻¹. Либрация (вращение, затрудненное сольватацией) также дает вклад в энергию нулевых колебаний HF в растворе и, как было установлено, соответствует двум вырожденным модам в области 500 — 700 см⁻¹. Если разность энергий нулевых колебаний, связанная как с валентными колебаниями, так и с либрацией, исчезает в переходном состоянии при переносе протона к виниловому эфиру, максимальное значение $(k_H/k_D)_s$ должно составлять 12,5 — 15,0.

Расхождение между этой предсказываемой величиной и наблюдаемой величиной изотопного эффекта лишь в очень небольшой мере может быть связано с несимметричной локализацией протона в переходном состоянии. На основании среднего значения (0,65) постоянной α Бренстеда для гидролиза виниловых эфиров и из уравнения (2.29) следует, что максимальное значение k_H/k_D только на 13% больше наблюдаемого. Если все расхождение между наблюдаемыми и предсказываемыми величинами изотопных эффектов отнести на счет разницы энергий нулевых колебаний, возникающей для двух почти вырожденных линейных деформаций в переходном состоянии, то частоты деформационных колебаний должны составлять около 1400 см⁻¹. Если же тунелирование, которое не учитывалось для предсказываемого изотопного эффекта, вносит какой-либо вклад в наблюдаемую величину, то частоты деформационных колебаний должны быть более высокими.

Учитывая способ их оценки, численные значения этих частот не следует принимать слишком буквально; важно то, что порядок их величины такой же, как и для наблюдаемых частот деформационных колебаний водорода во многих органических молекулах. Если возможно провести экстраполяцию от рассмотренной системы на другие случаи переноса протона между атомами углерода, то приближение модели Меландера — Вестхаймера, согласно которому разность энергий нулевых колебаний, обусловленная линейными деформационными модами в переходном состоянии, примерно компенсируется разностью для деформационных мод реагента, оказывается хорошо обоснованным.

5.2. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

В разд. 2.1.1 и 2.2.3 обсуждалось явление туннелирования и его возможная роль в первичных изотопных эффектах водорода. Здесь будут рассмотрены типы экспериментальных доказательств, получаемых при исследовании изотопных эффектов, которые были использованы для обнаружения туннелирования. К ним относится величина изотопного эффекта, соотношение между изотопными эффектами дейтерия и трития, температурная зависимость изотопного эффекта.

5.2.1. ТУННЕЛИРОВАНИЕ И ВЕЛИЧИНА ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

Поскольку туннельный эффект более значителен для более легких частиц, величина поправочного фактора на туннелирование уменьшается в ряду: $Q_H > Q_D > Q_T$. Это означает, что если эти поправки существенны, то наблюдаемые изотопные эффекты k_H/k_D и k_H/k_T будут больше соответствующих полуклассических значений.

Тогда сразу возникает вопрос: каким же должен быть полуклассический изотопный эффект? В разд. 5.1.1 отмечалось, что величины $(k_H/k_D)_s = 6,9$ и $(k_H/k_T)_s = 16$ являются практически максимальными при 25°C, если разность энергий нулевых колебаний, связанных с валентными колебаниями связи углерод — водород в реагенте, полностью исчезает в переходном состоянии. Допуская, что частоты линейных деформационных колебаний в переходном состоянии приближаются к нулю, можно повысить величину $(k_H/k_D)_s$ приблизительно до 15 — 20, а величину $(k_H/k_T)_s$ — приблизительно до 50 — 75. Хотя экспериментальные данные (разд. 5.1.4) свидетельствуют о том, что ослабление деформационных мод если и происходит, то в очень малой степени, допуская некоторое ослабление частот деформационных колебаний в переходном состоянии, все еще приемлемо считать величину изотопных эффектов несколько большей, чем $k_H/k_D = 6,9$, т.е. рассматривать большинство изотопных эффектов водорода без вклада туннелирования.

Исследование величины изотопного эффекта как критерия наличия туннелирования осложняется еще и тем, что даже при обычных величинах эф-

Таблица 5.1

Высокие значения изотопных эффектов водорода ^а

№ п/п	Реакция	k_H/k_D^b	A_H/A_D	Литература
1.	$\text{PhCDOHCF}_3 + \text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	16	0,25	28
2.	$\text{PhCTOHCF}_3 + \text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	57 ^в	-	31
3.	$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CDOHCF}_3 + \text{Cr}^{\text{VI}}/77\% \text{HOAc}$	12,2	-	29
4.	$3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CDOHCF}_3 + \text{Cr}^{\text{VI}}/77\% \text{HOAc}$	12,9	-	29
5.	$\text{Me}_2\text{CDNO}_2 + 2,4,6\text{-триметилпиридин}/m\text{pem-BuOH-H}_2\text{O}$	24,8	0,15	30
6.	$\text{Me}_2\text{CTNO}_2 + 2,4,6\text{-триметилпиридин}/m\text{pem-BuOH-H}_2\text{O}$	78 ^{в, д}	-	31
7.	$\text{Me}_2\text{CDNO}_2 + 2,4,6\text{-триметилпиридин}/\text{H}_2\text{O}$	19,5	-	3
8.	$\text{Me-4-NO}_2\text{-валерат-4-D} + 2,4,6\text{-триметилпиридин}/m\text{pem-BuOH-H}_2\text{O}$	27 ^е	-	32
9.	$4a, 4b\text{-дигидрофенантрен-D}_{12} + \text{O}_2/2,2,4\text{-триметилпентан}$	95 ^ж	0,6	33
10.	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CD}_2\text{NO}_2 + 2,6\text{-диметилпиридин}/\text{H}_2\text{O}$	12,3	-	34
11.	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CD}_2\text{NO}_2 + \text{хинуклидин}/\text{толуол}$	15,6	0,14	35
12.	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CD}_2\text{NO}_2 + \text{Bu}_3\text{N}/\text{толуол}$	14,0	0,91	35
13.	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CD}_2\text{NO}_2 + \text{HN}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{Bu}/\text{толуол}$	14,0 ^з	-	36
14.	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CD}_2\text{NO}_2 + \text{MeN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2/\text{толуол}$	13,7	0,39	37
15.	$2,4,6\text{-(mpem-Bu)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OT} + \text{Me}\cdot/\text{гептан}$	54 ^{в, и}	13,0 ^г	38

^а $k_H/k_D > 12$ или $k_H/k_T > 36$ при 25°C. ^б Измерено при 25°C, если не оговорено особо. ^в k_H/k_T . ^г A_H/A_T . ^д При 32°C. ^е При 30°C. ^ж При -31°C. ^з При 10°C. ^и При 60°C.

фекта ($k_H/k_D \leq 6,9$) нельзя исключить туннелирование, поскольку величины (k_H/k_D)_с могут оказаться ниже максимальных из-за несимметричной локализации протона в переходном состоянии или из-за других причин, которые обсуждаются в разд. 5.3 и 5.4. Тогда величина (k_H/k_D)_с, умноженная на среднюю величину отношения Q_{IH}/Q_{ID} , может дать наблюдаемое значение k_H/k_D в пределах «нормальных» значений.

Даже поверхностный обзор имеющихся в литературе данных показывает, что многие значения k_H/k_D превышают величину 6,9 при 25°C; подавляющее большинство значений находится в области 7 — 10 и лишь немно-

гие превышают 12. Будем считать, что величины k_H/k_D ниже 12 и величины k_H/k_T ниже 36 могут содержать некоторый вклад тунелирования, и рассмотрим теперь более высокие значения изотопных эффектов, которые трудно объяснить без туннельного эффекта. В табл. 5.1 приведен перечень реакций, для которых k_H/k_D больше 12 или k_H/k_T больше 36; для некоторых реакций даны также значения отношений аррениусовских параметров, которые обсуждаются в разд. 5.2.3. Конечно, приведенные в табл. 5.1 данные не являются исчерпывающими; некоторые данные по реакциям в газовой фазе или в твердом состоянии были намеренно исключены, поскольку многие результаты для таких реакций дают несколько более низкие значения изотопных эффектов, чем произвольно выбранные здесь предельные значения.

Необходимо кратко прокомментировать группу недавно полученных результатов, не вошедших в табл. 5.1. Так, Колдин и Матео [40] нашли, что для реакции 4-нитрофенилнитрометана с тетраметилгуанидином в различных неполярных или низкополярных растворителях величины k_H/k_D лежат в области 30 — 50. Однако Рон и сотр. [36, 37, 39] пришли к выводу, что, поскольку обработка этих данных велась по неполной кинетической схеме, допущенные упрощения привели к заниженным значениям k_D (разд. 10.3). Из-за недостаточной точности было решено не включать эти данные в табл. 5.1, хотя изотопные эффекты в этом случае могут оказаться действительно достаточно высокими.

Большая часть приведенных в табл. 5.1 значений k_H/k_D находится между 12 и 16, что превышает обычные значения, однако не выходит за область значений, которые можно объяснить ослаблением деформационных мод в переходном состоянии. Остается еще около полудюжины результатов, явно превышающих границы предсказываемых полуклассических изотопных эффектов, однако любой из них можно объяснить особенностями эксперимента. Две реакции (номера 9 и 15) являются свободнорадикальными процессами, измерения которых часто оказываются неточными из-за побочных реакций. Реакция 15 обнаруживает также специфическую температурную зависимость (разд. 5.2.3). Остальные четыре случая (номера 5 — 8) представляют собой реакции нитроалканов с 2,4,6-триметилпиридином, скорость которых настолько мала, что измерения в области сколь угодно существенной степени превращения просто неосуществимы. Имеются и другие кинетические проблемы, связанные с малой скоростью и возможной обратимостью этих реакций. Тем не менее для случаев 5 и 7 были найдены высокие значения изотопных эффектов в двух различных лабораториях и двумя различными методами (поглощение иода для реакции 5 и потеря оптической активности для реакции 8). Кроме того, изотопный эффект трития (случай 6) близок к величине, предсказанной на основании изотопного эффекта дейтерия и уравнения (2.25). Хотя отдельные результаты могут подвергаться критике, их достаточная согласованность между собой говорит об их надежности.

Подводя итог, можно сказать, что существуют случаи очень больших

изотопных эффектов, которые трудно объяснить, если не учитывать вклад туннелирования. Сюда относятся случаи нитросоединений и 2,6-дизамещенных пиридинов. Последние обнаруживают более сильные изотопные эффекты, чем сам пиридин, в процессах с переносом протона, хотя эти эффекты и не всегда так велики, как приведенные в табл. 5.1 [41, 42]. Кроме этих случаев очень больших изотопных эффектов в литературе встречается значительное число примеров, когда изотопные эффекты достаточно велики, так что они могут включать туннелирование, хотя это и не является обязательным требованием.

5.2.2. ТУННЕЛИРОВАНИЕ И СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ИЗОТОПНЫМИ ЭФФЕКТАМИ ДЕЙТЕРИЯ И ТРИТИЯ

Тот факт, что поправка на туннелирование уменьшается в ряду $Q_{tH} > Q_{tD} > Q_{tT}$ (табл. 2.1) привел к предположению, что в тех случаях, когда туннелирование значительнее, чем можно предсказать из полуклассических рассмотрений [уравнение (2.25)], взаимозависимость между k_H/k_D и k_H/k_T должна отличаться от соотношения (2.25). Однако надежда на то, что это отличие будет достаточным для того, чтобы служить диагностическим признаком туннелирования, к сожалению, не оправдалась. Главная причина этого следует из анализа, проведенного Льюисом и Робинсоном [31].

Допустим, что уравнение, аналогичное уравнению (2.25), применяют в случае наличия туннелирования. Тогда, если туннельные эффекты связаны соотношением

$$\frac{Q_{tH}}{Q_{tT}} = \left(\frac{Q_{tH}}{Q_{tD}} \right)^t$$

отношение изотопных эффектов, включающих туннелирование, можно записать как

$$\frac{k_H}{k_T} = \left(\frac{k_H}{k_D} \right)^r = \left(\frac{k_H}{k_D} \right)^{1.44} \left(\frac{Q_{tH}}{Q_{tD}} \right)^t$$

где r — некоторый показатель степени, выбранный для согласования с экспериментальными данными. На основании равенства $k_H/k_D = (k_H/k_D)_s (Q_{tH}/Q_{tD})$ и приведенного выше соотношения, получаем

$$r = 1.44 + \frac{(t - 1.44) \ln(Q_{tH}/Q_{tD})}{\ln(k_H/k_D)}$$

Для того чтобы r значительно отличалось от 1,44, должны быть соблюдены два условия. Во-первых, величина t должна существенно отличаться от 1,44; во-вторых, величина $\ln(Q_{tH}/Q_{tD})$ должна быть очень близка величине $\ln(k_H/k_D)$. Это равнозначно тому, что изотопный эффект должен возни-

кать главным образом благодаря туннелированию, что крайне маловероятно.

Если принять это рассмотрение, то отсутствие корреляции между отклонением от соотношения (2.25) и другими видами доказательств туннелирования не кажется удивительным [31, 43]. Например, изотопные эффекты $k_H/k_T = 78$ и $k_H/k_D = 21,4$ для реакции 2,4,6-триметилпиридина с 2-нитропропаном при 32°C связаны между собой показателем степени 1,42, незначительно отличающимся от 1,44, хотя величины этих изотопных эффектов указывают на существенные поправки на туннелирование. Другие примеры изотопных эффектов дейтерия и трития в меньшей степени удовлетворяют уравнению (2.25). Однако модельные расчеты показывают, что величина γ может значительно отличаться от 1,44 даже и в отсутствие туннелирования (разд. 3.5.2). Отклонения можно также ожидать в случае многостадийных реакций, когда перенос протона не является стадией, определяющей общую скорость реакции (разд. 5.6 и 10.5.2).

Из изложенного выше очевидно, что не следует ожидать полезной информации о туннелировании из сравнения величин k_H/k_D и k_H/k_T , измеренных только при одной температуре. Нельзя сказать, что всегда бессмысленно измерять оба эффекта. Большие отклонения от (2.25) могут иногда указывать на ошибки, о которых не подозревает экспериментатор, или на сложности механизма реакции. Например, побочные реакции будут оказывать большее влияние на величину k_T , чем на k_D , и большее влияние на величину k_D , чем на k_H . Более строгим тестом надежности является сравнение температурных зависимостей k_H/k_T и k_H/k_D .

5.2.3. ТУННЕЛИРОВАНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

Ранее отмечалось, что для полуклассического изотопного эффекта отношение аррениусовских предэкспоненциальных множителей A_H/A_D или A_H/A_T может быть близким к единице (разд. 2.1.2, 2.2.1, 2.2.3, 3.5.3 и 3.6). Минимальные абсолютные значения в отсутствие туннелирования составляют 0,5 для A_H/A_D и 0,33 для A_H/A_T ; они основаны на неправдоподобной модели, в которой допускается, что частоты двух линейных деформационных мод в переходном состоянии приближаются к нулю. Модельные расчеты (разд. 3.5.3 и 3.6) показывают, что реальные нижние пределы этих значений лежат ближе к единице и составляют около 0,7 — 0,9 для отношения A_H/A_D и несколько меньшую величину для A_H/A_T . Из модельных расчетов следует, что туннелирование может иметь место даже в тех случаях, когда A_H/A_D и A_H/A_T имеют нормальную величину, но в температурном интервале (около 0 — 100°C), обычно используемом для измерения скорости большинства органических реакций, почти всегда получаются более низкие значения. Таким образом, низкие значения отношений A_H/A_D и A_H/A_T служат наиболее надежными из известных в настоящее время доказательств наличия туннелирования. Обычно, хотя и необязательно, это

сопровождается тем, что кажущаяся разность энергий активации оказывается больше, чем можно ожидать при потере в переходном состоянии разницы энергий нулевых колебаний, связанных с валентными колебаниями связей углерод — водород в реагенте ($E_a^D - E_a^H = 5,0$ кДж/моль, или 1,2 ккал/моль, и $E_a^T - E_a^H = 7,5$ кДж/моль, или 1,8 ккал/моль).

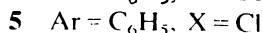
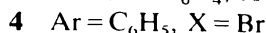
В табл. 5.1 приведены имеющиеся значения A_H/A_D или A_H/A_T для реакций, изотопный эффект которых достаточно велик, для того чтобы предположить наличие туннелирования. За исключением резко отличающегося случая 15, все значения отношений предэкспоненциальных множителей меньше единицы, а большинство из них меньше 0,5. В случае 15 отношение A_H/A_T , равное 13, необыкновенно велико (максимальная величина, которую можно ожидать, да и то при высокой температуре, составляет $3^{1/2}$). По-видимому, в этом случае либо были сделаны ошибки в измерениях, либо измеренный эффект не относится к простому одностадийному процессу. Статистический вес, который можно приписывать надежности других значений A_H/A_D , варьируется. Из всех случаев только 1, 11 и 14 основаны на измерениях в интервале температур, достаточно широком (около 25°C или более), чтобы получить аррениусовские отрезки с приемлемой точностью. Согласованность найденных низких значений, особенно в трех наиболее надежных случаях, дает хорошее основание для вывода о том, что большие изотопные эффекты и низкие значения отношений аррениусовских предэкспоненциальных множителей, вместе взятые, являются диагностическим признаком наличия туннелирования.

Мы не будем пытаться дать какую-либо общую компиляцию литературных данных по этим величинам, кроме представленных в табл. 5.1, поскольку надежность таких данных настолько различна, что трудно получить ясную картину. Как правило, отношения аррениусовских предэкспоненциальных факторов бывают ниже единицы, причем чаще всего величины A_H/A_D лежат в области 0,2 — 0,5.

В тех случаях, когда A_H/A_D значительно больше единицы, результат может быть связан с ошибкой эксперимента из-за слишком узкого температурного интервала или недостаточно точных данных. Лишь немногие наборы аномально высоких значений A_H/A_D или A_H/A_T оказываются свободны от этих недостатков; в частности, к ним относятся данные для промотируемого основаниями отщепления от соединений 3 — 5 [44]. Сообщалось, что в этом случае значения A_H/A_D лежат в области 1,5 — 4,8; по приведенным величинам энтропии активации можно рассчитать для трех изученных реакций значения A_H/A_T , которые оказываются в области 5,5 — 20,4. Одна из цифр для реакции соединения 3 с метилатом в метаноле кажется ошибочной: в таблице приведено значение 1,5 для A_H/A_D , тогда как расчет по энтропии активации дает значение 0,82.



3-5



Все приведенные в этой работе значения отношений предэкспоненциальных множителей больше, чем значения, которые можно было бы объяснить на основании теории переходного состояния, а два отношения A_H/A_T имеют на порядок большую величину.

Наиболее вероятно аномальные значения объясняются тем, что рассматриваемые реакции не являются просто одностадийными реакциями, протекающими по механизму $E2$. По крайней мере в одном случае, а именно в реакции соединения **5** с метилатом в метаноле, очевидно, что эта реакция представляет собой двухстадийный процесс $E1cB$ с внутренним возвратом от карбаниона, связанного водородными связями (разд. 5.6). Кроме того, не исключена возможность, что эти реакции происходят по смешанному механизму, включающему компоненты и $E2$ -, и $E1cB$ -типа. Аномальные значения A_H/A_D и A_H/A_T могут получаться при двух параллельных реакциях с разными изотопными эффектами и разными энергиями активации (разд. 10.2).

Хотя реакции отщепления с неопределенными механизмами, такие, как реакции соединений **3** — **5**, трудно интерпретировать, можно привести много примеров реакций отщепления, которые, несомненно, происходят по согласованному механизму ($E2$) [45]. Преимуществом этих реакций является то, что они совершенно необратимы и поэтому легче изучать их кинетику, чем кинетику реакций, протекающих через образование карбанионов, где нужно либо улавливать карбанион, либо тщательно измерять скорость как прямой, так и обратной реакций. Если выбрать случаи, когда образуется единственный продукт или когда состав продукта можно точно определить, то для реакций $E2$ оказывается возможным точное измерение скоростей и их температурных зависимостей. Единственный недостаток заключается в том, что энергии активации в этих реакциях часто очень высоки, что ограничивает температурный интервал, в котором легко можно провести прямое измерение скорости.

Одним из ранних примеров действительно тщательного измерения температурной зависимости изотопного эффекта при переносе протона является выполненное Шайнером и Смитом исследование реакции соединения **6** с этилатом в этаноле [46].



6



7

В табл. 5.2 приведены аррениусовские параметры для этой реакции, а также недавно полученные результаты для соединения **7** [47, 48]. За исключением, возможно, последнего значения A_H/A_D , приведенные в таблице величины дают четкое подтверждение наличия туннелирования, хотя бы уже потому, что все величины k_H/k_D лежат в пределах, предсказываемых для значений $(k_H/k_D)_s$ по модели Меландера — Вестхаймера.

Таблица 5.2

Аррениусовские параметры для изотопных эффектов дейтерия в некоторых реакциях отщепления

Реакция	k_H/k_D^a	A_H/A_D^b	$E_a^D - E_a^H$, кДж/моль (ккал/моль) ^б
$\text{PhCD}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} + \text{EtO}^-/\text{EtOH}$	6,21 ^в	$0,38 \pm 0,06$	$7,37 \pm 0,38$ (1,76 \pm 0,09)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ +$ $+ \text{OH}^-/30\% \text{ ДМСО-Н}_2\text{О}$	4,63	$0,27 \pm 0,12$	$7,58 \pm 1,21$ (1,81 \pm 0,29)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ +$ $+ \text{OH}^-/40\% \text{ ДМСО-Н}_2\text{О}$	5,42	$0,34 \pm 0,11$	$7,45 \pm 0,92$ (1,78 \pm 0,22)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ +$ $+ \text{OH}^-/50\% \text{ ДМСО-Н}_2\text{О}$	3,89	$0,21 \pm 0,07$	$7,83 \pm 0,84$ (1,87 \pm 0,20)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ + \text{EtO}^-/\text{EtOH}$	2,95	$0,71 \pm 0,21$	$3,81 \pm 0,84$ (0,91 \pm 0,20)

^а При 50°C, если не оговорено особо.

^б Отклонения в стандартных пределах.

^в При 45°C.

Аппроксимация наблюдаемой температурной зависимости к уравнению Белла

Прежде чем обсуждать, каким образом туннелирование и энергия нулевых колебаний влияют на изотопные эффекты, следует найти способ установления величины поправки на туннелирование. Колдин и Матео [40] разработали машинную программу для аппроксимации наблюдаемой температурной зависимости к уравнению Белла для туннельного эффекта. Они исходили из допущения, что температурная зависимость скорости реакции каждой изотопной частицы может быть описана уравнением Аррениуса, модифицированным включением множителя, являющегося поправкой на туннелирование:

$$k_H = Q_{tH} A_H e^{-E^H/RT} \quad (5.8)$$

где Q_{tH} — поправка на туннелирование, вычисленная по уравнениям (2.14) и (2.9), E^H — «истинная» энергия активации (которая больше или равна кажущейся энергии активации E_a^H из обычного уравнения Аррениуса), а A_H —

исправленный предэкспоненциальный множитель, который больше не отражает вклад туннельного эффекта. Поскольку в отсутствие туннелирования $A_H \approx A_D \approx A_T$, температурная зависимость изотопного эффекта должна описываться выражением

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{Q_{iH}}{Q_{iD}} e^{(E^D - E^H)/RT} \quad (5.9)$$

для k_H/k_D и аналогичным выражением для k_H/k_T .

Последующая процедура состоит в том, чтобы сначала определить аррениусовские параметры по экспериментальным данным с помощью программы с линейной регрессией. Затем, при выбранных значениях температуры, рассчитывают изотопные эффекты по аррениусовским параметрам так, чтобы сгладить случайный разброс экспериментальных вариаций. Эти «наблюдаемые» значения затем сравнивают с величинами, вычисленными по уравнению (5.9). Вычисленные величины получают, задавая начальные значения для E^H и E^D , которые обычно принимают несколько большими, чем наблюдаемые аррениусовские энергии активации E_a^H и E_a^D , а также задавая начальное значение полуширины барьера a , обычно около 50 — 100 пм (0,5 — 1,0 Å). После этого частота туннелирования для каждой изотопной частицы рассчитывается по формуле

$$\nu_t = \frac{1}{\pi a} \left(\frac{E}{2m} \right)^{1/2}$$

[уравнение (2.9)] при допущении, что $m_H = 1$, а $m_D = 2$. Последнее допущение как раз и может оказаться слабым местом (см. далее). В более ранних вариантах программы предполагалось равенство $a_H = a_D$, но в последних вариантах предполагается равная кривизна барьеров для легких и тяжелых частиц; это допущение лучше, хотя оно и не совсем строгое. (E^H и E^D включают энергию нулевых колебаний, так что принятое допущение не гарантирует совершенно одинаковой кривизны барьеров *электронной* энергии.) Вычисленные значения k_H/k_D , полученные из (2.14) и (5.9), сравнивали с «наблюдаемыми» значениями. Параметры E^H , E^D , a_H и a_D постоянно варьировали, чтобы получить такое приближение, при котором сумма квадратов отклонений между вычисленными и «наблюдаемыми» значениями сводится к минимуму.

Программа обеспечивает также значения параметров Q_{iH} и Q_{iD} при выбранных значениях температуры. Их можно использовать для расчета отношения Q_{iH}/Q_{iD} , а отсюда и $(k_H/k_D)_s$, поскольку

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{Q_{iH}}{Q_{iD}} \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_s$$

Результаты обработки данных для реакций, приведенных в табл. 5.2, по программе Колдина — Матео представлены в табл. 5.3. Поправки на тун-

Таблица 5.3

Аппроксимация температурной зависимости изотопных эффектов дейтерия для некоторых реакций отщепления к уравнению Белла

Реакция ^a	Q_{iH}/Q_{iD}	$(k_H/k_D)_s$	$E^D - E^H$, кДж/моль (ккал/моль)
$\text{PhCD}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} + \text{EtO}^-/\text{EtOH}$	1,50 ^б	4,14 ^б	3,77 (0,90)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ + \text{OH}^-/30\% \text{ ДМСО}$	2,12	2,18	2,09 (0,50)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ + \text{OH}^-/40\% \text{ ДМСО}$	1,82	2,98	2,93 (0,70)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ + \text{OH}^-/50\% \text{ ДМСО}$	1,93	2,02	1,88 (0,45)
$\text{PhCD}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ + \text{EtO}^-/\text{EtOH}$	1,36	2,18	2,09 (0,50)

^a При 50°C, если не оговорено особо.

^б При 45°C.

нелирование невелики, но они никоим образом не являются незначительными. В некоторых случаях туннельный эффект и полуклассический эффект дают почти равные вклады в наблюдаемый изотопный эффект. Приведенные значения довольно типичны. Используя вариант программы Колдина — Матео, Белл [49] свел в таблицу результаты обработки литературных данных по температурным зависимостям восьми реакций; значения Q_{iH}/Q_{iD} при 25°C оказались в области от 1,7 до 2,8.

В разд. 5.3 будут обсуждаться значения $(k_H/k_D)_s$, приведенные в табл. 5.3. Здесь же отметим только, что максимальное значение k_H/k_D для реакции 2-фенилэтилтриметиламмониевого иона с гидроксил-ионом в 40%-ном ДМСО (сравнительно с 30- и 50%-ным ДМСО) в табл. 5.2 является очевидным следствием максимального значения $(k_H/k_D)_s$. Заметных отклонений в значениях отношения Q_{iH}/Q_{iD} при данном составе растворителей не наблюдается. Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальное значение k_H/k_D связано с эффектом энергии нулевых колебаний, подобным рассмотренному в модели Меландера — Вестхаймера (разд. 2.2.2), а не с изменением поправки на туннелирование. Следует ожидать, что поправка на туннелирование будет меньше при несимметричной

локализации протона в переходном состоянии, однако по крайней мере для рассмотренных систем оказывается, что с увеличением асимметрии поправка на туннелирование уменьшается медленнее, чем эффект энергии нулевых колебаний.

Может возникнуть вопрос, насколько надежные результаты дает аппроксимация экспериментальных результатов к упрощенной теории методом проб и ошибок. Исходные данные содержат только две величины, получаемые из эксперимента, $E_a^D - E_a^H$ и A_H/A_D . Таким образом, единственный в своем роде набор четырех параметров E^H , E^D , a_H и a_D не может быть получен, даже если число параметров снизить до трех, приняв допущение о равной полуширине барьеров для двух изотопных частиц. Возможно, однако, установить значение двух поправок на туннелирование Q_{iH} и Q_{iD} , которые существенно не меняются для всех наборов вышеупомянутых параметров и дают приемлемое согласование.

Если константы скорости k_H и k_D измерены отдельно как функции температуры, их можно разделить на Q_{iH} и Q_{iD} и из согласования с (5.9) получить величины $(k_H)_s$ и $(k_D)_s$. Тогда величину E^H и «истинную» величину A_H можно установить по обычному аррениусовскому графику, используя преобразованный вариант выражения (5.8):

$$(k_H)_s = \frac{k_H}{Q_{iH}} = A_H e^{-E^H/RT}$$

Аналогичная процедура дает величину E^D и «истинную» величину A_D (равную A_H). Значения полуширины барьера a_H и a_D можно вычислить из E^H , E^D и кривизны барьера $2E/a^2$, которая получается путем подгонки к уравнению (5.9).

Допущение о том, что $m_H = 1$, $m_D = 2$, а $m_T = 3$, может подвергаться сомнению, поскольку большинство процессов медленного переноса протона включают движение не только протона, но и более тяжелых атомов. Следовательно, эффективная масса вдоль координаты реакции должна превышать массу водорода. Все параметры, которые можно было определить с помощью экспериментальных данных, уже были установлены, так что наиболее подходящие значения эффективных масс для любой данной системы должны оставаться неопределенными. Это означает, что ни один из параметров E^H , E^D , a_H и a_D не может быть точно задан, исключение составляют произвольно заданные эффективные массы. В эксперименте одного из авторов книги увеличение m_H до 1,5, а m_D до 2,5 изменяло поправку на туннелирование меньше чем на 10%. Таким образом, проблема подбора более подходящих параметров, чем те, которые можно задать в процессе аппроксимации, не влияет на ценность теории Белла для быстрого, хотя бы приблизительного, определения поправки на туннелирование по экспериментальным данным.

При использовании программ, подобных программе Колдина и Матео, возникает проблема качества данных, необходимых для установления надежных значений аррениусовских параметров. Измерения скоростей в ши-

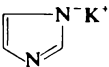
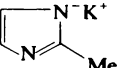
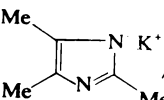
роком интервале температур часто оказываются неточными близ границ интервала из-за экспериментальных трудностей (разд. 4.4.1). Одним из методов расширения удобного интервала температур служит метод остановленной струи [35, 40, 50]. Кроме того, можно использовать методы конкурентных реакций (разд. 4.2, 4.4.2 и 4.4.3), когда обе изотопные частицы находятся в одной реакционной смеси. Можно добиться хорошей точности в широком интервале температур при условии, что смешивание будет быстрым по сравнению с реакцией при наиболее высокой температуре, а при самой низкой температуре реакция будет происходить в заметной степени за приемлемое время.

Данные, приведенные в табл. 5.4, иллюстрируют возможности методов конкурентных реакций для определения изотопных эффектов трития при промотируемом основанием отщеплении от 2,2-дифенилэтил-2-Т-тозилата [48]. Изотопные эффекты были определены при пяти значениях температуры в интервале 40°C. Неточности в аррениусовских параметрах удовлетворительно малы: 3 — 5% для $E_a^T - E_a^H$ и 12 — 22% для A_H/A_T .

Полученные результаты интересны главным образом тем, что поправка на туннелирование относительно нечувствительна к структуре основания. Величины этих поправок близки к приведенным в табл. 5.3, если принять во внимание, что это поправки Q_{iH}/Q_{iT} , а не Q_{iH}/Q_{iD} . Четвертое из приведенных в таблице оснований было выбрано специально, чтобы создать

Таблица 5.4

Аппроксимация температурной зависимости изотопных эффектов трития для некоторых реакций отщепления от 2,2-дифенилэтил-2-Т-тозилата при 50°C к уравнению Белла

Основание/растворитель	k_H/k_T	Q_{iH}/Q_{iT}	$(k_H/k_T)_s$
<i>mpem</i> -BuOK/ <i>mpem</i> -BuOH	26,7	2,0	13,4
 ⁻ K ⁺ / <i>mpem</i> -BuOH	31,2	1,9	16,4
 ⁻ K ⁺ / <i>mpem</i> -BuOH	30,7	2,5	12,3
 ⁻ K ⁺ / <i>mpem</i> -BuOH	29,7	2,1	14,2

стерическую ситуацию, аналогичную случаю с 2,6-дизамещенными пиридинами, когда проявляется большой туннельный эффект (разд. 5.2.1 и табл. 5.1), но величина $Q_{\text{H}}/Q_{\text{T}}$ для этого основания оказалась несколько меньше, чем для менее стерически затрудненного третьего основания. Либо эти реакции менее чувствительны к стерическим эффектам, чем реакции с 2,6-дизамещенными пиридинами, либо заместители в пятичленном кольце экранируют соседние положения менее эффективно, чем заместители в пиридиновом кольце.

5.2.4. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТУННЕЛИРОВАНИЕ

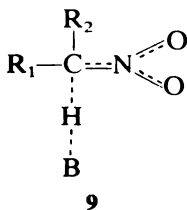
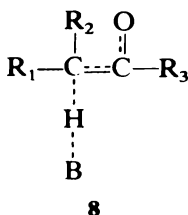
Очень трудно сделать какие-либо определенные выводы о влиянии строения реагента или условий реакции на склонность к туннелированию. Рассмотренные выше результаты показывают, что для процессов с переносом протона характерны умеренные туннельные эффекты, причем они не очень чувствительны к структурным факторам и различию окружения. Иногда наблюдаются большие туннельные эффекты, но они редки для органических реакций, проводимых при нормальных температурах. Такой характер результатов указывает на то, что кривизна поверхности потенциальной энергии для переноса протона в растворах обычно не меняется в большой степени от одной реакции к другой. Фактором, который иногда, хотя и не всегда, оказывается способствующим туннелированию (о чем можно судить по большей, чем обычно, величине поправки на туннелирование), является стерическое затруднение в одном или обоих реагентах [30 — 32]. Стерические препятствия могут вызвать резкий подъем потенциальной энергии при сближении реагентов. В результате высокий и тонкий потенциальный барьер (большое E и малое a) приведет к большой поправке на туннелирование.

Еще один фактор, который может влиять на туннелирование — это степень взаимосвязанности движения протона по координате реакции с движением молекул растворителя [40] или движением более тяжелых атомов донора или акцептора протона. Если единственным следствием такой взаимосвязи движений является увеличение эффективной массы вдоль координаты реакции, можно ожидать уменьшения туннелирования [согласно уравнению (2.9), чем больше m , тем меньше ν]. В то же время такое взаимодействие может увеличивать ограничения для движения водорода и потому увеличивать кривизну барьера, способствуя тем самым туннелированию (разд. 2.1.1, «Туннелирование») [52]. Другая возможность состоит в том, что процессу переноса протона предшествует реорганизация растворителя [51]. В этом случае часть полного кинетического барьера, которая включает реорганизацию растворителя, будет недоступна для туннелирования. Хотя кажется более вероятным, что влияние растворителя должно уменьшать, а не увеличивать туннелирование, в этом нельзя быть уверенным, пока нет более подробного представления о роли молекул растворителя в процессе переноса протона.

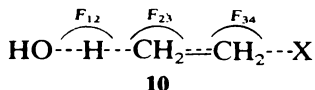
Поскольку значения больших изотопных эффектов, найденные для переноса протонов в неполярных растворителях (разд. 5.2.1), вызывают сомнения, в настоящее время нет бесспорных доказательств роли сольватации в туннелировании. С другой стороны, сама эта идея в целом представляется разумной и подтверждается модельными расчетами [52]. Возможно, что сольватация оказывает выравнивающее действие, из-за которого большие поправки на туннелирование при переносе протона бывают редко.

5.3. ВКЛАД ДВИЖЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ В КООРДИНАТУ РЕАКЦИИ

Ранее уже отмечалось, что вклад движения тяжелых атомов в координату реакции в процессах с переносом водорода будет понижать изотопный эффект водорода (разд. 2.2.5 и 3.6). В большинстве случаев медленного переноса протона между атомами углерода в какой-то степени происходит реорганизация тяжелых атомов. Например, промотируемая основаниями енолизация кетонов сопровождается усилением связи углерод — углерод и ослаблением связи углерод — кислород; аналогичные изменения наблюдаются при ионизации алифатических нитросоединений (8 и 9).



Модельные расчеты, выполненные для бимолекулярной реакции отщепления, представляют характерный пример влияния движения тяжелых атомов по координате реакции на величину k_H/k_D (разд. 3.6). Умеренное увеличение недиагональных элементов F_{23} и F_{34} в матрице силовых постоянных при уменьшении F_{12} (10) повышает вклад тяжелых атомов в движение по координате реакции настолько, чтобы вызвать заметное уменьшение величины k_H/k_D . Этот эффект был предсказан еще в 1969 г. [53], однако лишь недавно были получены подтверждающие его экспериментальные доказательства [47].



При анализе данных по реакции 2-фенилэтилтриметиламмониевого иона с гидроксил-ионом в смесях ДМСО — вода обращает на себя внимание тот факт, что величина $(k_H/k_D)_s$ сохраняет столь низкое значение. Даже в

40%-ном ДМСО, где максимальные значения как величины $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, так и $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_s$ указывают на симметричную локализацию протона в переходном состоянии, величина $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_s$ составляет только около 45% от величины, которую можно ожидать при потере в переходном состоянии разницы энергии нулевых колебаний, связанных с валентными колебаниями связи углерод — водород в реагенте. Поскольку имеются серьезные доводы против несимметричной локализации протона в переходном состоянии и отсутствуют какие-либо доказательства нелинейного переноса протона, единственным приемлемым объяснением низкой величины $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_s$ является вклад движения тяжелых атомов в координату реакции (сжатие связи углерод — углерод и растяжение связи углерод — азот).

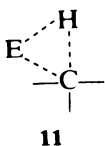
Сравнение этих результатов с данными табл. 5.3 (первый и последний случай) и табл. 5.4 указывает на то, что можно предполагать наличие больших отклонений в значимости этого вклада для общей величины изотопного эффекта водорода. Все реакции, приведенные в табл. 5.4, имеют довольно большие значения $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_s$, приблизительно от 80 до 100% максимальной величины. В настоящее время недостаточно надежных данных, которые позволили бы сделать какие-либо обобщения относительно характера понижения полуклассического изотопного эффекта за счет рассмотренного здесь вида движения тяжелых атомов. Можно полагать, что увеличение эффективной массы вдоль координаты реакции, вызываемое движением тяжелых атомов, будет подавлять туннелирование. Однако будет ли при этом в действительности уменьшаться туннелирование, зависит от того, как взаимодействие между переносом протона и движением тяжелых атомов повлияет на кривизну барьера (разд. 5.2.4). Пока для этого нет экспериментальных доказательств. Приведенные в табл. 5.2 и 5.3 результаты определенно демонстрируют ту важность, какую имеет изучение температурной зависимости для полного понимания значения изотопного эффекта. Отношения $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, измеренные при одной температуре (табл. 5.2), кажутся совершенно обычными по величине, однако это является лишь результатом противоположных и приблизительно равных вкладов туннелирования и движения тяжелых атомов.

5.4. НЕЛИНЕЙНЫЙ ПЕРЕНОС ВОДОРОДА

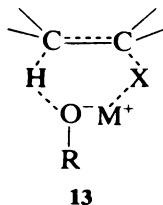
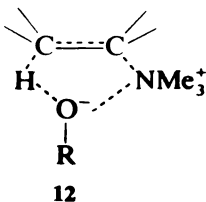
Как общие принципы (разд. 2.2.5), так и модельные расчеты (разд. 3.4) заставляют предположить, что в тех случаях, когда атомы донора и акцептора протона не расположены на одной прямой, изотопный эффект будет понижаться. Обычно считается, что линейное расположение предпочтительнее, так как при этом минимальны отталкивание между несвязанными атомами и стерические препятствия. Однако в некоторых случаях специфические структурные особенности могут привести к тому, что предпочтительным окажется нелинейное расположение.

Первые предположения о нелинейном переходном состоянии были сделаны Хоторном и Льюисом [54] для процессов переноса гидрид-иона, кото-

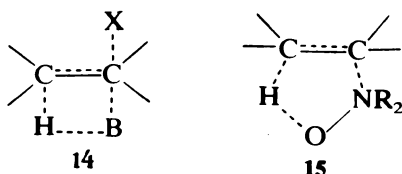
рые часто, хотя и не всегда, проявляют малые первичные изотопные эффекты водорода. Объяснялось это просто тем, что атакующими частицами при переносе гидрид-иона служат электрофилы, которые стремятся реагировать по положению с максимальной электронной плотностью¹. Следовательно, атака на электроны, связывающие углерод и водород, предпочтительнее линейной атаки (11).



Для некоторых типов реакций отщепления был предложен также нелинейный перенос протона. Предполагалось, что предпочтительное в определенных условиях *син*-отщепление четвертичных аммониевых солей (связи углерод — водород и углерод — азот приблизительно *син*-компланарны) является результатом электростатического взаимодействия между положительно заряженной уходящей группой и алколюлятом-основанием, когда последний атакуется атомом водорода в β -положении (12) [55 — 57]. При *син*-отщеплении от четвертичных аммониевых солей обычно наблюдаются низкие изотопные эффекты водорода [58]. Аналогичное переходное состояние (13) было предложено для *син*-отщепления от нейтральных субстратов; в этих случаях основания, представляющие собой ионные пары, действительно промотируют *син*-отщепление [59 — 61].



Другой механизм, включающий нелинейный перенос протона, — это механизм $E2C$ (14), предложенный Паркером и Уинстейном [62, 63] для объяснения необычной эффективности в промотируемом отщеплении с участием некоторых частиц, являющихся слабыми основаниями, но сильными нуклеофилами. Реакции, которым приписывают этот механизм, действительно показывают небольшие изотопные эффекты водорода [64, 65]. Полагают, что переходное состояние в таких реакциях «рыхлое», с большой долей двосвязности и расщеплением связи с уходящей группой, так как наблюдается предпочтительное образование продукта по правилу Зайцева. Таким образом, малые изотопные эффекты здесь также могут объясняться вкладом движения тяжелых атомов по координате реакции.



Хотя нелинейным переносом водорода правдоподобно объясняются низкие изотопные эффекты в реакциях переноса гидрид-иона, син-отщепления и реакций, протекающих по механизму $E2C$, в любом из этих случаев объяснение не зависит от характера реагирующей системы. С другой стороны, внутримолекулярный перенос водорода подчинен определенному геометрическому взаимодействию, если обычные длины связей и валентные углы не слишком искажены. Например, в переходном состоянии при пиролизическом отщеплении от оксидов третичных аминов (15) угол $C\cdots H\cdots O$ должен быть около 108° . Согласно модельным расчетам (разд. 3.4), изотопный эффект в таком случае должен составлять примерно половину величины эффекта линейной системы с углом 120° , а на графике зависимости изотопного эффекта от степени переноса водорода в переходном состоянии должен наблюдаться довольно широкий максимум.

Действительно, эти изотопные эффекты (табл. 5.5) невысоки и меняют-

Таблица 5.5

Изотопные эффекты дейтерия при отщеплении от 2-фенилэтил-2,2- D_2 -диметиламинооксида в смеси диметилсульфоксида с соразтворителем при $59,8^\circ C$

Соразтворитель (%)	k_H/k_D	k_{Me}/k_H^a
Нет	2,9	0,38
H_2O (10)	2,9	0,54
H_2O (20)	2,7	0,77
H_2O (30)	2,8	0,61 ⁶
<i>трет</i> -BuOH (20)	3,0	0,58
<i>трет</i> -BuOH (40)	3,1	0,62
<i>трет</i> -BuOH (60)	2,9	—

^a Отношение скоростей для 2-фенилпропил- и 2-фенил-этилдиметиламинооксидов.

⁶ Найдено экстраполяцией скоростей при различных температурах.

ся несущественно при изменении эффективной основности оксида в различных смесях диметилсульфоксида с водой или *трет*-бутиловым спиртом [66]. С другой стороны, замена атома водорода в β -положении метильной группой (последняя колонка в табл. 5.5) показывает, что изменение растворителя приводит к некоторому изменению степени переноса протона в переходном состоянии, так что низкие и неизменяющиеся эффекты могут быть следствием не только несимметричной локализации протона в переходном состоянии.

5.5. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НАБЛЮДАЕМЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ВОДОРОДА

До сих пор рассматривались различные факторы, которые могут давать вклад в первичные изотопные эффекты водорода. Однако интерпретация экспериментальных результатов требует обратного подхода: какие выводы можно сделать из данных наблюдаемых изотопных эффектов? В настоящем разделе предпринята попытка показать, что первичные изотопные эффекты водорода дают очень полезную информацию о структуре переходного состояния, несмотря на то что однозначно указывать на степень переноса водорода в переходном состоянии они могут только при определенных ограниченных условиях.

Прежде всего следует уяснить, что изучение изотопных эффектов в настоящее время ограничивается случаями, когда перенос водорода происходит на стадии, определяющей скорость реакции. Небольшие изотопные эффекты могут, конечно, проявляться и в тех случаях, когда процесс переноса водорода либо вовсе не определяет скорость реакции, либо определяет ее лишь частично. В разд. 5.6 и 5.7 рассмотрено большое число таких случаев. Иногда в некоторых реакциях со сложным механизмом возможны также необычно большие изотопные эффекты (разд. 10.4).

На основе измерения изотопных эффектов только по определяющему скорости реакции переносу водорода можно сделать следующие выводы. Если эффект довольно большой, скажем k_H/k_D не менее 5 — 6 или k_H/k_T не менее 10 — 13 при комнатной температуре, можно быть уверенным в том, что перенос водорода линейный, а локализация водорода в переходном состоянии симметричная. Если эффект не слишком большой (разд. 5.2.1), нельзя сделать заключение о вкладе туннелирования. Напротив, умеренный туннельный эффект нельзя исключить даже в том случае, когда изотопный эффект не слишком велик.

Если величина изотопного эффекта при определяющем скорости реакции переносе водорода заметно меньше значений, приведенных в предыдущем параграфе, единственный вывод, который можно с уверенностью сделать, это то, что движение тяжелых атомов дает ощутимый вклад в координату реакции. Этот критерий включает в себе все три причины, рассмотренные для малых изотопных эффектов. Очевидно, сюда входит также вклад движения и других тяжелых атомов, не включенных непосредственно в перенос водорода (разд. 5.3). Сюда же входит и нелинейный пере-

нос водорода. Рассмотрение колебательных мод a и a' для линейной и нелинейной трехцентровых моделей соответственно (рис. 2.8) указывает на то, что в линейной модели тяжелые концевые атомы (донор и акцептор водорода) движутся как одно целое, тогда как в нелинейной модели они движутся также относительно друг друга. Вследствие этого вклад движения тяжелых атомов в a' будет больше, чем в a . Наконец, и в линейной трехцентровой модели движение тяжелых атомов будет увеличиваться, когда оно становится несимметричным (ср. рис. 2.7 и 2.4), потому что при этом концевые атомы снова движутся относительно друг друга, а не только относительно атома водорода.

Вероятной причиной низких изотопных эффектов водорода, не связанной с вкладом движения тяжелых атомов в координату реакции, может быть то, что частоты деформационных колебаний с участием водорода в переходном состоянии существенно выше, чем в реагенте. Пока нет экспериментальных доказательств, указывающих на это как на существенный фактор, влияющий на величину изотопного эффекта водорода, и потому исходят из допущения, что частоты деформационных колебаний с участием водорода сравнимы для реагента и переходного состояния (разд. 5.1.4).

Качественный эффект движения тяжелых атомов по координате реакции независимо от происхождения выражается в уменьшении отношения ν_{LH}^*/ν_{LD}^* (или ν_{LH}^*/ν_{LT}^*). Для переходного состояния с переносом водорода отношение множителей, содержащих моменты инерции для двух изотопных частиц, близко к единице и мало меняется с изменением геометрии переходного состояния (разд. 2.2.1). Следовательно, любое уменьшение изотопной чувствительности ν_L^* должно сопровождаться увеличением изотопной чувствительности одной или нескольких реальных частот переходного состояния [правило произведений Теллера — Редлиха (2.19)]. Возникающее в результате увеличение разницы энергий нулевых колебаний между двумя изотопными переходными состояниями понижает изотопный эффект.

Только по малому изотопному эффекту нельзя судить о том, какого рода движение тяжелых атомов ответственно за этот малый эффект; для этого необходима дополнительная информация. Иногда геометрическое взаимодействие будет включать нелинейный перенос водорода. В других случаях очень слабые или очень сильные эффекты заместителей в молекулах-донорах водорода будут обуславливать то, что водород значительно менее или соответственно значительно более чем наполовину переносится в переходном состоянии. Вовлечение в движение по координате реакции других тяжелых атомов, не входящих в трехцентровую систему, более затруднено. По-видимому, это до некоторой степени происходит в большинстве случаев переноса водорода, однако единственно возможный в настоящее время путь идентификации данного явления — это путь, описанный в разд. 5.3 и ссылке [47].

Последний вывод, который можно сделать, касается того, что изотопный эффект, для которого известна температурная зависимость, говорит гораздо больше, чем эффект, измеренный при одной температуре, точно

так же, как изотопные эффекты для нескольких родственных процессов с постепенным изменением стерических или электронных факторов говорят больше, чем изотопный эффект для одной системы. Особенно информативны ряды, показывающие максимальные значения k_H/k_D или k_H/k_T . Изотопные эффекты могут представлять ценность при изучении процессов переноса водорода, однако они не могут заменить тщательного и систематического исследования механизмов реакций с использованием различных методов.

5.6. ВНУТРЕННИЙ ВОЗВРАТ

Общие принципы определения изотопных эффектов в процессах изотопного обмена обсуждались в разд. 4.3. Здесь будут рассмотрены отдельные механизмы прототируемого основаниями обмена водорода и его влияние на наблюдаемые изотопные эффекты.

Когда органическое соединение, меченное дейтерием или тритием, подвергается прототируемому основанием обмену с протонным растворителем, скорость перехода тяжелого изотопа к растворителю измеряется скоростью ионизации, при условии что в этом процессе образуется промежуточный свободный карбанион:



Это возможно, если SOH — растворитель, тогда $k_1^H[SOH] \gg k_1^D[SOD]$ и первая стадия (5.10) фактически необратима. Измерение RD и RT по отдельности даст отношение k_1^D/k_1^T .

В случае относительно неустойчивых карбанионов и (или) малополярных растворителей водород может достаточно долго не акцептироваться R^- , оставаясь связанным с SOD , который в свою очередь может возвращать дейтерий, снова давая RD . Происходит ионизация без обмена, или *внутренний возврат*. Явление возврата от специфически сольватированных карбанионов было впервые отмечено Крамом и сотр. [67] при проведении стереохимических исследований. Механизм этого процесса представляется следующей схемой:



Опять же, поскольку $[SOH] \gg [SOD]$, вторая стадия будет необратима.

Рассмотрение этого механизма в условиях стационарности дает выражение

$$k_{\text{набл}}^D = \frac{k_1^D k_2}{k_{-1}^D + k_2} \quad (5.14)$$

для наблюдаемой удельной скорости обмена, где в k_2 учитывается постоянная концентрация растворителя.

Теперь изотопный эффект можно определить посредством отдельных экспериментов с RT. Для простоты допустим, что для k_2 изотопный эффект отсутствует. На этой стадии не происходит ни образования, ни разрыва ковалентных связей, а переход водорода, связанного с карбанионом, к молекулам SOD растворителя может дать лишь небольшой вторичный эффект. Тогда наблюдаемый изотопный эффект описывается выражением

$$\frac{k_{\text{набл}}^D}{k_{\text{набл}}^T} = \frac{k_1^D}{k_1^T} \frac{k_{-1}^T + k_2}{k_{-1}^D + k_2} \quad (5.15)$$

Он равен изотопному эффекту на стадии ионизации (k_1) только при $k_2 \gg k_{-1}^T$ и $k_2 \gg k_{-1}^D$. Когда k_2 становится сравнимо с k_{-1}^T и k_{-1}^D , наблюдаемый изотопный эффект уменьшается, становясь равным изотопному эффекту при равновесии на первой стадии [уравнение (5.12)] при $k_2 \ll k_{-1}^T$ и $k_2 \ll k_{-1}^D$. Таким образом, небольшой изотопный эффект в промотируемом основанием обмене водорода указывает на возможность явления внутреннего возврата, однако не доказывает его наличия, поскольку изотопный эффект может быть небольшим и по другим причинам (разд. 5.1, 5.3 и 5.4).

Не делая дальнейших предположений, можно измерить только изотопный эффект одного водорода в процессах обмена (разд. 4.3). Вводя спорные, но необходимые допущения о том, что изотопный эффект растворителя пренебрежимо мал, можно измерить $k_{\text{набл}}^H$ по обмену RH с дейтерированным растворителем и получить $k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^T$ и $k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^D$. Если внутренний возврат карбаниона к ковалентному реагенту конкурирует с разложением, а не с обменом, будут проявляться оба изотопных эффекта. Такую ситуацию можно наблюдать, по крайней мере в принципе, для некоторых реакций отщепления, происходящих по механизму $E1$ cB.

Если определены два изотопных эффекта, скажем $k_{\text{набл}}^D/k_{\text{набл}}^T$ и $k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^T$, это может служить качественным доказательством того, что внутренний возврат должен давать различные вклады в эти два эффекта, при условии что $k_2 \approx k_{-1}$ при $k_{-1}^H > k_{-1}^D > k_{-1}^T$. Стрейтвизер и сотр. [68] считают, что это должно приводить к отклонениям от предсказываемого соотношения между различными изотопными эффектами водорода (разд. 2.2.1) и что такие отклонения можно использовать для установления степени внутреннего возврата. Следующий вывод приводит к тем же предположениям, что и сделанные Стрейтвизером [68], хотя и несколько отличается в деталях.

Если определить степень внутреннего возврата a^L как отношение k_{-1}^L/k_2 , где $L = H, D$ или T , то выражение (5.15) можно записать в виде

$$\frac{k_{\text{набл}}^D}{k_{\text{набл}}^T} = \frac{k_1^D}{k_1^T} \frac{a^T + 1}{a^D + 1} \quad (5.16)$$

Аналогично

$$\frac{k_{\text{набл}}^{\text{H}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} = \frac{k_1^{\text{H}}}{k_1^{\text{T}}} \frac{a^{\text{T}} + 1}{a^{\text{H}} + 1} \quad (5.17)$$

Теперь определим константы равновесия $K^{\text{L}} = k_1^{\text{L}}/k_{-1}^{\text{L}}$ и выразим a^{H} и a^{D} через a^{T} и подходящие значения K^{L} и k_1^{L} :

$$a^{\text{H}} = a^{\text{T}} \left(\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{H}}} \right) \left(\frac{k_1^{\text{H}}}{k_1^{\text{T}}} \right)$$

$$a^{\text{D}} = a^{\text{T}} \left(\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{D}}} \right) \left(\frac{k_1^{\text{D}}}{k_1^{\text{T}}} \right)$$

Если эти выражения подставить в (5.16) и (5.17) и сделать соответствующее преобразование, чтобы получить выражения для $k_1^{\text{D}}/k_1^{\text{T}}$ и $k_1^{\text{H}}/k_1^{\text{T}}$ в явном виде, окончательные уравнения примут вид

$$\frac{k_1^{\text{D}}}{k_1^{\text{T}}} = \frac{k_{\text{набл}}^{\text{D}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} \left[1 - a^{\text{T}} \left(\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{D}}} \frac{k_{\text{набл}}^{\text{D}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (5.18)$$

$$\frac{k_1^{\text{H}}}{k_1^{\text{T}}} = \frac{k_{\text{набл}}^{\text{H}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} \left[1 - a^{\text{T}} \left(\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{H}}} \frac{k_{\text{набл}}^{\text{H}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (5.19)$$

Мы предполагаем, что отношения величин k_1^{L} и K^{L} следуют из предсказаний, основанных на тех же рассуждениях, что и при выводе (2.25). Эти отношения можно выразить как

$$\frac{k_1^{\text{H}}}{k_1^{\text{T}}} = \left(\frac{k_1^{\text{D}}}{k_1^{\text{T}}} \right)^y \quad (5.20)$$

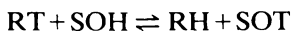
и

$$\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{D}}} = \left(\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{H}}} \right)^{1/y} \quad (5.21)$$

где $y = 3,26$, в соответствии с исходным допущением об отношении эффективных масс $m_{\text{H}}:m_{\text{D}}:m_{\text{T}} = 1:2:3$. Стрейтвизер [68, 69] использовал значение y , равное 3,34, исходя из допущения, что эффективные массы относятся как приведенные массы $^{12}\text{C} - \text{H}$, $^{12}\text{C} - \text{D}$ и $^{12}\text{C} - \text{T}$. Это будет соответствовать показателю степени 1,43 вместо 1,44 в уравнении (2.25). Комбинируя (5.18) и (5.19) с (5.20) и (5.21), получаем

$$\frac{k_{\text{набл}}^{\text{H}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} \left\{ 1 - a^{\text{T}} \left[\left(\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{H}}} \right)^{1/y} \frac{k_{\text{набл}}^{\text{D}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} - 1 \right] \right\}^y = \left(\frac{k_{\text{набл}}^{\text{D}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} \right)^y \left[1 - a^{\text{T}} \left(\frac{K^{\text{T}}}{K^{\text{H}}} \frac{k_{\text{набл}}^{\text{H}}}{k_{\text{набл}}^{\text{T}}} - 1 \right) \right] \quad (5.22)$$

В выражении (5.22) все величины, кроме a^{T} , можно непосредственно измерить. Отношение $K^{\text{T}}/K^{\text{H}}$ есть просто константа равновесия для реакции обмена



Хотя уравнение (5.22) нельзя решить в явном виде для a^T , величину, удовлетворяющую этому уравнению, можно найти методом проб и ошибок. Для упрощения этого процесса Стрейтвизер ввел две новые переменные:

$$A = \frac{(k_{\text{набл}}^D/k_{\text{набл}}^T)^y}{(k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^T)} , \quad B = \left(\frac{k_{\text{набл}}^D}{k_{\text{набл}}^T} \right)^y \left(\frac{K^T}{K^H} \right)$$

Подставляя их в (5.22), получаем

$$[1 - a^T(B^{1/y} - 1)]^y = A + a^T(A - B) \quad (5.23)$$

Стрейтвизер и сотр. [68] использовали выражение (5.23) для определения степени внутреннего возврата в промотируемом метилат-анионом обмене различных углеводов с метанолом при 100°C. В случае 9-фенилфлуорена или 9-метилфлуорена не наблюдается существенного возврата, однако трифенилметан и дифенилметан дают при 100°C значения a^T , равные 0,66 и 0,28 соответственно. Поскольку $a^T < a^D < a^H$, внутренний возврат более значителен для более легких изотопов.

Следует подчеркнуть, что этот метод применим только в случае умеренных значений a^T . Если a^T мало, $k_{\text{набл}}^T$ приближается к k_1 , и тогда справедливо уравнение (5.20). Если a^T имеет большую величину, наблюдаемые изотопные эффекты приближаются к изотопным эффектам при равновесии, и тогда справедливо уравнение (5.21). Следует также иметь в виду, что уравнение (5.20) [или (2.25)] может не выполняться по другим причинам (разд. 3.5.2 и 5.2.2), хотя отклонения, как правило, малы по сравнению с отклонениями, вызываемыми значительной степенью внутреннего возврата. Чисто эмпирически следует осторожно относиться к отклонениям, которые сопровождаются наблюдаемыми изотопными эффектами, так как даже умеренный внутренний возврат заметно понижает изотопные эффекты. Например, в случае трифенилметана при 100°C величина $k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^T$ составляет лишь 1,77, тогда как k_1^H/k_1^T равно 7,8.

Принципиально подход Стрейтвизера должен быть применим к любому механизму, где стадия переноса водорода вместе с предшествующей или последующей стадией является стадией, определяющей скорость реакции, на которую влияет изотопное замещение. Примером служит ароматическое замещение с потерей протона и распадом комплекса субстрат — электрофил, происходящими со сравнимыми скоростями. В этом случае, однако, соответствующие кинетические параметры часто можно оценить по влиянию концентрации основания (если только основанием не является растворитель) на отношения $k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^D$ или $k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^T$, и тогда нет необходимости в определении обоих изотопных эффектов (разд. 5.7).

Потенциальную ценность представляет предложенное Нортропом применение метода Стрейтвизера к ферментативным реакциям, где стадии переноса водорода предшествует одна или несколько других стадий, образующих комплекс фермент — субстрат, внутри которого происходит перенос

водорода [70, 71]. Более подробно это предположение будет рассмотрено в разд. 10.5.2. Здесь же отметим, что, согласно выводу Олбери и Ноулза, отклонения от (2.25) должны быть достаточно велики для того, чтобы их можно было использовать только в некоторых ограниченных условиях [72]. Главное требование, о котором уже упоминалось выше, заключается в том, что отношение скорости обратной первой стадии (или стадий) к скорости переноса водорода не должно быть слишком мало или слишком велико (наиболее предпочтительно отношение от 0,1 до 1,0). Но и тогда обычно необходима достаточно высокая точность в определении наблюдаемых скоростей.

5.7. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Реакции этого типа очень широко исследованы, и в установлении их механизмов ключевую роль сыграли кинетические изотопные эффекты водорода. В настоящее время не вызывает сомнений, что подавляющее большинство реакций электрофильного ароматического замещения происходит по следующему механизму:



Электрофильный реагент X^+ может быть либо исходным компонентом реакционной смеси, либо частицей, генерированной из исходного компонента. Если генерация X^+ не является медленной стадией реакции, как это обычно и бывает, скорость генерации X^+ не может влиять на интересующие нас изотопные эффекты. Хотя X — всегда электронодефицитная частица, она может нести положительный заряд, а может и не иметь заряда. Отрыв протона на второй стадии требует наличия основания B , которое либо специально добавляют, либо им служат молекулы растворителя.

Применяя условие стационарности к промежуточному соединению ArHX^+ , получаем выражение для константы скорости второго порядка:

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_1}{1 + k_{-1}/k_2[\text{B}]} \quad (5.26)$$

Поскольку на стадиях, обозначенных константами k_1 и k_{-1} , не происходит образования или разрыва каких-либо связей с водородом, можно ожидать, что на этих стадиях будут проявляться только небольшие вторичные изотопные эффекты водорода. Первичный изотопный эффект может прояв-

ляться только на второй стадии, обозначенной через k_2 . Таким образом, если $k_{-1}/k_2[B] \ll 1$, нельзя ожидать значительного изотопного эффекта водорода по $k_{\text{набл}}$, однако, если $k_{-1}/k_2[B] \gg 1$, возможен значительный эффект. В различных экспериментальных условиях были реализованы оба этих крайних случая, а также промежуточные ситуации, когда $k_{-1}/k_2[B] \approx 1$. Ниже приводятся примеры, выбранные из многочисленных приведенных в литературе данных, которые отображают факторы, влияющие на отношение $k_{-1}/k_2[B]$. Более ранние результаты были обобщены Цоллингером [73] и Берлинером [74]. Многочисленные данные по изотопным эффектам содержатся также в недавнем общем обзоре реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду [75].

В одной из ранних работ Меландера рассмотрено нитрование, бромирование и сульфирование неактивированных или мало активированных ароматических соединений [76]. При динитровании бензола, толуола и бромбензола в смесях азотной и серной кислот, а также при α -нитровании нафталина азотной кислотой замещение против и трития происходит с одинаковой скоростью в пределах ошибки эксперимента. Анализ влияния ошибки на получаемое значение изотопного эффекта показывает, что в большинстве случаев k_H/k_T меньше 1,2 и никогда не превышает 1,4. Следовательно, во всех перечисленных случаях нитрования отношение $k_{-1}/k_2[B]$ должно быть много меньше единицы, а изотопный эффект трития по k_2 должен быть порядка 10 — 20 (разд. 5.1.1).

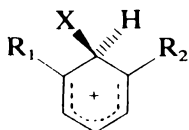
Бромирование бензола-Т было труднее изучать из-за сопутствующего ему обмена водорода. При бромировании, катализируемом иодом, обмен этот незначительный, и изотопный эффект снова был очень слабым или отсутствовал ($k_H/k_T = 1,0 - 1,6$, с отклонением от 1,0 главным образом из-за обмена).

Единственной реакцией, показавшей значительный изотопный эффект, было сульфирование, но из-за трудности определения выхода продукта невозможно было установить точную величину k_H/k_T . В более поздних работах было показано, что при сульфировании бромбензола-4-Т и бромбензола-4-Д дымящей серной кислотой в нитробензоле k_H/k_T составляет около 2,0, а k_H/k_D — около 1,4 при 25°C, при повышении температуры от 0 до 50°C изотопные эффекты несколько уменьшались [77, 78]. Эти величины указывают на то, что вторая стадия имеет некоторое значение для кинетики реакции, но отношение $k_{-1}/k_2[B]$ все еще довольно мало. Если допустить, что k_2^H/k_2^T лежит в области 10 — 20, а изотопные эффекты по k_1 или k_{-1} отсутствуют, то наблюдаемая величина k_H/k_T соответствует значениям $k_{-1}/k_2[B]$ от 0,12 до 0,06. Наблюдаемые при сульфировании изотопные эффекты водорода, как правило, довольно малы; в некоторых случаях они существенно меньше упоминавшихся выше величин. Например, при сульфировании 1,3,5-триметилбензола-2-Д триоксидом серы величина k_H/k_D составляет $1,15 \pm 0,13$ в нитрометане и $0,98 \pm 0,09$ в фтортрихлорметане [79].

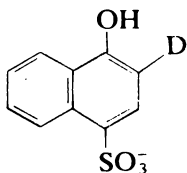
В большинстве реакций электрофильного замещения бензола или ароматических субстратов, мало активированных по сравнению с бензолом, изо-

топные эффекты водорода малы или очень незначительны. Исключение составляет меркурирование бензола, при котором величина k_H/k_D достигает 6,75 при 40°C в 0,4М хлорной кислоте (по соотношению для C_6D_6 и C_6H_6 [80]). Результаты свидетельствуют о том, что в этих условиях стадия переноса протона почти целиком определяет скорость реакции. Возможная причина заключается в том, что связь углерод — ртуть существенно слабее, чем связи углерод — азот, углерод — бром и углерод — сера, и потому k_{-1} намного больше по сравнению с k_2 в реакциях меркурирования, чем в реакциях нитрования, бромирования или сульфирования.

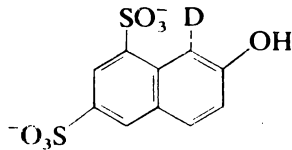
На отношение k_{-1} к k_2 может влиять также стерическое затруднение. В промежуточном продукте присоединения 16 электрофил и атом водорода располагаются при одном и том же углеродном атоме вне плоскости бензольного кольца. Если заместители R_1 и R_2 объемисты, распад интермедиата в сторону продуктов (k_2) будет происходить с большими стерическими препятствиями, чем распад в сторону реагентов (k_{-1}). Именно этим эффектом и объясняется различное поведение интермедиатов 17 и 18 в реакциях сочетания с ионом *n*-хлорбензолдиазония по дейтерированным положениям с образованием соответствующих азокрасителей. Так, реакция с 17 не катализируется основаниями, и изотопный эффект не наблюдается [81], это указывает на то, что $k_{-1}/k_2[B] \ll 1$. Реакция с 18, в котором положение, подвергающееся атаке, более стерически затруднено, катализируется основанием и проявляет существенный изотопный эффект, величина которого зависит от концентрации основания [82].



16



17

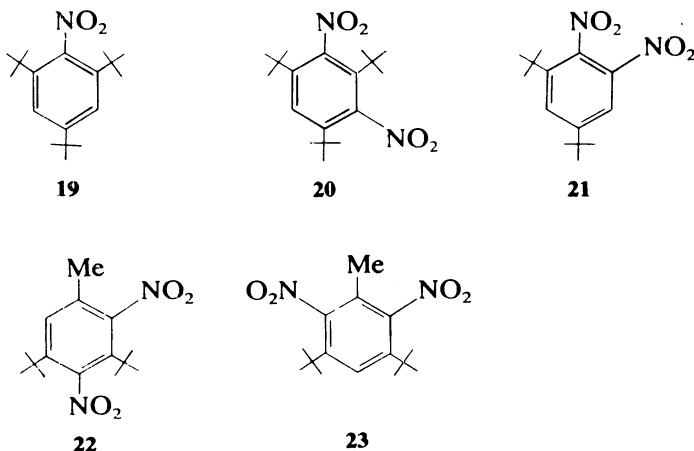


18

Поведение 18 особенно важно, так как оно помогает опровергнуть возражения, которые могли быть сделаны по поводу других результатов, обсуждавшихся выше. Можно доказать, что в определенных случаях величина k_H/k_D может быть очень мала даже на стадии переноса протона, определяющей скорость реакции, так что малые величины $(k_H/k_D)_{набл}$ не указывают на то, что (5.25) не является медленной стадией, или на то, что электрофильное ароматическое замещение должно быть двухстадийным процессом. Однако только двухстадийным механизмом с не слишком малым и не слишком большим отношением $k_{-1}/k_2[B]$ можно объяснить как основной катализ, так и изменение $(k_H/k_D)_{набл}$ с изменением концентрации основания. По влиянию концентрации пиридина на величину $k_{набл}^H$ можно вычислить, что отношение k_{-1}/k_2^H составляет 0,77. Комбинируя это значение с кажущимися изотопными эффектами, равными 6,01 и 3,62 при concentra-

ции пиридина 0,0232 и 0,905 М соответственно, можно рассчитать отношение k_2^H/k_2^D , которое будет равно $6,43 \pm 0,27$. Таким образом, двухстадийный механизм был наглядно показан для diaзосочетания, а также по аналогии — для других реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду.

В случае нитрования обычных субстратов отношение $k_{-1}/k_2[B]$ должно быть очень мало, так как для того, чтобы на стадии, определяющей скорость реакции, начали происходить какие-либо изменения, необходима крайняя степень стерического затруднения. При нитровании 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида изотопный эффект трития еще не наблюдается, тогда как при бромировании в различных условиях эффект имеет место [83]. Однако введение еще одного заместителя в бензольное кольцо вызывает изменение поведения уже при нитровании. Обработка соединения **19** 90%-ной азотной кислотой при 0°C дает четыре продукта, **20** — **23** [84]. Если соединение **19** дейтерировано в двух незамещенных положениях цикла, общая скорость реакции и соотношение продуктов **20/22** и **20/21** уменьшаются.



Эти результаты согласуются с механизмом, представленным на схеме 5.1. Дезалкирование с образованием **21** (стадия 3) не включает изотопно меченных положений и должно происходить без изотопного эффекта, тогда как обычное нитрование с образованием **20** (стадия 2) должно сопровождаться изотопным эффектом. Хотя дейтерий в конце концов теряется при образовании **22** и **23**, изотопный эффект, определенный по отношению **20/22**, указывает на то, что реакция, непосредственно конкурирующая со стадией 2, не включает потерю дейтерия. Изотопные эффекты, определенные по соотношению продуктов $(k_{20}/k_{22})_H/(k_{20}/k_{22})_D$ и $(k_{20}/k_{21})_H/(k_{20}/k_{21})_D$, составляют 3,1 и 2,5 соответственно, в то время как k_H/k_D для всей реакции равно 1,8. Таким образом, скорости стадий –1 и 2 сравнимы по

величине. Детальный механизм образования соединений **22** и **23** неизвестен; возможно, что образование **22** включает стадии, подобные представленным на схеме 5.2. Аналогичным механизмом, включающим перегруппировку *трет*-бутильной группы, расположенной между двумя нитрогруппами, объясняют образование соединения **23**.

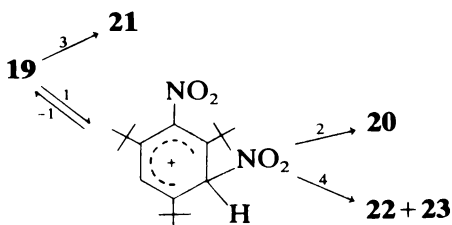


Схема 5.1. Механизм нитрования 2,4,6-три-*трет*-бутилнитробензола.

Настоящее исследование открывает остроумный и потенциально очень полезный путь определения «скрытых» изотопных эффектов, т.е. изотопных эффектов на тех стадиях, которые не определяют скорость реакции. Если стадия, включающая изотопно меченный атом, конкурирует со стадией, не содержащей такого атома, и при этом образуются разные продукты, то соотношение продуктов будет показывать изотопный эффект. В настоящем случае эффект был определен для всей реакции, но даже если бы стадия 1 была медленной и общий изотопный эффект не был найден, можно было бы определить изотопные эффекты по соотношению продуктов.

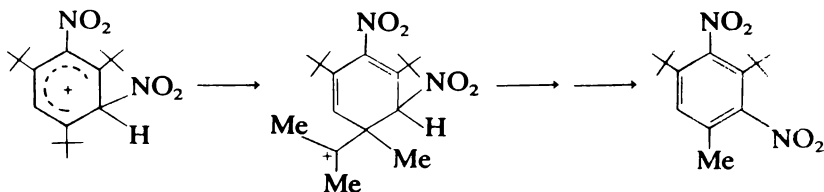


Схема 5.2. Образование продукта перегруппировки при нитровании 2,4,6-три-*трет*-бутилнитробензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меландер Л. Изотопные эффекты в скоростях реакций. — М.: Мир, 1964, с. 24 — 31.
2. Westheimer F. H., Chem. Rev., **61**, 265 (1961).
3. Bell R. P., Goodall D. M., Proc. Roy. Soc., Ser. A, **294**, 273 (1966).
4. Reitz O., Z. Phys. Chem., Abt. A, **176**, 363 (1936).
5. Wiberg K. B., Chem. Rev., **55**, 713 (1955).
6. More O'Ferrall R. A., Chap. 8 in: Caldin E. F., Gold V., Eds., Proton-Transfer Reactions, Chapman and Hall, London, 1975.

7. Bordwell F. G., Boyle W. J., Jr., J. Am. Chem. Soc., **93**, 512 (1971).
8. Barnes D. J., Bell R. P., Proc. Roy. Soc., Ser A, **318**, 421 (1970).
9. Bordwell F. G., Boyle W. J. Jr., J. Am. Chem. Soc., **97**, 3447 (1975).
10. Bell R. P., Cox B. G., J. Chem. Soc. B, 196 (1970).
11. Bowden K., Chem. Rev., **66**, 119 (1966).
12. Earls D. W., Jones J. R., Rumney T. G., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 925 (1972).
13. Bell R. P., Cox B. G., J. Chem. Soc., B, 783 (1971).
14. Melander L., Bergman N.-Å., Acta Chem. Scand., **25**, 2264 (1971).
15. Bergman N.-Å., Källsson I., Acta Chem. Scand. A, **30**, 411 (1976).
16. Cockerill A. F., J. Chem. Soc., B, 964 (1967).
17. Brown K. C., Saunders W. H. Jr., unpublished results.
18. McLennan D. J., Wong R. J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 526 (1974).
19. Eigen M., Angew. Chem., Int. Ed., **3**, 1 (1964).
20. Rosenberg S., Silver S. M., Sayer J. M., Jencks W. P., J. Am. Chem. Soc., **96**, 7986 (1974).
21. Bergman N.-Å., Chiang Y., Kresge A. J., Am. Chem. Soc., **100**, 5954 (1978).
22. Cox M. M., Jencks W. P., J. Am. Chem. Soc., **100**, 5956 (1978).
23. Challis B. C., Millar E. M., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1618 (1972).
24. Kemp D. S., Casey M. L., J. Am. Chem. Soc., **95**, 6670 (1973).
25. Pryor W. A., Kneipp K. G., J. Am. Chem. Soc., **93**, 5584 (1971).
26. Kresge A. J., Chiang Y., J. Am. Chem. Soc., **91**, 1025 (1969).
27. Kresge A. J., Chen H. J., Chiang Y., J. Am. Chem. Soc., **99**, 802 (1977).
28. Stewart R., van der Linden R., Disc. Faraday Soc., **29**, 211 (1960).
29. Stewart R., Lee D. G., Can. J. Chem., **42**, 439 (1964).
30. Lewis E. S., Funderburk L. H., J. Am. Chem. Soc., **89**, 2322 (1967).
31. Lewis E. S., Robinson J. K., J. Am. Chem. Soc., **90**, 4337 (1968).
32. Wilson H., Caldwell J. D., Lewis E. S., J. Org. Chem., **38**, 564 (1973).
33. Bromberg A., Muszkat K. A., Fischer E., Chem. Commun., 1352 (1968).
34. Keefe J. R., Munderloh N. H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 17 (1974).
35. Caldin E. F., Mateo S., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **72**, 112 (1976).
36. Blanch J. H., Rogne O., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **74**, 1254 (1978).
37. Heggen I., Lindstrøm, Rogne O., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **74**, 1263 (1978).
38. Шишкина Л. Н., Березин И. В. — Журн. физ. химии, 1965, т. 39, с. 1357.
39. Rogne O., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 695 (1977).
40. Caldin E. F., Mateo S., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **71**, 1876 (1975).
41. Grovenstein E., Schmalstieg F. C., J. Am. Chem. Soc., **89**, 5084 (1967).
42. Calmon J. P., Calmon M., Gold V., J. Chem. Soc., B, 659 (1969).
43. Weston R. E., in: Rock P. A., Ed., Isotopes and Chemical Principles, ACS Symposium No. 11, American Chemical Society, Washington, D. C. 1975.
44. Koch H. F., Dahlberg D. B., McEntee M. F., Klecha C. J., J. Am. Chem. Soc., **98**, 1060 (1976).
45. Saunders W. H., Jr., Acc. Chem. Res., **9**, 19 (1976).
46. Shiner V. J., Jr., Smith M. L., J. Am. Chem. Soc., **83**, 593 (1961).
47. Kaldor S. B., Saunders W. H., Jr., J. Chem. Phys., **68**, 2509 (1978).
48. Kaldor S. B., Saunders W. H., Jr., unpublished results.
49. Белл Р. П. Протон в химии. — М.: Мир, 1977, с. 284.
50. Davies G., Inorg. Chem., **10**, 1155 (1971).
51. Kurz J. L., Kurz L. C., J. Am. Chem. Soc., **94**, 4451 (1972).
52. Melander L., Bergman N.-Å., Acta Chem. Scand., A, **30**, 703 (1976).
53. Katz A. M., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **91**, 4469 (1969).

54. Hawthorne M. F., Lewis E. S., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4296 (1958).
55. Závada J., Sicher J., Collect. Czech. Chem. Commun., **32**, 3701 (1967).
56. Sicher J., Závada J., Collect. Czech. Chem. Commun., **33**, 1278 (1968).
57. Borchardt J. K., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **96**, 3912 (1974).
58. Brown K. C., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **92**, 4292 (1971).
59. Závada J., Krupická J., Sicher J., Collect. Czech. Chem. Commun., **33**, 1393 (1968).
60. Svoboda M., Závada J., Sicher J., Collect. Czech. Chem. Commun., **33**, 1415 (1968).
61. Borchardt J. K., Swanson J. C., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **96**, 3918 (1974).
62. Ruane M., Parker A. J., Winstein S., Biale G., Tetrahedron Lett., 2113 (1968).
63. Biale G., Cook D., Lloyd D. J., Parker A. J., Stevens I. D. R., Takahashi J., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **93**, 4735 (1971).
64. Biale G., Parker A. J., Stevens I. D. R., Takahashi J., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **94**, 2235 (1972).
65. Cook D., Hutchinson R. E. J., MacLeod J. K., Parker A. J., J. Org. Chem., **39**, 534 (1974).
66. Chiao W. B., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **100**, 2802 (1978).
67. Cram D. J., Kingsbury C. A., Rickborn B., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3688 (1961).
68. Streitwieser A., Jr., Hollyhead W. B., Sonnichsen G., Pudjaatmaka A. H., Chang C. J., Kruger T. L., J. Am. Chem. Soc., **93**, 5096 (1971).
69. Streitwieser A. Jr., Hollyhead W. B., Pudjaatmaka A. H., Owens P. H., Kruger T. L., Rubenstein P. A., MacQuarrie R. A., Brokaw M. L., Chu W. K. C., Niemeyer H. M., J. Am. Chem. Soc., **93**, 5088 (1971).
70. Northrop D. B., Biochemistry, **14**, 2644 (1975).
71. Northrop D. B., pp. 122 — 152 in: Cleland W. W., O'Leary M. H., Northrop D. B., Eds., Isotope Effects on Enzyme-Catalyzed Reactions, University Park Press, Baltimore, 1977.
72. Alberty W. J., Knowles J. R., J. Am. Chem. Soc., **99**, 637 (1977).
73. Zollinger H., in: Gold V., Ed., Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 2, Academic, London, 1964, p. 163.
74. Berliner E., in: Streitwieser A., Taft R. W., Eds., Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 2, Interscience, New York, 1964, p. 253.
75. Taylor R., Chap. 1 in: Bamford C. H., Tipper C. F. H., Eds., Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 13, Reactions of Aromatic Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1972.
76. Melander L., Ark. Kemi, **2**, 211 (1950).
77. Berglund-Larsson U., Melander L., Ark. Kemi, **6**, 219 (1953).
78. Berglund-Larsson U., Ark. Kemi, **10**, 549 (1957).
79. Cerfontain H., Koeberg-Telder A., Ris C., Schaasberg-Nienbus Z. R. H., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 970 (1975).
80. Perrin C., Westheimer F. H., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2773 (1963).
81. Ernst R. O., Stamm O. A., Zollinger H., Helv. Chim. Acta, **41**, 2274 (1958).
82. Zollinger H., Helv. Chim. Acta., **38**, 1597, 1617, 1623 (1955).
83. Myhre P. C., Acta Chem. Scand., **14**, 219 (1960).
84. Myhre P. C., Beug M., James L. L., J. Am. Chem. Soc., **90**, 2105 (1968).

ГЛАВА 6

Вторичные изотопные эффекты водорода

Говорят, что реакция включает вторичный изотопный эффект, если на стадии, определяющей скорость реакции, не происходит образования или разрыва связей с изотопным атомом (или атомами). Для большинства случаев такое определение ясно и недвусмысленно. Неоднозначная ситуация может возникать, когда водород участвует в сольволитических реакциях (разд. 6.1.2). В этом случае целесообразно рассматривать эффект как вторичный, если в продукте водород остается связанным с тем же углеродным атомом, что и в реагенте, и как первичный, если на стадии, определяющей скорость реакции, водород мигрирует от одного углеродного атома к другому. В принципе вторичные изотопные эффекты могут давать изотопы более тяжелых, чем водород, элементов, но главный интерес представляют вторичные изотопные эффекты водорода, поскольку они больше по величине и их легче измерить.

Значительные по величине вторичные изотопные эффекты можно ожидать в тех случаях, когда в переходном состоянии, включающем изотопно замещенное положение, происходит изменение нескольких силовых постоянных по сравнению с реагентом (разд. 3.5). Это могут быть изменения валентных или деформационных силовых постоянных, возникающие при такой перемене типа связи, как изменение гибридизации, или же это могут быть изменения несвязывающих взаимодействий изотопного атома, такие, как при стерических изотопных эффектах. Вторичный изотопный эффект указывает только на степень затруднения движения изотопного атома в переходном состоянии по сравнению с реагентом, а возникают ли эти затруднения из-за связывающих или несвязывающих взаимодействий, может быть неочевидно.

Вторичные изотопные эффекты дейтерия почти всегда определяют прямыми измерениями скорости по меченым субстратам, хотя в некоторых обстоятельствах предпочтительнее оказываются методы конкурентных реакций, особенно когда прямые измерения скорости нельзя провести с желаемой точностью. Поскольку величины вторичных изотопных эффектов дейтерия чаще всего несомненно превосходят пределы ошибок при обычном измерении скоростей, необходимы специальные меры предосторожности для того, чтобы иметь уверенность в достаточной точности выбранного метода. Критическое отношение особенно необходимо при оценке литератур-

ных данных в этой области. Хотя имеется множество примеров очень точных и тщательно выполненных работ, к сожалению, есть и другие, особенно более ранние работы, точность которых вряд ли достаточна для того, чтобы установить наличие небольшого по величине эффекта.

6.1. СОЛЬВОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Рассмотрим сначала принятый в настоящее время механизм сольволитических реакций (схема 6.1), развитый главным образом в работе Уинстейна [1]. Прекрасный обзор реакций, протекающих по этому механизму, со специальными ссылками на вторичные изотопные эффекты дейтерия написан Шайнером [2]. На схеме 6.1 в целях упрощения опущены дополнительные стадии, показывающие стереохимию сольволиза, такие, как возможные перегруппировки карбониевого иона, сопровождающие стадию ионизации или следующие за ней.

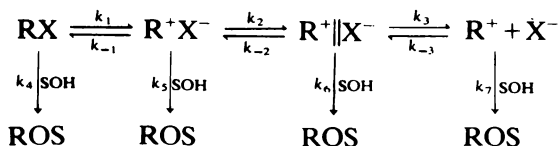


Схема 6.1. Механизм сольволиза.

Вторичные изотопные эффекты дейтерия при сольволизе рассматривают обычно с точки зрения различий колебательных частот или силовых постоянных в ковалентном реагенте RX и переходном состоянии, до некоторой степени похожем на карбониевый ион R^+ . Влиянием X^- на колебательные частоты R^+ в разделенной растворителем ионной паре $\text{R}^+\|\text{X}^-$ можно пренебречь, сохраняя хорошее приближение; можно пренебречь этим влиянием и для внутренней, или контактной, ионной пары R^+X^- , хотя это уже менее строго. Таким образом, переходное состояние реакции, в которой стадия, определяющая скорость, представлена константой k_1 , будет еще иметь некоторую ковалентную связь между R и X . Переходные состояния для реакций, в которых определяющие скорость стадии представлены константами k_2 или k_3 , должны быть очень похожи на свободный карбониевый ион. В этих условиях можно ожидать максимальный по величине изотопный эффект. Если лимитирующими являются стадии, представленные как k_5 , k_6 или k_7 , то в переходном состоянии снова будет некоторая ковалентная связь с R^+ (за счет SOH) и изотопные эффекты должны быть более слабыми. Особый случай представляет стадия k_4 — замещение типа $\text{S}_{\text{N}}2$ молекулами растворителя. Здесь переходное состояние очень мало похоже на свободный карбониевый ион и можно ожидать самые разные изотопные эффекты.

Следует также принимать во внимание строение RX , особенно если сравнение не проводится в рядах структурно близких субстратов. По всей

вероятности, изотопный эффект α -дейтерия особенно зависит от структуры субстрата. Например, рассмотрение факторов фракционирования Хартшорна и Шайнера (разд. 3.7) предсказывает, что для алкилхлоридов изотопные эффекты α -дейтерия должны быть приблизительно на 3% больше, чем для алкилбромидов.

6.1.1. α -ДЕЙТЕРИЙ

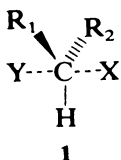
До сих пор общепринятым остается предложенное Стрейтвизером и сотр. [3] объяснение изотопных эффектов атома дейтерия в α -положении, согласно которому главным фактором является изменение гибридизации α -углеродного атома от sp^3 в реагенте до sp^2 в карбониевом ионе. Если в качестве модели углерод-водородной связи в карбониевом ионе берут альдегидную C — H-связь, частоты валентных и плоскостных деформационных мод приблизительно совпадают с частотами соответствующих мод реагента. Однако внеплоскостная деформационная мода имеет частоту только 800 см^{-1} , тогда как соответствующая деформационная мода реагента имеет частоту 1340 см^{-1} . Эта разница частот соответствует величине k_H/k_D около 1,4 при комнатной температуре и при тех же допущениях, которые обычно вводятся при рассмотрении изотопных эффектов водорода [выражения (2.21) и (2.23) в разд. 2.2.1].

Экспериментально определяемые изотопные эффекты α -дейтерия почти всегда существенно ниже, чем 1,4. Например, в оригинальной работе по ацетолузу циклопентил-1-D-тозилата при 50°C для k_H/k_D дается величина 1,15 [3], а значения выше 1,25 обычно не встречаются. Изотопные эффекты дейтерия, определенные по константам равновесия при ионизации некоторых диарилкарбинолов в серной кислоте действительно показывают довольно большие значения K_H/K_D : 1,29 и 1,35 для дифенилкарбинола и ди(*n*-хлорфенил)карбинола соответственно [4]. Однако при наличии в цикле электронодонорных заместителей эти значения уменьшаются. Возможно также, что определенный вклад вносят и другие факторы, а не только частоты внеплоскостных деформационных колебаний. К примеру, индуктивный изотопный эффект (разд. 6.4) должен понижать величину k_H/k_D . Однако, поскольку данная модель довольно грубая, лучше определять максимальные эффекты экспериментальным путем.

Хотя изотопные эффекты α -дейтерия при сольволизе часто зависят от растворителя, для данного типа субстрата достигается максимальный эффект, который остается постоянным при дальнейшем увеличении полярности растворителя [5]. Для вторичных субстратов при 25°C максимальные значения эффектов составляют приблизительно 1,09 для иодидов, 1,12 для бромидов, 1,15 для хлоридов и 1,22 для эфиров сульфокислот [5 — 9]. Порядок изменения величины эффекта в этом ряду качественно соответствует увеличению жесткости связи в реагентах и связанной с этим большей потере энергии нулевых колебаний при ионизации. Отношение бромид/хлорид практически совпадает с отношением, предсказанным по факторам фракционирования для метилбромидов и метилхлоридов (разд. 3.7).

С субстратами, менее склонными к ионизации, и(или) с растворителями, обладающими меньшим ионизирующим действием, получаются меньшие изотопные эффекты. Например, для 1-(*n*-нитрофенил)этилхлорида в 50%-ном этаноле при 25°C величина k_H/k_D составляет 1,098, а для 1-фенилэтилхлорида k_H/k_D равно 1,153 [5]. Для изопропилтозилата максимальная величина эффекта (1,22) достигается в трифторуксусной кислоте [9], в 80%-ном этаноле она составляет только 1,09 (определено по величине 1,076 при 75,3° C) [7]. Подобные изменения величины изотопного эффекта в зависимости от субстрата и растворителя очень полезны для понимания механизма реакций, поскольку они помогают решить, какая стадия (или стадии) схемы 6.1 может быть лимитирующей в данных условиях. Так, низкие значения эффектов заставляют считать маловероятным, чтобы стадии k_2 или k_3 были медленными, и позволяют предположить, что лимитирующая стадия включает ионизацию и(или) ковалентное взаимодействие растворителя с карбониевым ионом. Применение этого критерия для изучения механизмов сольволитических реакций подробно рассмотрено в работе [2].

Предполагают, что причиной меньших изотопных эффектов при «неограниченном» сольволизе является перекрывание движений уходящей группы и(или) входящей молекулы растворителя с внеплоскостными деформационными колебаниями углерод-водородной связи. Следует ожидать, что этот эффект будет больше проявляться в переходном состоянии S_N2 (1), где и уходящая группа, и входящий нуклеофил образуют частично ковалентные связи с центральным атомом углерода.



Действительно, при сольволизе различных метильных производных в воде получается обращение изотопного эффекта α -дейтерия: k_H/k_D изменяются от 0,87 для иодидов до 0,96 для тозилатов при 70°C (что соответствует 0,95 — 0,99 на один атом дейтерия) [10]. Как правило, при сольволизе первичных субстратов, который, как предполагают, представляет собой замещение молекулой растворителя по типу S_N2 , величина k_H/k_D на один атом дейтерия меняется от 0,95 до 1,04 [10, 11]. Аналогичные результаты получаются в реакциях замещения при добавлении нуклеофилов [12, 13]. Как и в «ограниченном» сольволизе, величина эффекта меняется в зависимости от уходящей группы, увеличиваясь в ряду $I < Br < Cl < OTs$. Кроме того, она возрастает при увеличении алкильного остатка $Me < Et < iso-Pr$.

Эти результаты указывают на то, что деформационные колебания α -водородного атома могут быть затруднены в переходном состоянии S_N2 -

типа по сравнению с реагентом и что они всегда более затрудненные, чем в переходном состоянии сольволиза соответствующих субстратов, происходящего по типу S_N1 . Следовательно, величина изотопного эффекта α -дейтерия может служить подходящим критерием для отличия истинных S_N1 -процессов от сольволиза, включающего S_N2 -замещение молекулой растворителя, хотя могут встречаться и пограничные случаи, которые трудно отнести к тому или другому механизму.

Исключением, иллюстрирующим условия, при которых вышеприведенные обобщения могут терять силу, является следующий пример [14]:



(ДМФ — диметилформамид.) Несмотря на то что эта реакция является чистым случаем S_N2 -замещения, величина k_H/k_D составляет 1,19, или 1,09 на один атом дейтерия. Предполагается, что ослабление стерического напряжения в переходном состоянии по сравнению с реагентом в данном случае больше обычного из-за стерически перегруженной структуры реагента [14]. Можно полагать, что высококонуклеофильный ион тиофенолята образует довольно длинную связь с α -углеродным атомом в переходном состоянии, делая его более реагентоподобным и, кроме того, ослабляя стерическое напряжение. Тиосульфат-ион также дает относительно большой изотопный эффект α -дейтерия, хотя и в пределах обычных значений [12]. Неопределенность этой интерпретации состоит в том, что мы не знаем предельной величины изотопного эффекта α -дейтерия при сольволизе по типу S_N1 .

Для сравнения результатов, полученных при различных температурах, необходимо знание температурной зависимости. На основании имеющихся в настоящее время ограниченных данных представляется, что температурная зависимость изотопного эффекта α -дейтерия носит обычный характер, отношение A_H/A_D равно единице [2]. Поскольку сами эффекты невелики, они мало меняются с температурой. К примеру, эффект, равный 1,10 при 75°C, увеличивается лишь до 1,12 при 25°C. Тем не менее и такие изменения достаточны, чтобы иметь значение для точных сравнений.

6.1.2. β -ДЕЙТЕРИЙ

Впервые вторичные изотопные эффекты наблюдались при сольволизе для реагентов, дейтерированных в β -положении [15, 16]. Казалось бы, можно ожидать, что β -дейтерий будет проявлять меньший эффект, чем α -дейтерий, но иногда бывают и обратные случаи. При сольволизе по типу S_N1 изотопные эффекты дейтерия составляют, как правило, от 5 до 15% в расчете на один атом дейтерия, и лишь в нескольких случаях наблюдались существенно большие эффекты. Как и предполагалось первоначально, эффект возникает из-за ослабления β -углерод-водородной связи за счет гиперконъюгации с соседним электронодефицитным атомом углерода.

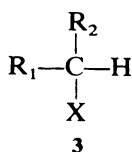
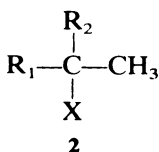
Влияние заместителя на изотопные эффекты β -дейтерия подтверждает наличие гиперконъюгации. Так, в случае замещенных 1-фенилэтилхлоридов

в 50%-ном этаноле при 25°C величина k_H/k_D (для β -D₃) изменяется от 1,11 для *n*-метоксизамещенного до 1,22 для незамещенного соединения [5]. Электронодонорные заместители, по-видимому, уменьшают необходимость стабилизации карбониевого иона за счет гиперконъюгации и потому понижают изотопный эффект. Дополнительным подтверждением этого аргумента является результат, полученный при сольволизе *трет*-бутилхлорида-D₃ в 60%-ном этаноле при 25°C. Величина k_H/k_D в этом случае составила 1,33 [17], что превышает самый большой эффект (1,22), наблюдавшийся в ряду 1-фенилэтилпроизводных. Вероятно, это объясняется отсутствием возможности стабилизировать карбониевый ион фенильной группой. Еще большая необходимость в стабилизации гиперконъюгацией простых вторичных систем иллюстрируется величиной k_H/k_D , равной 1,46 в расчете на CD₃, для трифторацетолита изопропил-D₆-тозилата при 25°C [9].

Наблюдается хорошая корреляция между изотопным эффектом β -дейтерия и ускорением сольволиза при наличии α -метильной группы. Изотопный эффект соединения 2-D₃ увеличивается с ростом отношения констант скоростей сольволиза соединений 2 и 3; большая часть результатов [18, 19] хорошо согласуется с равенством

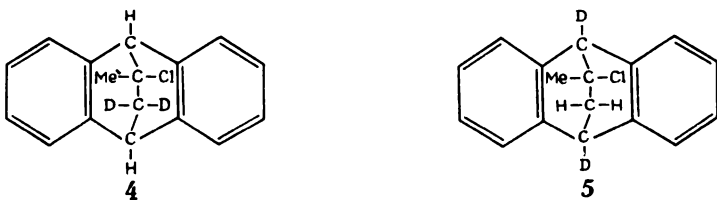
$$\log \frac{k_H}{k_{1D}} = 0,02024 \log \frac{k_{Mc}}{k_H} \quad (6.2)$$

Для двух систем, 7-норборнилтозилата и 2-адамантилхлорида, величины k_H/k_D намного превышают значения, предсказываемые уравнением (6.2) [19]. В этом случае β -отщепление от ионной пары оказывается частично определяющим скорость, так что к величине k_H/k_D добавляется вклад от первичного изотопного эффекта. Имеются также подтверждения того, что отщепление дает вклад в медленную стадию при сольволизе 1,1-дигалогенэтилбензолов [20]. Тот факт, что величина k_H/k_D хорошо коррелирует с электронными потребностями карбониевого центра, является веским доказательством преимущественного гиперконъюгативного происхождения изотопного эффекта. Заслуживает внимания факт, что найденные исключения носят специфический характер; это открывает возможность использовать отклонения от корреляции для определения особых эффектов.

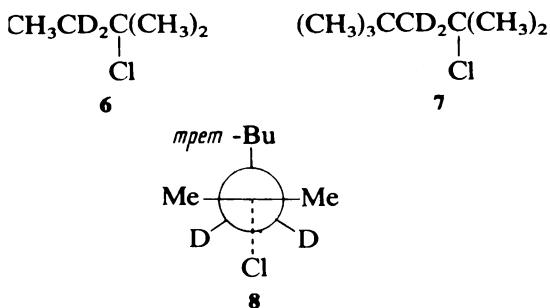


Другим признаком механизма, включающего гиперконъюгацию, является тот факт, что величина k_H/k_D должна зависеть от ориентации углерод-водородной связи относительно карбониевого центра, так как делокализа-

ция связывающих электронов требует перекрывания орбитали этих электронов с вакантной p -орбиталью карбониевого иона. Имеется множество фактов, подтверждающих это положение; особенно наглядным подтверждением служат величины отношения k_H/k_D , равные 1,14 и 0,986 для соединений 4 и 5 соответственно, найденные при сольволизе в 60%-ном этаноле при 45°C [21]. В соединении 4 возможно хорошее перекрывание связей углерод — дейтерий с p -орбиталью, освобождающейся при ионизации хлора, но в соединении 5 связи углерод — дейтерий перпендикулярны p -орбитали.



Зависимость изотопного эффекта β -дейтерия от конформации можно показать на примере ограниченного вращения в соединениях с открытой цепью. Так, величина k_H/k_D при сольволизе соединения 6 в 80%-ном водном этаноле при 25°C составляет 1,40, тогда как для соединения 7 эта величина составляет только 1,08. Наиболее вероятной причиной этого является то, что наличие *трет*-бутильной группы способствует реализации конформации 8 в переходном состоянии, перекрывание в которой менее эффективно, чем это возможно при ионизации соединения 6.



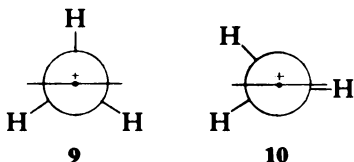
Выполненное Шайнером, Мурром и Хейнеманном исследование сольволиза дейтерированных *трет*-бутилхлоридов в 60%-ном этаноле при 25°C [17] показывает, что с помощью действительно точных экспериментальных данных можно обнаружить очень тонкие различия. В этом исследовании скорости определяли кондуктометрическим методом, дающим значения, воспроизводимость которых лучше, чем 0,1%. При дейтерировании только метильной группы величина k_H/k_D в расчете на один атом дейтерия составляет 1,092, 1,096 и 1,100 для D_1 -, D_2 -, D_3 -реагентов соответственно, т.е.

наблюдается четкая тенденция к увеличению эффектов при повышении степени дейтерирования.

Прежде чем обсуждать эти результаты более подробно, рассмотрим вкратце конформационную зависимость изотопных эффектов β -дейтерия. Представления о молекулярных орбиталях указывают на то, что гиперконъюгация между метильной группой, взятой как единое целое, и вакантной p -орбиталью соседнего углеродного атома не зависит от конформации [22]. Чтобы наглядно представить это, достаточно рассмотреть каждую из трех углерод-водородных связей. Взаимодействие между любой данной углерод-водородной связью и соседней p -орбиталью при увеличении диэдрального угла изменяется от максимума при 0° до нуля при 90° и снова до максимума при 180° . Такое изменение хорошо описывается функцией $\cos^2 \theta$, где θ — диэдральный угол между связью углерод — водород и p -орбиталью. Тогда полное взаимодействие всех трех атомов водорода метильной группы с вакантной p -орбиталью будет пропорционально

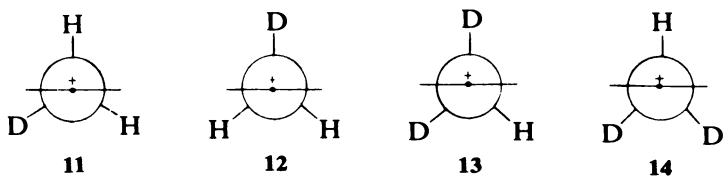
$$\cos^2 \theta + \cos^2 (\theta + 120^\circ) + \cos^2 (\theta + 240^\circ)$$

Эта функция имеет постоянное значение независимо от величины θ . Следовательно, величина взаимодействия между метильной группой, взятой как единое целое, и p -орбиталью будет независима от конформации. Таким образом, полное взаимодействие в конформациях 9 и 10 будет одинаковым, и для обсуждения вкладов отдельных связей углерод — водород можно произвольно выбрать любую из этих конформаций или какую-либо промежуточную конформацию.



Для обсуждения результатов по дейтерированным *трет*-бутилхлоридам выберем конформацию 9, допуская, что в переходном состоянии сольволиза не остается ковалентного связывания между углеродом и хлором. Возможными конформациями с одним атомом дейтерия будут 11 и 12, а с двумя атомами дейтерия — 13 и 14. Следует отметить, что в действительности 11 представляет две эквивалентные конформации (во второй нижние атомы водорода и дейтерия имеют обратное расположение); то же относится и к конформации 13. Поскольку связь углерод — водород сильнее взаимодействует с p -орбиталью, чем связь углерод — дейтерий, конформация 11 будет иметь меньшую свободную энергию по сравнению с конформацией 12, поэтому реакция, протекающая через переходное состояние типа 11, будет энергетически предпочтительнее. Аналогично конформация 14 будет иметь более низкую свободную энергию, чем конформация 13. Так

как структура 11 и статистически и энергетически предпочтительнее структуры 12, наблюдаемый изотопный эффект должен быть близок к эффекту, ожидаемому для 11. Однако для соединений с двумя атомами дейтерия структура 13 предпочтительнее структуры 14 статистически, тогда как 14 предпочтительнее, чем 13, энергетически, так что наблюдаемый эффект в расчете на один атом дейтерия должен быть больше, чем для соединения с одним атомом дейтерия. Самый сильный эффект в расчете на один атом дейтерия следует ожидать в соединениях с тремя атомами дейтерия, где все конформации дают одинаковый изотопный эффект.



Более количественный подход к конформационной зависимости изотопного эффекта β -дейтерия представлен в работе Санко и сотр. [23], которые пришли к выводу, что прежде, чем рассматривать наблюдаемый изотопный эффект β -дейтерия с точки зрения гиперконъюгации, следует ввести поправку на возможный индуктивный изотопный эффект (разд. 6.4). Полагают, что эта поправка должна быть обратной, а в качестве приемлемой оценки может быть взято отношение k_H/k_D для соединения 5 (0,986), в котором связь β -углерод — дейтерий перпендикулярна p -орбитали и потому не может участвовать в гиперконъюгации. Исходя из вышеизложенных рассуждений, изотопный эффект как функция угла (в расчете на один атом дейтерия) описывается выражением

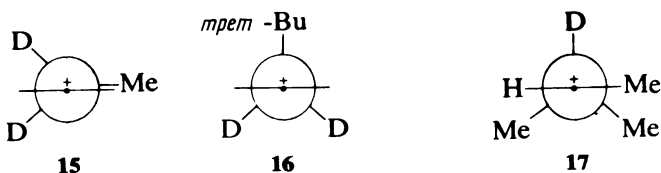
$$\log \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_\theta = \cos^2 \theta \log \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_0 + \log \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_i \quad (6.3)$$

где θ — диэдральный угол между p -орбиталью и данной связью углерод — дейтерий, $(k_H/k_D)_0$ — изотопный эффект при $\theta = 0$, а $(k_H/k_D)_i$ — индуктивный изотопный эффект. Для применения выражения (6.3) нужно знать величину $(k_H/k_D)_0$. Если для группы CD_3 в данной системе известно k_H/k_D , можно ввести поправку на индуктивный компонент и вычислить $(k_H/k_D)_0$ при допущении, что полный эффект представляет собой произведение $(k_H/k_D)_0$ и двух других эффектов связей углерод — дейтерий при величине угла между связью C — D и вакантной p -орбиталью 60° С (как в структуре 9). Тогда

$$\log \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_0 = \frac{2}{3} \left[\log \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{Mc} - 3 \log \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_i \right] \quad (6.4)$$

где $(k_H/k_D)_{Me}$ — эффект CD_3 -группы. Если величина $(k_H/k_D)_{Me}$ неизвестна, ее можно найти по уравнению (6.2). Этим методом были рассчитаны значения k_H/k_D для многих систем при допущении некоторых подходящих конформаций. Как правило, наблюдается хорошее согласование с величинами наблюдаемых эффектов, за исключением тех случаев, когда изотопный эффект искажается за счет каких-либо сопутствующих явлений, например отщепления от ионной пары в стадии, определяющей скорость реакции, или анхимерного содействия.

Если в переходном состоянии возможны две или несколько неэквивалентных конформаций, сравнение наблюдаемого и вычисленного изотопных эффектов может показать, какая из конформаций преобладает. Так, найденный на основании эффекта k_H/k_D для 2-метил-2-бутил-1,1,1- D_3 -хлорида [24] изотопный эффект k_H/k_D для 3,3- D_2 -соединения (6) согласуется с конформацией 15 для переходного состояния. Однако низкий изотопный эффект, найденный при сольволизе соединения 7, соответствует переходному состоянию с конформацией 16.



В некоторых случаях наблюдается гораздо более сильный изотопный эффект β -дейтерия, чем можно ожидать для эффекта, связанного с гиперконъюгацией. Сольволиз 3-метил-2-бутил-3- D -тозилата в 80%-ном этаноле, уксусной и муравьиной кислотах при 25°C дает после поправки на неполное дейтерирование величину k_H/k_D в пределах 2,1 — 2,3. Самый сильный эффект, который можно объяснить гиперконъюгацией, получится, если переходное состояние будет иметь конформацию 17, которая, несомненно, не является самой устойчивой. Используя значение k_H/k_D , равное 1,46 для CD_3 -группы при трифторацетоллизе изопропил- D_6 -тозилата, можно по уравнениям (6.3) и (6.4) определить величину $k_H/k_D = 1,31$. Другие, более вероятные конформации дают меньшие изотопные эффекты.

Аналогичная ситуация обнаружена при сольволизе *цис*-4-*трет*-бутилкаклогексилтозилата в 50%-ном этаноле при 25°C [24]. Эффект последовательного β -дейтерирования не обнаруживает кумулятивности; анализ результатов показывает, что величина k_H/k_D для одного аксиального атома β -дейтерия составляет 2,2, а для другого только 1,07. Обычно взаимодействие за счет гиперконъюгации между карбониевым центром и атомами дейтерия при разных β -углеродных атомах почти в точности аддитивны [17]. Большая величина одного из эффектов k_H/k_D и сильное отклонение от аддитивности указывают на то, что одна из аксиальных связей углерод — дейтерий способствует ионизации в переходном состоянии. Такое явление должно иметь место при сольволизе 3-метил-2-бутилтозилата

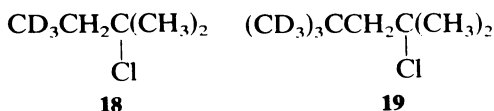
когда получаются продукты, характерные для перегруппированного 2-метил-2-бутилкатиона. Такие изотопные эффекты лучше всего рассматривать как пограничные между вторичными и первичными эффектами (см. вводный параграф к настоящей главе).

К сожалению, температурная зависимость изотопных эффектов β -дейтерия не так проста, как зависимость эффектов α -дейтерия. Сольволиз трет-бутилхлорида-D₉ в воде и в 50%-ном этаноле протекает обычным образом, почти все изотопные эффекты близки по энергии активации, а отношение A_H/A_D составляет около 0,9 [25]. С другой стороны, изотопные эффекты β -дейтерия при гидролизе различных изопропил-D₆-производных по существу не зависят от температуры [26]. Имеющиеся экспериментальные данные по этому вопросу обобщены в обзоре Шайнера [2].

Эти результаты нелегко интерпретировать. Поскольку изотопный эффект, по-видимому, является результатом уменьшения частот колебаний при ослаблении углерод-водородной связи в переходном состоянии, можно ожидать, что температурная зависимость будет иметь простую экспоненциальную форму. Возможны также случаи аномальной температурной зависимости для реакций со сложными механизмами, когда имеют место два или несколько конкурирующих процесса, соотношение между которыми изменяется с температурой (например, сольволиз по механизму S_N1 и замещение растворителя по механизму S_N2). При такой конкуренции могут получаться необычные аррениусовские параметры (разд. 10.2). С другой стороны, модельные расчеты показывают, что необычная температурная зависимость вполне вероятна для относительно малых изотопных эффектов (разд. 3.5.1). В настоящее время имеется только один надежный метод — интерполяция, с помощью которой измерения, сделанные при низких температурах для отдельных систем, можно сравнить при какой-нибудь общей температуре.

6.1.3. ДЕЙТЕРИЙ, УДАЛЕННЫЙ ОТ РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА

При сольволизе соединений, замещенных дейтерием в положениях более удаленных от реакционного центра, чем β -положение, изотопные эффекты обычно очень малы, а часто имеют обратную величину. При сольволизе соединений **18** и **19** в 80%-ном этаноле при 25°C общие изотопные эффекты k_H/k_D составляют 0,975 и 0,983 соответственно [2, 27]. Интерпретация таких малых эффектов в лучшем случае неопределенна, однако обычно обратные величины соответствуют индуктивным изотопным эффектам (разд. 6.4). Убедительным подтверждением индуктивной природы является сходство γ - и δ -эффектов. Обычно индуктивные эффекты уменьшаются примерно втрое с каждым промежуточным атомом углерода; соединение **19** имеет в три раза больше атомов дейтерия, чем соединение **18**.



Обратные вторичные изотопные эффекты наблюдаются также при гидролизе *n*-пропил- γ -D₃ и изобутил- γ -D₆-производных, протекающем, по видимому, по механизму S_N2 ($k_H/k_D = 0,92 - 0,97$), однако в случае неопентил-D₉-метансульфоната наблюдается обычный изотопный эффект ($k_H/k_D = 1,017$) [28, 29]. В этом случае природа эффекта менее ясна. Не следует ожидать, что в реакциях, протекающих по типу S_N2, индуктивные эффекты будут больше, чем в S_N1-реакциях, однако трудно приписать обратные эффекты большому стерическому уплотнению в переходном состоянии по сравнению с реагентом (разд. 6.3), когда такая стерически более затрудненная система, как неопентил, дает обычный эффект. Поскольку неопентильные производные могут реагировать по различным механизмам (сольволиз по типу S_N1 с участием метильной группы, разд. 6.1.5), их трудно сравнивать с другими системами.

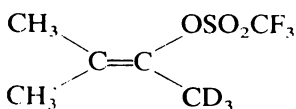
Попытки показать стерические изотопные эффекты при сольволизе не были удачны: в исследованных системах с максимальным стерическим напряжением наблюдаемые эффекты были слишком малы, а их интерпретация неоднозначна [30, 31].

Единственным случаем, в котором наблюдаются достаточные по величине изотопные эффекты дейтерия, удаленного от реакционного центра, оказались реакции циклических субстратов, в которых возможно трансаннулярное взаимодействие дейтерия с реакционным центром. Например, при ацетоллизе *цис*- и *транс*-циклооктил-5-D-брозилата при 36°C наблюдались изотопные эффекты k_H/k_D , равные 1,12 и 1,04 соответственно, и были обнаружены продукты трансаннулярной миграции водорода [32]. Возможно, что подобные системы являются единственным объектом применения изотопных эффектов дейтерия, удаленного от реакционного центра, для изучения механизмов реакций.

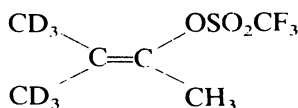
6.1.4. ДЕЙТЕРИЙ В НЕНАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМАХ

Вторичные изотопные эффекты дейтерия сыграли ключевую роль в исследовании механизмов сольволиза винильных и алленовых производных. Для интерпретации этих результатов не требуется новых концепций, и разработанные ранее представления (разд. 6.1.1 — 6.1.3) находят хорошее подтверждение и дальнейшее развитие.

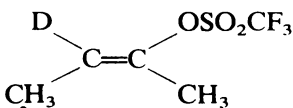
При сольволизе соединений 20 — 23 в 60%-ном водном этаноле при 75°C были получены следующие значения изотопных эффектов k_H/k_D : 1,54 (20), 0,96 (21), 1,25 (22) и 2,01 (23) [33]. Изотопный эффект для соединения 20 легко объясняется гиперконъюгацией метильной группы с образующимся винилкарбониевым ионом. Несколько больший эффект по сравнению с насыщенными системами (до 1,33 для третичных и 1,46 для вторичных; разд. 6.1.2) может быть результатом меньшей устойчивости и более выраженных электрооакцепторных свойств винилкарбониевого иона. Кроме того, он может возникать за счет меньшей длины связи $sp^3 - sp$ по сравнению со связью $sp^3 - sp^2$. Небольшой обратный эффект для соединения 21 может иметь индуктивную природу (разд. 6.1.3 и 6.4).



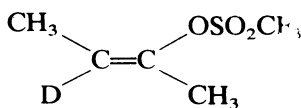
20



21



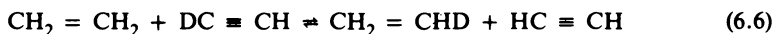
22



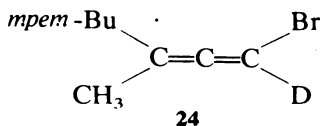
23

Особый интерес представляют значительные эффекты монодейтерированных соединений **22** и **23**. Здесь связи углерод — дейтерий ориентированы наиболее благоприятно (диздральные углы 0° и 180°) для перекрывания с электронодефицитными орбиталями α -углеродных атомов. Орбиталь не может полностью образоваться, а связь с уходящей группой полностью разорваться, иначе соединения **22** и **23** должны были бы дать идентичные изотопные эффекты. Тот факт, что эффекты этих соединений настолько различны, свидетельствует о том, что переходное состояние все еще до некоторой степени изогнуто. Образование электронодефицитной орбитали α -углеродного атома лучше всего рассматривать как некоторую гибридизацию sp^2 - и p -орбиталей. Большой эффект β -дейтерия в *транс*-положении по сравнению с *цис*-изомером напоминает хорошо известное отношение между константой спин-спинового взаимодействия и диздральным углом в спектрах ядерного магнитного резонанса [34] и может иметь общую с ним физическую природу.

В этой системе нельзя изучить эффект α -дейтерия, но путем сольволиза был получен карбониевый ион с вторичной алленовой группой. При сольволизе соединения **24** в 70%-ном трифторэтаноле при 60°C изотопный эффект $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ составляет $1,22 \pm 0,01$ [35]. По-видимому, этот эффект имеет ту же природу, что и изотопные эффекты α -дейтерия в насыщенных системах, а именно изменение гибридизации после ионизации, но он больше максимального эффекта для насыщенных бромидов, равного 1,12 (разд. 6.1.1). Эта разница легко объяснима тем, что изменение гибридизации от sp^2 до sp влечет за собой большую разницу энергий нулевых колебаний, чем изменение гибридизации от sp^3 до sp^2 . Это можно понять из сравнения факторов фракционирования (разд. 3.7) для следующих двух процессов:



Эти факторы равны соответственно 1,075 и 1,257, отношение их составляет 1,17. Таким образом, можно оценить максимальный эффект α -дейтерия для алленбромида как $1,17 \cdot 1,12 = 1,31$, что более чем достаточно для объяснения наблюдаемого эффекта [35].

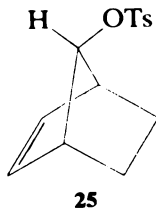


6.1.5. УЧАСТИЕ СОСЕДНИХ ГРУПП

Вторичные изотопные эффекты дейтерия в реакциях с предполагаемым участием соседних групп рассматривались в нескольких обзорах [36, 37]. Мы ограничимся здесь немногими примерами, иллюстрирующими потенциальные возможности такого подхода.

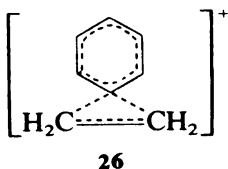
Для того чтобы решить, происходит ли данная реакция с участием соседней группы, нужно найти доказательство того, что связь с α -углеродным атомом в переходном состоянии отличается от соответствующей связи при обычном сольволизе, протекающем без способствующих реакции факторов. Помочь ответить на этот вопрос могут до некоторой степени изотопные эффекты α -дейтерия, по которым можно судить об изменениях гибридизации или стерического окружения, вызываемых участием соседних групп. Точно так же, чтобы проследить за изменениями при других атомах углерода, которые могут быть вовлечены в реакцию или на которые может влиять участие соседних групп, можно использовать замещение дейтерием при всех атомах углерода.

Следует иметь в виду, что делокализация электрона при участии соседних групп не сказывается на вторичных изотопных эффектах, если она не приводит к существенным изменениям связей при изотопно замещенном атоме углерода. То, что в соединении **25** двойная связь в сильной мере способствует ацетолиту, следует из резкого увеличения скорости (в 10^{11} раз) этой реакции по сравнению со скоростью для соответствующего насыщенного соединения [38], хотя изотопный эффект α -дейтерия $1,13 \pm 0,02$ только незначительно меньше эффекта, обычно наблюдаемого при ацетолите вторичных сульфонатов (разд. 6.1.1) [39]. Таким образом «обычные» величины вторичных изотопных эффектов дейтерия не обязательно свидетельствуют против участия в реакции соседних групп. Они только определяют пределы, до которых это участие может привести к изменениям ковалентной связи.



Примером использования вторичных изотопных эффектов для контроля участия арильной группы служит изучение α - и β -дейтерированных 2-арилэтил- и 2,2-диарилэтилпроизводных. При формолизе 2-фенилэтилтозилата, а также при формолизе и ацетолизе 2-(*п*-метоксифенил)этилтозилата и 2,2-дифенилэтилтозилата наблюдается общая картина: изотопный эффект α -дейтерия порядка 1,20 и отсутствие изотопного эффекта β -дейтерия в пределах ошибки эксперимента [40, 41]. Отсутствие изотопного эффекта β -дейтерия указывает на отсутствие стабилизации за счет гиперконъюгации, что, по-видимому, связано с участием арильной группы. Однако это участие не может вызывать достаточного ковалентного связывания между арильной группой и α -углеродным атомом, так как изотопный эффект α -дейтерия близок к предельному значению для эфиров сульфокислот (разд. 6.1.1).

Другим аргументом против значительного участия арильной группы является то, что в предельном случае переходное состояние должно быть похожем на симметрично построенный мостиковый фенониевый ион 26. В



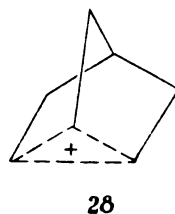
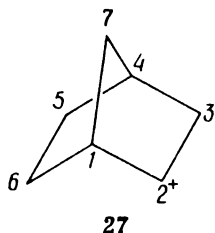
этом случае окружение α - и β -водородных атомов должно быть идентично, и изотопные эффекты при обоих положениях должны быть практически одинаковыми, не считая небольшой разницы (1 — 2%) между частотами колебаний α - и β -водородных атомов в реагенте [41].

Хотя картина несимметрично построенного мостикового переходного состояния довольно ясна, настоящим методом невозможно установить столь тонкие различия. Так, *п*-метоксифенильная группа должна быть гораздо эффективнее при делокализации электрона, чем фенильная группа, что подтверждается увеличением скорости сольволиза в присутствии *п*-метоксигруппы, однако в изотопных эффектах видимых различий не наблюдается.

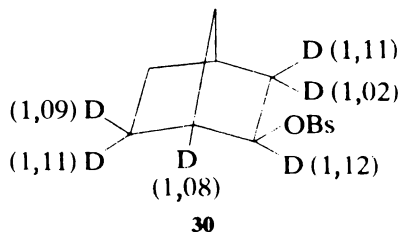
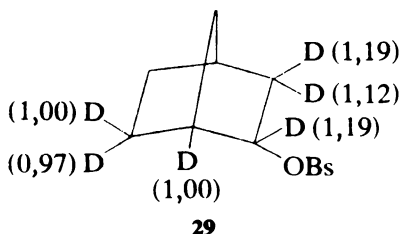
Предметом интенсивных исследований явились вторичные изотопные эффекты при сольволизе норборнилпроизводных. Результаты, полученные в этой области до 1968 г., рассмотрены в обзоре Санко и Борчика [36], которые внесли существенный оригинальный вклад в эти исследования. Здесь рассматривается пример из этих результатов в его современном виде.

Значительный интерес к этой системе возник в результате долго существовавших противоречивых представлений о природе промежуточных карбониевых ионов. Имелось общее согласие относительно *эндо*-норборнильных производных, дающих при сольволизе, по крайней мере изначально, обычный классический карбониевый ион (27). Что касается *экзо*-норборнильных производных, то многие исследователи считали, что они

ионизуются с образованием неклассического мостикового иона (28); другие, в особенности Браун, подвергали эту интерпретацию резкой критике. Поскольку в ионе 28 заряд делокализуется на атомы С-1 и С-2 и, кроме того, происходит изменение связей при атоме С-6 возможным способом решения этой проблемы является получение дейтерированных производных.



Хотя нет единого мнения о точном эффекте дейтерия при атоме С-2 в экзо-производных, в целом экспериментальные данные разных групп исследователей хорошо согласуются. Потенциальный источник трудностей связан с тем, что в некоторых условиях значительный внутренний возврат от перегруппированных ионов может перемешать дейтериевые метки и привести к смещению констант скоростей, однако почти во всех работах, особенно последних лет, эта возможность учитывается и на нее делается соответствующая поправка. Формулы 29 и 30 с цифрами, показывающими величины изотопных эффектов дейтерия в различных положениях, обобщают результаты сольволиза эндо- и экзо-норборнилброзилатов в 80%-ном этаноле [42]. Аналогичные по характеру результаты найдены для ацетоллиза эфиров сульфокислот.



Величины эффектов в соединении 29 хорошо согласуются с величинами, ожидаемыми для сольволиза, протекающего через образование классического карбониевого иона. Эффект α -дейтерия близок к максимальному значению для эфиров сульфокислот, а эффекты β -дейтерия при атоме С-3 сравнимы по величине с эффектами, наблюдаемыми для циклопентилброзилата в аналогичных условиях [43]. Если не считать возможного индуктивного эффекта, эффект β -дейтерия на атоме С-1 крайне незначителен, как и предполагается для связи углерод — дейтерий, перпендикулярной образующейся электронодефицитной p -орбитали атома С-2 (разд. 6.1.2). Атомы

γ -дейтерия при C-6 могут самое большее давать незначительный индуктивный эффект в классическом карбониевом ионе, и изотопные эффекты имеют ожидаемые величины.

Изотопные эффекты соединения 30 во многих важных отношениях отличаются от соответствующих эффектов соединения 29. β -Дейтерий при атоме C-3 обнаруживает меньшие эффекты, что указывает на уменьшение гиперконъюгации. Меньший эффект α -дейтерия свидетельствует о значительно большем связывании с атомом C-2 в соединении 30 по сравнению с соединением 29, а существенный эффект при атоме C-1 показывает, что здесь имеет место значительное изменение связи. Наконец, эффекты γ -дейтерия при атоме C-6 также указывают на изменения связей, которые происходят в таком направлении, что две связи углерод — дейтерий становятся почти эквивалентными в переходном состоянии. Все эти изменения хорошо объясняются переходным состоянием, похожим на неклассический ион 28. Неравенство величин k_H/k_D при атомах C-1 и C-3 указывает на то, что в переходном состоянии эти атомы не полностью эквивалентны (для подтверждения см. приведенное выше обсуждение 2-арилэтильной системы), хотя, конечно, и приближаются к эквивалентности. Хотя для некоторых различий между 29 и 30, по-видимому, можно найти другие объяснения, трудно представить, что какое-либо из этих объяснений будет таким же подходящим, как гипотеза неклассического карбониевого иона.

6.2. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

Сущность всех приведенных выше обсуждений сольволитических реакций отражает тот факт, что вторичные изотопные эффекты находят широчайшее применение в этой области. Аналогичные эффекты должны наблюдаться и действительно наблюдаются всегда, когда в лимитирующей стадии реакции происходит изменение силовых постоянных, включающих связь углерод — дейтерий. Очевидно, что теорию вторичных изотопных эффектов дейтерия можно распространить на другие реакции, включающие образование карбониевого иона, а также на прочие реакции с участием полярных групп, такие, как отщепление или присоединение по карбонильной группе. Затем мы рассмотрим несколько типичных примеров вторичных изотопных эффектов дейтерия в реакциях неполярных соединений.

В некоторых отношениях свободные радикалы аналогичны карбониевым ионам. При образовании и того и другого расщепляется обычная ковалентная связь с углеродом и остается не полностью заполненная орбиталь. Орбиталью радикала, занятой одним электроном, почти всегда (хотя и не исключительно) является p -орбиталь, аналогичная вакантной p -орбитали карбониевого иона. Таким образом, связывающие орбитали радикального центра будут иметь sp^2 -гибридизацию.

На основании такого представления можно предсказать, что образование радикала должно сопровождаться изотопным эффектом α -дейтерия, природа которого подобна природе эффектов α -дейтерия в сольволитиче-

ских реакциях; при этом происходит изменение sp^3 -гибридизации в реагенте до sp^2 - (или близкой к sp^2) гибридизации в переходном состоянии. Прекрасный набор примеров найден в работе Зельцера и соавторов (разд. 9.5) по разложению азосоединений до свободных радикалов, где величина изотопного эффекта α -дейтерия была использована как мера степени расщепления связи углерод — азот в переходном состоянии. Изотопные эффекты k_H/k_D в расчете на один атом дейтерия имели вполне приемлемые значения в области 1,13 — 1,16 (разд. 6.1.1).

Предсказать изотопные эффекты β -дейтерия в свободнорадикальных процессах труднее, так как взаимодействие p -орбитали неспаренного электрона радикала с углерод-водородными связями соседнего атома углерода может быть менее выгодным, чем соответствующее взаимодействие с участием вакантной и, следовательно, более электронодефицитной p -орбитали карбониевого иона. В ранних исследованиях радикальных реакций независимо были получены согласующиеся между собой результаты, показывающие малые, порядка 1,02, величины изотопных эффектов β -дейтерия в расчете на один атом дейтерия.

В работе, посвященной радикально-цепному разложению соединения **31**, было показано, что столь низкие значения изотопных эффектов не являются постоянными [44]. Эта реакция протекает согласно схеме 6.2. Относительные выходы метил- и этилхлоридов дают относительные скорости разложения алкоксирадикалов до метильного и этильного радикалов; сравнение этого отношения для недейтерированного соединения **31** и соединения **31**, в котором одна из групп C_2H_5 замещена группой CD_3CH_2 , дает изотопный эффект дейтерия при образовании этильного радикала.

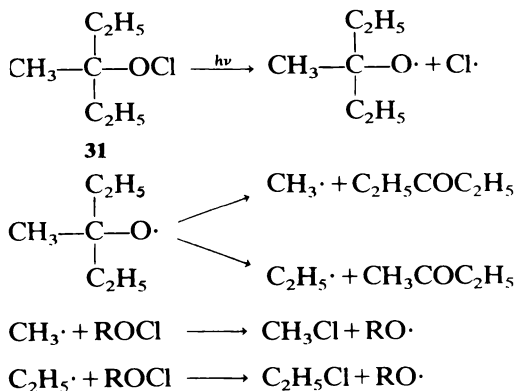


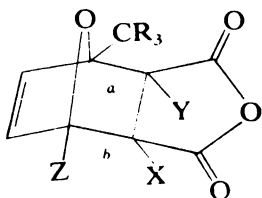
Схема 6.2. Радикально-цепное разложение *трет*-алкилгипохлоритов.

Измеренные величины k_H/k_D находились в области 1,236 — 1,271 и очень мало зависели от температуры в интервале от 0 до 80°C. Среднее значение k_H/k_D составляет 1,25 (1,08 на один атом дейтерия); это значи-

тельный эффект, хотя он меньше наибольшего значения, полученного для эффекта при сольволизе (до 1,46 для CD_3 ; разд. 6.1.2). Эти данные свидетельствуют о том, что этильный радикал представляет собой наиболее благоприятный случай, когда может проявиться большой изотопный эффект, поскольку здесь имеется только три атома дейтерия, на которые может делокализоваться неспаренный электрон, тогда как в других случаях либо имеется больше атомов дейтерия (*трет*-бутил- D_9), либо имеется ненасыщенная группа (1-фенилэтил-2,2,2- D_3), способная принять участие в делокализации спина [44].

Вторичные изотопные эффекты дейтерия широко применялись, с разной степенью эффективности, для изучения реакций с участием перициклических соединений. Этой довольно сложной области посвящен обзор [45]; здесь мы ограничимся одним примером, который хорошо иллюстрирует как возможности, так и проблемы метода.

Предметом огромного числа исследований было установление детального механизма реакции Дильса — Альдера с целью определить, происходит ли образование двух новых связей последовательно или в одной стадии и, если в одной стадии, то до какой степени образуется каждая из связей в переходном состоянии. Чтобы применить для решения этой проблемы вторичные изотопные эффекты, Зельцер выбрал для изучения обратную реакцию, термическое разложение аддукта Дильса — Альдера **32** [46]. Кинетический изотопный эффект k_{32a}/k_{32b} составляет $1,16 \pm 1,01$, что согласуется либо с постадийным разложением (быстрая вторая стадия), при котором k_H/k_D в расчете на один атом дейтерия составляет 1,16, либо с синхронным разложением, при котором величина k_H/k_D составляет 1,08 на один атом дейтерия. Величина k_{32a}/k_{32b} , равная $1,08 \pm 0,01$, означает, что связь *b* должна разрываться в медленной стадии. Однако эта реакция не может включать медленное расщепление связи *b* с последующим быстрым расщеплением связи *a*, поскольку тогда отношение $k_{32г}/k_{32д}$ должно быть существенно меньше единицы. В действительности при разложении эквимолярной смеси соединений **32г** и **32д** на 81 — 87% в остающихся реагентах не наблюдается измеримого перераспределения изотопов. Тогда остаются возможности или синхронного расщепления связей *a* и *b*, или постадийного расщепления с практически равной вероятностью и для расщепления связи *a*, и для расщепления связи *b* быть медленной стадией, после которой происходит быстрое расщепление неустойчивого промежуточного соединения.

**32**

- 32a** X = Y = R = Z = H
32б X = Y = D, R = Z = H
32в Z = D, X = Y = R = H
32г X = D, Y = R = Z = H
32д Y = D, X = R = Z = H
32е R = D, X = Y = Z = H

Для того чтобы решить, какая из этих возможностей реализуется, был изучен изотопный эффект k_{32a}/k_{32e} и найдено, что его величина составляет только $1,03 \pm 0,01$. Зельцер показал, что такой эффект слишком мал для постадийного расщепления, так как радикальный центр при атоме углерода, замещенном метильной группой, должен давать больший изотопный эффект. Этот эффект, конечно, намного меньше упоминавшегося выше эффекта для CD_3 -группы, равного 1,25; однако сравнение не совсем убедительно. Если процесс был постадийным, только половина из двух альтернативных процессов, определяющих скорость реакции, будет приводить к расщеплению связи α , понижая ожидаемый эффект приблизительно до 1,12. Делокализация электронной плотности двойной связью может вызывать дальнейшее существенное понижение эффекта. Следовательно, трудно установить некоторый безусловный нижний предел для ожидаемых изотопных эффектов при радикальном расщеплении связи α .

Учитывая вышесказанное, следует допустить, что синхронный механизм дает более приемлемое и простое объяснение всем имеющимся фактам. В частности, с учетом других данных, подтверждающих, что разложение соединения 32 происходит через реагентоподобное переходное состояние, величина k_H/k_D на один атом дейтерия, равная 1,08 для соединения 32b, представляется более подходящей, чем величина 1,16.

Другой областью, в которой было найдено значительное число вторичных изотопных эффектов дейтерия, является фотохимия. Однако интерпретация этих исследований может включать довольно специфичные аспекты теории изотопных эффектов, и читатели, интересующиеся этой областью, могут ознакомиться с обзором [47].

6.3. СТЕРИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Употребляя термин «стерический изотопный эффект», подразумевают изотопные эффекты, вызываемые стерическим затруднением. Подобные явления уже рассматривались в настоящей главе. Утверждалось, что уходящая или вступающая группа в нуклеофильных реакциях в алифатическом ряду повышает частоту деформационных колебаний углерод-водородных связей в α -положении к карбониевому центру (разд. 6.1.1). Эффект рассматривался как результат увеличения силовых постоянных, которое приводит к повышению частоты колебаний всех изотопов водорода и увеличению разделения между уровнями энергии нулевых колебаний изотопных осцилляторов. Можно и иначе рассмотреть это явление: в отсутствие внешнего воздействия изотопные углерод-водородные осцилляторы, как гармонические, так и ангармонические, имеют различную ширину вероятностных функций распределения или, выражаясь более классическим образом, имеют различные амплитуды. Таким образом, их чувствительность к стерическому затруднению различна; углерод-противовый осциллятор, энергия которого повышена за счет некоторого внешнего воздействия, требует наибольшего пространства по сравнению с углерод-дейтериевым или углерод-тригетериевым осциллятором. Последнее предположение широко принято при обсуждении явлений, которые стали известны как стерические изотопные эффекты.

По существу с этой точки зрения в 1960 г. обсуждали свои результаты исследователи-экспериментаторы, в частности Лефбек, Левеллин и Робертсон [28]; в то же время, в 1960 — 1961 гг., Бартелл подчеркивал важность стериических изотопных эффектов [48, 49] и предложил количественный теоретический подход [50]. В рассмотрении Бартелла было принято допущение, что в отсутствие стериических затруднений осциллятор должен быть гармоническим, несвязывающие взаимодействия вводились как общая функция потенциальной энергии, а эффект рассчитывался с помощью теории возмущений первого порядка. Как мы далее увидим, эффект получается таким же, как и при определении по увеличению силовых постоянных, но в принципе трактовка Бартелла учитывает также особенности возмущений, приводящих к ангармоничности.

6.3.1. ТРАКТОВКА БАРТЕЛЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Несвязывающие взаимодействия между осциллятором, подобным водороду в углерод-водородной связи, и некоторыми другими соседними атомами могут быть описаны с помощью теории возмущений первого порядка [50]. Рассмотрим сначала воображаемую ситуацию, когда взаимодействие отсутствует. Допустим, что в таких условиях относительное движение атома водорода и взаимодействующего с ним партнера около равновесного расстояния r_g может быть описано суперпозицией двух осцилляторов. Один из них соответствует движению водорода относительно углеродного атома, с которым он связан; этот осциллятор чувствителен к массе атома водорода. Другой осциллятор соответствует движению внутри остальной части молекулы; предполагается, что он нечувствителен к изотопной массе водорода. Общее отклонение расстояния между атомами r от равновесного значения r_g обозначают через x , а компоненты x , соответствующие двум осцилляторам, обозначают через x_m и x_s . Тогда

$$r - r_g = x = x_m + x_s$$

Предполагается, что смещения x_m и x_s подчиняются обычной функции распределения для основного состояния гармонического осциллятора; отсюда

$$P_m(x_m) = (2\pi\bar{x}_m^2)^{-1/2} \exp(-x_m^2/2\bar{x}_m^2) \quad (6.7)$$

$$P_s(x_s) = (2\pi\bar{x}_s^2)^{-1/2} \exp(-x_s^2/2\bar{x}_s^2) \quad (6.8)$$

где \bar{x}_m^2 и \bar{x}_s^2 — средние квадратичные значения смещений x_m и x_s . Среднее квадратичное значение общего смещения можно рассчитать следующим образом:

$$\bar{x}^2 = \overline{(x_m + x_s)^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (x_m + x_s)^2 P_m(x_m) P_s(x_s) dx_m dx_s =$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{+\infty} x_m^2 P_m(x_m) dx_m + \int_{-\infty}^{+\infty} x_s^2 P_s(x_s) dx_s = \\
&= \overline{x_m^2} + \overline{x_s^2}
\end{aligned} \tag{6.9}$$

Таким образом, среднее квадратичное значение общего смещения представляет собой сумму средних квадратичных значений компонент смещения. (Член, содержащий произведение $x_m x_s$, равен нулю, поскольку функции распределения P_m и P_s одинаковы в x_m и x_s соответственно.)

До сих пор мы предполагали, что отталкивание между несвязанными атомами отсутствует. Теперь введем его посредством потенциальной функции $V(r)$, где r — расстояние между водородом и взаимодействующим с ним атомом. Согласно теории возмущений, энергия возмущений первого порядка есть возмущение, усредненное по невозмущенной системе.

$$\bar{V}(r_g) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} V(r) P_m(x_m) P_s(x_s) dx_m dx_s \tag{6.10}$$

Чтобы получить удобное выражение для энергии возмущения, потенциальную функцию $V(r)$ разлагают в ряды Тейлора по равновесному расстоянию r_g и интегрирование (6.10) проводят член за членом. При этом все интегралы, содержащие подынтегральные выражения с нечетной степенью, оказываются равными нулю. Поскольку $r - r_g = x$, то

$$\begin{aligned}
V(r) = & V(r_g) + x V'(r_g) + \frac{1}{2} x^2 V''(r_g) + \frac{1}{6} x^3 V'''(r_g) + \\
& + \frac{1}{24} x^4 V^{iv}(r_g) + \dots
\end{aligned} \tag{6.11}$$

а поскольку $x = x_m + x_s$, то

$$\begin{aligned}
\bar{V}(r_g) = & V(r_g) + \frac{1}{2} V''(r_g) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x_m^2 P_m(x_m) dx_m + \int_{-\infty}^{+\infty} x_s^2 P_s(x_s) dx_s \right] + \\
& + \frac{1}{24} V^{iv}(r_g) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x_m^4 P_m(x_m) dx_m + \right. \\
& + 6 \int_{-\infty}^{+\infty} x_m^2 P_m(x_m) dx_m + \int_{-\infty}^{+\infty} x_s^2 P_s(x_s) dx_s + \\
& \left. + \int_{-\infty}^{+\infty} x_s^4 P_s(x_s) dx_s \right] + \dots = \\
= & V(r_g) + \frac{1}{2} V''(r_g) [\overline{x_m^2} + \overline{x_s^2}] + \\
& + \frac{1}{24} V^{iv}(r_g) [3(\overline{x_m^2})^2 + 6\overline{x_m^2} \overline{x_s^2} + 3(\overline{x_s^2})^2] + \dots = \\
= & V(r_g) + \frac{1}{2} \overline{x^2} V''(r_g) + \frac{1}{8} (\overline{x^2})^2 V^{iv}(r_g) + \dots
\end{aligned} \tag{6.12}$$

где для получения последнего выражения через \bar{x}^2 было использовано уравнение (6.9). Поскольку x_m есть компонент смещения, соответствующий осциллятору, зависящему от массы водорода, \bar{x}^2 зависит от массы через свой компонент \bar{x}_m^2 . Уравнение (6.12) показывает, что энергия возмущения зависит от четных производных функции $V(r)$ при равновесном расстоянии и что эффект увеличивается с увеличением среднего квадратичного значения общего отклонения от этого равновесного расстояния. Последнее и является причиной изотопного эффекта, и изотопное различие в энергии возмущения становится

$$\begin{aligned} [\bar{V}(r_g)]_H - [\bar{V}(r_g)]_D &= \frac{1}{2}(\bar{x}_H^2 - \bar{x}_D^2) V''(r_g) + \frac{1}{8}[(\bar{x}_H^2)^2 - (\bar{x}_D^2)^2] V^{iv}(r_g) + \dots \\ &= \frac{1}{2}(\bar{x}_H^2 - \bar{x}_D^2) [V''(r_g) + \frac{1}{4}(\bar{x}_H^2 + \bar{x}_D^2) V^{iv}(r_g)] + \dots \\ &\approx \frac{1}{2}(\bar{x}_{mH}^2 - \bar{x}_{mD}^2) [V''(r_g) + \frac{1}{2}\bar{x}_H^2 V^{iv}(r_g)] \end{aligned} \quad (6.13)$$

где x_H и x_D — полные смещения. В последнем члене более высокими знаменателями пренебрегают, и $\bar{x}_H^2 + \bar{x}_D^2$ заменяют на $2\bar{x}_H^2$. Среднеквадратичное смещение \bar{x}_m^2 пропорционально $\mu^{-1/2}$, где μ — приведенная масса осциллятора. Углерод-водородный осциллятор можно рассматривать как двухатомную молекулу, по крайней мере если движение преимущественно представляет собой валентные колебания; тогда

$$\begin{aligned} \frac{\bar{x}_{mD}^2}{\bar{x}_{mH}^2} &= \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}} \right)^{1/2} = \left(\frac{7}{13} \right)^{1/2} = 0,734 \\ [\bar{V}(r_g)]_H - [\bar{V}(r_g)]_D &= 0,133 \bar{x}_{mH}^2 [V''(r_g) + \frac{1}{2}\bar{x}_H^2 V^{iv}(r_g)] \end{aligned} \quad (6.14)$$

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению, рассмотрим функцию $V(r)$. Потенциальную функцию для отталкивания несвязанных атомов можно представить в виде

$$V(r) = A e^{-r/\rho} \quad (6.15)$$

где A и ρ — параметры с размерностями энергии и расстояния соответственно. Из уравнения (6.15) следует, что n -е производное дается формулой

$$V^{(n)}(r) = (-\rho)^{-n} A e^{-r/\rho} = (-\rho)^{-n} V(r) \quad (6.16)$$

Это означает, что все четыре производных положительны, что относится и к обоим членам в правой части уравнения (6.14). Кроме того,

$$V^{iv}(r) = \frac{V''(r)}{\rho^2}$$

Параметр ρ чаще всего имеет величину порядка 40 пм (0,4 Å) [51], так что, даже если для $(\overline{x_{\text{H}}^2})^{1/2}$ установлено такое высокое значение, как 25 пм (0,25 Å), отношение между двумя членами в правой части уравнения (6.14) будет равно

$$\frac{\frac{1}{2}\overline{x_{\text{H}}^2}V''(r_g)}{V''(r_g)} = \frac{\overline{x_{\text{H}}^2}}{2\rho^2} = 0,2$$

Таким образом, важными являются те оценки $\overline{x_{\text{mH}}^2}$ и r_g , для которых параметры функции $V(r)$ считаются известными.

Для осциллятора с приведенной массой μ_{CH} и частотой ν

$$\overline{x_{\text{mH}}^2} = \frac{h}{8\pi^2\mu_{\text{CH}}\nu}$$

где h — постоянная Планка. Если относительное движение атомов водорода и углерода представляет собой валентные колебания, частота может быть около 3000 см^{-1} , а μ_{CH} равно 12/13 единицы массы. Тогда $(\overline{x_{\text{mH}}^2})^{1/2}$ будет равно 7,8 пм (0,078 Å). Если движение носит характер деформационных колебаний, частота ν может быть значительно ниже, а величина $\overline{x_{\text{mH}}^2}$ больше.

Главный член уравнения (6.14) $0,133 \overline{x_{\text{mH}}^2} V''(r_g)$ может также быть выведен из простого наблюдения, что член, содержащий $V''(r_g)$ в (6.11), эквивалентен приращению $V''(r_g)$ к обычной силовой постоянной, дающему увеличение энергии нулевых колебаний. Разумным подходом к этому явлению служит рассмотрение первого члена уравнения (6.14) как изотопной разницы энергии, возникающей при увеличении силовой постоянной, вызванном стерическим затруднением.

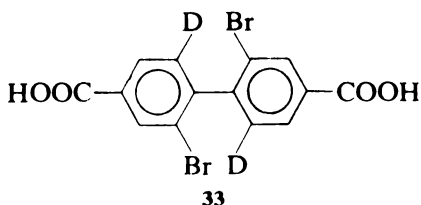
Если уравнение (6.14) применяют для решения кинетических проблем, разность энергий обычно должна быть рассчитана как для изотопных переходных состояний, так и для реагентов. Получающаяся при этом разница между этими разностями непосредственно сравнима с удвоенной разностью энергии нулевых колебаний, например в уравнениях (2.21) и (2.23), и должна учитываться как разность в ΔH^\ddagger .

Применение уравнения (6.14) к переходному состоянию содержит в себе интересное допущение. Поскольку теория возмущений первого порядка включает процедуру усреднения, необходимо допустить, что переходное состояние является долгоживущим по сравнению с периодом колебаний, так как в противном случае функция распределения для осциллятора не даст надежного среднего значения возмущения. В тех случаях, когда возможно количественное сравнение между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами, согласие оказывается удовлетворительным, что лишний раз убеждает в справедливости фундаментальных положений теории абсолютных скоростей.

6.3.2. ПРОВЕРКА ТЕОРИИ НА ПРИМЕРЕ ИНВЕРСИИ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ ДИАРИЛОВ

Поскольку фундаментальные положения теории абсолютных скоростей реакций до некоторой степени подвергаются испытаниям при применении теории Бартелла к скоростям реакций, желательно проверить эту теорию на системах, по возможности хорошо изученных. Такими системами являются пространственно затрудненные диарилы. Барьер, который должен быть преодолен при их инверсии, вызывается несвязанными взаимодействиями между заместителями, расположенными вблизи связи, по оси которой происходит вращение этих заместителей. Если в таком положении оказываются изотопные атомы водорода, разность эффективных энергетических барьеров инверсии для изотопных молекул будет мерой изотопного различия во взаимодействии между этим водородом и другим заместителем. Маловероятно, чтобы индуктивные изотопные эффекты влияли на скорость инверсии в такого рода системах.

Другим преимуществом диарильных систем является то, что переходное состояние инверсии этих систем было предметом ранних теоретических исследований методами изучения механизмов на молекулярном уровне. На основании результатов этих исследований можно узнать расстояния между несвязанными атомами, участвующими во взаимодействии. Это и побудило Меландера и Картера исследовать 2,2'-дибром-4,4'-дикарбоксидифенил [52], инверсия которого была изучена теоретически уже в 1940-х годах Вестхаймером и Майером [53, 54], а позднее Хаулеттом [51]. Меландер и Картер сравнивали скорости рацемизации оптически активных форм этой молекулы и ее 6,6'-дидейтеропроизводного (33) и нашли, что отношение k_D/k_H составляет около 1,18 ($k_H/k_D = 0,85$) в этаноле при температуре от -20 до $+1^\circ\text{C}$. Такое же отношение наблюдалось в ацетоне, диметилформамиде и водном гидроксиде натрия при температуре около 0°C .



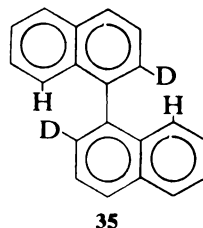
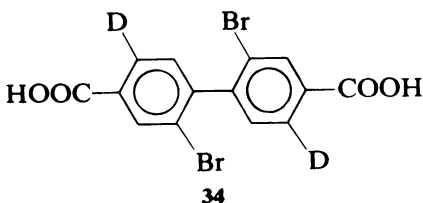
Соответствующая величина $\Delta\Delta G^\ddagger$ составляла около 380 Дж/моль (90 кал/моль), точность эксперимента недостаточна для того, чтобы разложить эту величину на вклады энтальпии и энтропии. На основании результатов Хаулетта, касающихся расстояния между несвязанными атомами водорода и брома и соответствующей потенциальной функции, а также исходя из допущений, что $(\overline{x_{mH}^2})^{1/2} = 9$ пм (0,09 Å), а $(\overline{x_H^2})^{1/2} = 25$ пм (0,25 Å) и что два несвязанных изотопных положения соприкасаются в переходном состоянии, но не в реагенте, можно предсказать, что величина $\Delta\Delta H^\ddagger$ будет составлять 420 Дж/моль (100 кал/моль). (В реагенте оба атома бро-

ма должны, вероятно, участвовать в вандерваальсовом взаимодействии.) Поскольку есть все основания полагать, что экспериментальная величина $\Delta\Delta G^\ddagger$ является по существу $\Delta\Delta H^\ddagger$, полученные результаты хорошо согласуются. В соответствии с более поздним исследованием изотопных эффектов с участием растворителя на примере родственного соединения оказалось, что специфическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем не имеет значения для скорости инверсии в воде (см. разд. 7.4).

Целесообразно рассмотреть один момент в вышеизложенном рассуждении. Расстояние между несвязанными атомами водорода и брома, рассчитанное Хаулеттом, принималось как расстояние r_g , т.е. расстояние в отсутствие взаимодействия между несвязанными атомами. Введение подобного грубого упрощения может улучшить предсказание. Такая процедура фактически эквивалентна использованию линейной части (двух первых членов) выражения (6.11) для нахождения нового положения равновесия осциллятора. Пренебрежение остальными членами не меняет частоту осциллятора и не вносит различия между изотопами. На следующей стадии третий и последующие члены выражения (6.11) прилагаются как возмущение к новому осциллятору, и тогда r_g означает новое равновесное расстояние. При этом результаты должны получаться лучше, чем если бы производные были взяты для отдельных положений, которые соответствуют равновесию при полном отсутствии отталкивания между несвязанными атомами.

Для того чтобы выяснить, может ли замещение дейтерием некоторых других положений бензольного ядра того же дифенила вызвать кинетический изотопный эффект, Картер и Юнгрен измеряли скорость рацемизации энантиомера 5,5'-дидейтеропроизводного (34) [55]. В пределах точности эксперимента, составляющей $\pm 2\%$, скорость рацемизации была такой же, как и для легкого соединения.

Картер и Лийефорс провели тщательное теоретическое изучение инверсии 1,1'-динафтила и рассчитали эффект по ΔH^\ddagger , вводя дейтерий в положение 2 и 2' (35) [56]. Полученная величина $\Delta\Delta H^\ddagger$, равная 400 Дж/моль (96 кал/моль), хорошо согласуется с экспериментальными результатами Картера и Далгрена [57].



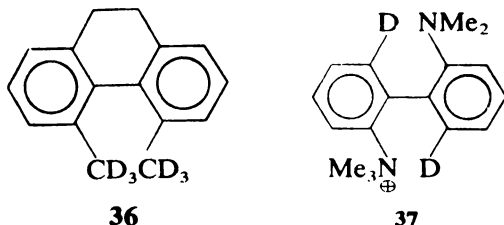
В этом случае контакт между несвязанными атомами имеет место для двух атомов водорода, один из которых является изотопом.

Из результатов, рассмотренных в этом разделе, очевидно, что наши представления о кинетических стерических изотопных эффектах по сущест-

ву правильны. Можно даже сказать, что эти результаты подтверждают концепцию об относительно долгоживущем переходном состоянии. Поэтому можно быть уверенным в том, что эффект этот точно так же проявляется и в менее изученных случаях. Трудность заключается в том, чтобы достигнуть какой-то приемлемой оценки, поскольку это предполагает достаточно точное знание межатомных расстояний в переходном состоянии.

6.3.3. НЕКОТОРЫЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ранее стерические изотопные эффекты в связи с инверсией дифенилов изучали Мислоу и сотрудники. Они нашли, что в бензольном растворе при 22°C величина k_D/k_H составляет 1,16₈ ($k_H/k_D = 0,86$) для 9,10-дигидро-4,5-диметилфенантрена и его тяжелого аналога, в котором две метильные группы полностью дейтерированы (36) [58].



В этом случае переходное состояние инверсии дифенила труднее поддается теоретическому рассмотрению; кроме того, положение осложняется тем, что метильные группы вовлекаются в несвязывающее взаимодействие уже в исходном состоянии.

Последний результат по инверсии дифенилов интересен как пример того, как стерические изотопные эффекты можно использовать для того, чтобы проследить, в каких положениях имеет место контакт между несвязанными атомами. Картер и Далгрэн [59] нашли, что при рацемизации в водном растворе при 73 — 98°C оптически активного 2-(N, N, N-триметил)-2'-(N, N-диметил)диаминодифенилкатиона, тяжелый аналог которого был дейтерирован в положениях 6 и 6' (37), величина k_D/k_H составляет около 1,17 ($k_H/k_D = 0,85$); однако Хейтнер и Леффек [60] не обнаружили изотопного эффекта в случае, когда все 15 положений метильных атомов водорода были полностью дейтерированы. Причина столь различного поведения объясняется, по-видимому, значительным отталкиванием между несвязанными между собой атомами азота или углерода триметиламмониевой группы и атомами водорода второго бензольного кольца.

Может показаться странным, что во всех приведенных здесь и в предыдущем разделе экспериментах наблюдались очень близкие по силе изотопные эффекты. Поскольку эти наблюдения проводились традиционными методами, скорости инверсии различных субстратов не слишком отличались.

Кроме того, субстраты были довольно близки по структуре, поэтому во всех экспериментах несвязывающие взаимодействия были практически одного порядка. Если обозначить через r^{\ddagger} расстояние между несвязанными атомами в переходном состоянии, возможно, что в двух различных случаях потенциальные энергии $V_1(r_1^{\ddagger})$ и $V_2(r_2^{\ddagger})$, грубо говоря, будут иметь одинаковую величину. Этим обусловлено также определенное сходство между производными значимых членов в выражении (6.14). С помощью (6.16) получаем

$$\frac{V_1^{(n)}(r_1^{\ddagger})}{V_2^{(n)}(r_2^{\ddagger})} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^n \frac{V_1(r_1^{\ddagger})}{V_2(r_2^{\ddagger})}$$

Как следует из данного Хаулеттом [51] перечня потенциальных функций для несвязанных атомов, параметры ρ для различных пар атомов очень близки по величине, поэтому оба отношения в правой части приблизительно равны единице.

Существуют, конечно и другие типы реакций, в которых стерические изотопные эффекты играют важную и даже доминирующую роль. Некоторые дополнительные ссылки можно найти в обзорной статье Картера и Меландера [61]. В сольволитических реакциях, например, наличие стерических изотопных эффектов оказывается неизбежным, поскольку отщепление уходящей группы связано с изменением пространственного окружения водорода в тех положениях, которые не слишком удалены от реакционного центра. Необходимо получить более точное представление о геометрии переходного состояния или разработать какой-то метод отдельной оценки эффектов различной природы. Как должно быть очевидно из содержания данной главы, имеется несколько видов вторичных изотопных эффектов водорода, которыми можно объяснить одинаковые, иногда умеренные отклонения от простейшего поведения.

6.4. ИНДУКТИВНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Рассмотренные в разд. 6.3 стерические изотопные эффекты могут быть достаточно хорошо объяснены на основании допущения, что углерод-водородный осциллятор в невозмущенном состоянии является гармоническим. Эти эффекты приписывают главным образом изотопному различию среднеквадратичного значения смещения, что делает изотопные осцилляторы несколько различными по чувствительности к возмущениям. Что касается мод валентных колебаний, то даже в отсутствие внешнего возмущения имеется определенная ангармоничность. Это означает, что потенциальную энергию нельзя точно описать квадратичной функцией смещения. Из спектроскопических данных следует, что сопротивление связи растяжению меньше, чем сжатию; сильное растяжение в конце концов приводит к диссоциации при некоторой конечной энергии, тогда как сжатие ведет к бесконечному увеличению потенциальной энергии. Поскольку приведенная масса для углерод-дейтериевого осциллятора больше, чем для углерод-

противного, уровень энергии нулевых колебаний последнего будет более высоким. Это означает, что средняя длина связи углерод — протий больше средней длины связи углерод — дейтерий, причем обе эти величины больше, чем расстояние при гипотетическом бесколебательном состоянии, которое является общим для двух изотопных соединений. Обсуждаемое здесь изотопное различие является разностью между величинами смещения от этого гипотетического равновесного расстояния. Различие в среднем расстоянии означает, что среднее электронное распределение несколько отличается для двух изотопных связей, что может вызвать изотопные различия в электростатических взаимодействиях. Уменьшение длины связи углерод — дейтерий по сравнению со связью углерод — протий будет также приводить к уменьшению расстояния и увеличению бокового взаимодействия между дейтерием и другими лигандами при том же углеродном атоме.

Халеви [62] показал, что влияние такой ангармоничности на изотопные углерод-водородные связи можно рассматривать как обычный индуктивный эффект заместителя: дейтерий действует как более электронодонорный (или более электроположительный) заместитель, чем обычный легкий водород. Другими словами, взаимодействие между положительным зарядом и углеродным концом связи энергетически более предпочтительно в связи углерод — дейтерий, чем в связи углерод — протий.

Это явление не следует рассматривать как различие в природе вторичного изотопного эффекта, возникающее за счет изменений силовых постоянных. Как показал Халеви [62], приближение положительного заряда к углеродному концу связи углерод — водород увеличивает силовую постоянную, а следовательно, и частоту колебаний углерод-водородного осциллятора. Таким образом, оно будет увеличивать разделение между уровнями энергии нулевых колебаний углерод-противного и углерод-дейтериевого осцилляторов, поэтому расход энергии в случае связи углерод — дейтерий должен быть меньше, чем в случае связи углерод — протий. Таким образом, изотопный эффект можно выразить (по крайней мере, приближенно) с помощью уравнения (2.23), если возможно определить приемлемые значения частот (или силовых постоянных). Однако для качественного рассмотрения легче и удобнее пользоваться концепцией индуктивного эффекта, аналогичного эффектам, вызываемым неизотопными заместителями. Это подразумевает обсуждение с точки зрения влияния заместителя на потенциальную энергию, а не с точки зрения характера колебаний, который трудно реально описать. Следует, однако, иметь в виду, что такого рода индуктивный эффект не соответствует возмущению поверхности потенциальной энергии, как это имеет место с неизотопными заместителями, так как изотопные молекулы имеют одинаковую поверхность потенциальной энергии до очень высокой степени точности.

Очевидно также, что нельзя провести резких различий между эффектами, рассмотренными в этом разделе, и стерическими эффектами, обсуждавшимися в разд. 6.3. Небольшие различия усредненной геометрии между

изотопными молекулами могут вызвать различия в несвязывающих взаимодействиях, которые можно рассматривать как эффекты стерического происхождения. Важно избежать риска несколько раз объяснять одно и то же явление, если ему даются различные названия. Более глубокое и количественное рассмотрение взаимосвязей между различными представлениями можно найти в обзорной статье Халеви [62] или, в кратком изложении, в работе Халеви, Нуссима и Рона [63].

Тот факт, что замещение дейтерием приводит к эффектам, очень близким тем, которые возникают при введении заместителя с меньшей электроотрицательностью, чем у обычного водорода, следует, например, из некоторых экспериментальных результатов Стрейтвизера и Клейна [64], которые измеряли разность $pK_D - pK_H$ для диссоциации некоторых органических кислот при температуре около 25°C. Было найдено, что эта разность составляет $0,030 \pm 0,004$ для DCOOH и HCOOH и $0,014 \pm 0,002$ для CD_3COOH и CH_3COOH . Особый интерес представляет тот факт, что последняя разность оказалась того же порядка, что и разность, найденная для пивалиновой кислоты, $(CD_3)_3CCOOH$ и $(CH_3)_3CCOOH$. Троекратное увеличение числа атомов дейтерия почти полностью компенсируется тем, что замещение имеет место на один углеродный атом дальше от реакционного центра. Обычно индуктивные эффекты уменьшаются приблизительно в три раза на каждый углеродный атом между заместителем и реакционным центром. Общий эффект небольшой, $pK_D - pK_H = 0,014$ для уксусной кислоты соответствует величине $K_H/K_D = 1,033$ или разности констант диссоциации, равной 1%, в расчете на один атом дейтерия.

Кинетический изотопный эффект, по всей вероятности имеющий индуктивную природу, упоминался в разд. 6.1.2. Так, было найдено, что при сольволизе соединения 5 и соответствующего легкого аналога в 60%-ном этаноле при 45°C величина k_H/k_D составляет 0,986. Такие слабые изотопные эффекты легко перекрываются эффектами, вызываемыми гиперконjugацией, как это, по-видимому, имеет место в случае родственного изотопного соединения 4.

Предполагалось также, что изотопные углерод-водородные связи имеют различную поляризуемость (см., например, обзорную статью Халеви [62]). Можно ожидать, что из-за несколько более сжатой структуры электронного облака связи углерод — дейтерий эта связь будет менее поляризуемой, чем связь углерод — протий. Поэтому при увеличении электронного дефицита первоначально более выраженные электронодонорные свойства связи углерод — дейтерий будут понижаться. Стрейтвизер и Клейн [64] нашли, что при диссоциации при 25°C бензойной кислоты с пентадейтерированным бензольным ядром разность $pK_D - pK_H$ составляет $0,010 \pm 0,002$, а величина K_H/K_D равна 1,02; согласно данным Баттса и Спиннера [65] для сопряженной пиридину кислоты, в которой пять ароматических атомов водорода замещены дейтерием, величина K_H/K_D равна 1,04₈ при 25°C. Весьма вероятно, что эти эффекты имеют индуктивную природу. Баттс и Спиннер сообщают, однако, что при введении заместителя в положение 4 молекулы пиридина эффект остающихся четырех атомов

дейтерия ослабевает в ряду $\text{NH}_2 \approx \text{MeO} > \text{Cl} > \text{NO}_2$ и равен соответственно 1,02₈; 1,02₇; 1,01₃ и 0,96₆. Таким образом, для нитропроизводного относительная сила кислоты оказывается даже обратной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Winstein S., Robinson G. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 169 (1958).
2. Shiner V. J., Jr., Chap. 2 in: C. J. Collins, N. S. Bowman, Eds., Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
3. Streitwieser A., Jr., Jagow R. H., Fahey R. C., Suzuki S., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2326 (1958).
4. Mocek M. M., Stewart R., Can. J. Chem., **41**, 1641 (1963).
5. Shiner V. J., Jr., Buddenbaum W. E., Murr B. L., Lamaty G., J. Am. Chem. Soc., **90**, 418 (1968).
6. Shiner V. J., Jr., Dowd W., J. Am. Chem. Soc., **93**, 1029 (1971).
7. Harris J. M., Hall R. E., Schleyer P. v. R., J. Am. Chem. Soc., **9**, 2551 (1971).
8. Shiner V. J., Jr., Fisher R. D., J. Am. Chem. Soc., **93**, 2553 (1971).
9. Streitwieser A., Jr., Dafforn G. A., Tetrahedron Lett., 1263 (1969).
10. Llewellyn J. A., Robertson R. E., Scott J. M. W., Can. J. Chem., **38**, 222 (1960).
11. Leffek K. T., Llewellyn J. A., Robertson R. E., Can. J. Chem., **38**, 1505 (1960).
12. Leffek K. T., Can. J. Chem., **42**, 851 (1964).
13. Seltzer S., Zavitsas A., Can. J. Chem., **45**, 2023 (1967).
14. Westaway K. C., Tetrahedron Lett., 4229 (1975).
15. Shiner V. J., Jr., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2925 (1953).
16. Lewis E. S., Boozer C. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6306 (1952); **76**, 791, 794 (1954).
17. Shiner V. J., Jr., Murr B. L., Heinemann G., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2413 (1963).
18. Servis K. L., Borčić S., Sunko D. E., Tetrahedron, **24**, 1247 (1968).
19. Fisher R. D., Seib R. C., Shiner V. J., Jr., Szele I., Tomić M., Sunko D. E., J. Am. Chem. Soc., **97**, 2408 (1975).
20. Sridharan S., Vitullo V. P., J. Am. Chem. Soc., **9**, 8093 (1977).
21. Shiner V. J., Jr., Humphrey J. S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2416 (1963).
22. Hehre W. J., Acc. Chem. Res., **8**, 369 (1975).
23. Sunko D. E., Szele I., Hehre W. J., J. Am. Chem. Soc., **9**, 5000 (1977).
24. Shiner V. J., Jr., Jewett J. G., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1382 (1965).
25. Hakka L., Queen A., Robertson R. E., J. Am. Chem. Soc., **87**, 161 (1965).
26. Leffek K. T., Robertson R. E., Sugamori S. E., Can. J. Chem., **39**, 1989 (1961).
27. Jewett J. C., Dunlap R. P., J. Am. Chem. Soc., **90**, 809 (1968).
28. Leffek K. T., Llewellyn J. A., Robertson R. E., J. Am. Chem. Soc., **8**, 6315 (1960).
29. Blandamer M. J., Robertson R. E., Can. J. Chem., **42**, 2137 (1964).
30. Karabatsos G. J., Sonnichsen G. C., Papaioannou C. G., Scheppele S. E., Schone R. L., J. Am. Chem. Soc., **89**, 463 (1967).
31. Barclay L. R. C., Mercer J. R., MacAulay P. J., Can. J. Chem., **53**, 3171 (1975).
32. Parker W., Watt C. I. F., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1647 (1975).
33. Stang P. J., Hargrove R. J., Dueber T. E., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 843 (1974).
34. Karplus M., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2870 (1963).
35. Schiavelli M. D., Ellis D. E., J. Am. Chem. Soc., **95**, 7916 (1973).
36. Sunko D. E., Borčić S., Chap. 3 in: Collins C. J., Bowman N. S., Eds., Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.

37. *Scheppele S. E.*, Chem. Rev., **72**, 511 (1972).
38. *Winstein S., Shatavsky M., Norton C., Woodward R. B.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4183 (1955).
39. *Eliaison R., Tomić M., Borčić S., Sunko D. E.*, Chem. Commun., 1490 (1968).
40. *Saunders W. H., Jr., Ašperger S., Edison D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2421 (1958).
41. *Saunders W. H., Jr., Glaser R.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3586 (1960).
42. *Maskill H.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 8482 (1976).
43. *Stoffer J. O., Christen J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3190 (1970).
44. *Tsolis A., Hunt P. P., Kochi J. K., Seltzer S.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 992 (1976).
45. *Dolbier W. R., Jr.*, Chap. 2 in: Bunce E., Lee C. C., Eds., Isotopes in Organic Chemistry, Vol. 1, Isotopes in Molecular Rearrangements, Elsevier, Amsterdam, 1975.
46. *Seltzer S.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1534 (1965).
47. *Swenton J. S.*, Chap. 5 in: Bunce E., Lee C. C., Eds., Isotopes in Organic Chemistry, Vol. 1, Isotopes in Molecular Rearrangements, Elsevier, Amsterdam, 1975.
48. *Bartell L. S.*, Tetrahedron Lett., No. 6, p. 13 (1960).
49. *Bartell L. S.*, Iowa State J. Sci., **36**, 137 (1961).
50. *Bartell L. S.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3567 (1961).
51. *Howlett K. E.*, J. Chem. Soc., 1055 (1960).
52. *Melander L., Carter R. E.*, Acta Chem. Scand., **18**, 1138 (1964).
53. *Westheimer F. H., Mayer J. E.*, J. Chem. Phys., **14**, 733 (1946).
54. *Westheimer F. H.*, J. Chem. Phys., **15**, 252 (1947).
55. *Carter R. E., Junggren E.*, Acta Chem. Scand., **22**, 503 (1968).
56. *Carter R. E., Liljefors T.*, Tetrahedron, **32**, 2915 (1976).
57. *Carter R. E., Dahlgren L.*, Acta Chem. Scand., **23**, 504 (1969).
58. *Mislow K., Graeve R., Gordon A. J., Wahl G. H., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1199 (1963); **86**, 1733 (1964).
59. *Carter R. E., Dahlgren L.*, Acta Chem. Scand., **24**, 633 (1970).
60. *Heitner C., Leffek K. T.*, Can. J. Chem., **44**, 2567 (1966).
61. *Carter R. E., Melander L.*, p. 1 in: Gold V., Ed., Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 10, Academic, London, 1973.
62. *Halevi E. A.*, p. 109 in: Cohen S. G., Streitwieser A., Jr., Taft R. W., Eds., Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 1, Interscience, New York, 1963.
63. *Halevi E. A., Nussim M., Ron A.*, J. Chem. Soc., 866 (1963).
64. *Streitwieser A., Jr., Klein H. S.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2759 (1963).
65. *Batts B. D., Spinner E.*, J. Chem. Soc. B, 789 (1968).

ГЛАВА 7

Изотопные эффекты растворителя

В предыдущих главах мы рассматривали эффекты, обусловленные наличием изотопных атомов в одном из реагентов химической реакции, а растворитель считался неизотопным. Теперь рассмотрим ситуацию, когда растворитель является доминирующим, а иногда единственным изотопным соединением. Чтобы влияние такого растворителя на скорость реакции было измеримым, определенная доля растворителя должна отличаться по изотопному составу от остальной части растворителя. Это означает, что изотопные растворители должны быть доступны в больших количествах, поэтому область их применения ограничивается растворителями, изотопными по водороду, а набор изотопов ограничивается протием и дейтерием. Заметное влияние на скорость реакций растворенных веществ можно ожидать только в тех случаях, когда атомы водорода этих веществ участвуют в обмене с растворителем или когда имеется некоторое специфическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, как это происходит с так называемыми протонными растворителями. В этих растворителях водород способен участвовать в обмене, и они могут взаимодействовать с полярными растворенными соединениями вследствие общих диполь-дипольных сил и(или) в результате образования типичных водородных связей.

Наиболее изученным растворителем, в том числе и в отношении, представляющем интерес для рассматриваемых в данной главе процессов, является вода. Легкая и тяжелая вода имеет очень близкие свойства (см., например, обзорную статью Голда [1]) и служит хорошим примером того, что в целом структура изотопных молекул почти не зависит от массы изотопного ядра. Для целей настоящего рассмотрения достаточно считать, что изотопные молекулы воды имеют совершенно одинаковый объем, а отношение плотностей D_2O и H_2O соответствует отношению их молекулярных масс, т.е. приблизительно равно 20:18. До тех пор пока в качестве единицы концентрации используется молярность, растворы равной концентрации имеют одинаковое отношение между числом молекул растворенного вещества и растворителя, независимо от изотопного состава растворителя. Главные различия между системами, изотопными в отношении растворителя, возникают обычно из-за различий в колебательных свойствах. Все, что было сказано в данном разделе о воде, можно считать справедливым и для других протонных растворителей.

Такие реагенты, как ионы водорода или гидроксила, находятся в состоянии постоянного обменного равновесия с водой; то же происходит с окси- и аминогруппами любого растворенного вещества. Взаимодействия между растворенным веществом и растворителем без формального обмена могут быть очень различными по силе. При существующем определении растворенного вещества к этим взаимодействиям относятся очень многие процессы, начиная от образования ковалентной связи и кончая слабыми дипольными взаимодействиями. Общее название для всех этих явлений — «сольватация». Если сольватную оболочку можно было бы включить в растворенное вещество, растворы вели бы себя идеально, но структура растворенного вещества была бы слишком сложной и представляла бы трудности для исследования в различных отношениях. Поэтому предпочтительнее рассматривать простые растворенные вещества и вводить поправки к свободной энергии, учитывающие отклонения от идеальности. Изменения свободной энергии, связанные с изменениями сольватации, в обычном смысле этого слова, могут быть так же важны для свободной энергии, как и те изменения свободной энергии, которые связаны с изменением внутренних связей реагентов.

В современной форме теория изотопных эффектов растворителя была разработана Голдом [2] и Крезге [3] и опубликована в их фундаментальных статьях 1960 и 1964 годов соответственно. По этим статьям, а также по двум последующим обзорным статьям Голда [1] и Олбери [4] прослеживается развитие этого нового теоретического подхода, который можно назвать *теорией фракционирования*. Эта теория оказалась способной унифицировать и объяснить простым образом экспериментальные данные, которые были получены ранее, но требовали количественной обработки. Сравнительные обзорные статьи в этой области опубликованы также Лаутоном и Робертсоном [5] и Шоуэнзом [6].

Интерес к изотопным эффектам растворителя возникает частично из надежды узнать что-либо о переходном состоянии по его взаимодействию с растворителем, а частично из желания углубить знания о роли растворителя в химических реакциях. Последнее особенно важно, так как из практики мы знаем, что путь и скорость реакции могут сильно зависеть от растворителя; однако природа взаимодействий все еще остается недостаточно полно известной.

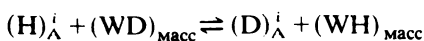
7.1. ТЕОРИЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Молекулы протонного растворителя подвержены сильному влиянию окружающих молекул, и мы не будем пытаться описать их поведение с помощью функций распределения, как это делалось для молекул растворенного вещества в гл. 2. Общее рассмотрение основывается на факторах фракционирования — феноменологическом описании в терминах равновесия изотопного обмена между атомами водорода в определенных положениях и растворителем. Этот метод будет применяться как к обмену водорода между различными положениями самого растворенного вещества, так

и к обмену между молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку и находящимися в остальном объеме растворителя. Поскольку свободная энергия обмена обычно отличается для переходного состояния и реагентов, изотопный состав растворителя будет влиять на активационное равновесие (разд. 2.1.1), а отсюда и на скорость реакции.

Допустим, что мы имеем дело с растворами, настолько разбавленными, что изотопный состав в объеме растворителя можно считать независимым от сольватации и обмена растворенных веществ и, следовательно, постоянным в ходе реакции. Допустим также, что коэффициенты активности равны единице или по крайней мере не зависят от изотопного состава растворенных веществ. Более того, предположим, что смесь изотопных растворителей идеальна, а возможным влиянием изотопного состава растворителя на коэффициенты активности, так же как и влиянием переноса, не учитываемым факторами фракционирования, можно пренебречь.

Легкую форму растворителя обозначают через WH, тяжелую — через WD, а обе вместе независимо от изотопа обозначают через WL. Растворенное вещество A может иметь способный к обмену водород в положениях, принадлежащих самому растворенному веществу, а также в различных положениях его сольватной оболочки. Для целей настоящего рассмотрения неважны специфические различия между этими типами положений; для учета всех положений с заметным фракционированием внутри или вблизи вещества A используется формула $A(H)^1(H)^2 \dots (H)^a$, где H указывает на то, что в данный момент эти положения заняты протием, а верхние значки указывают номера положений. Для простоты используют символ $(H)_A^i$, обозначающий водород в положении i растворенного вещества A. Предполагается, что обмен водорода между всеми положениями a и остальной массой растворителя мгновенный и потому всегда имеется равновесие. Изотопный обмен между положением i вещества A и растворителем



имеет константу равновесия ϕ_A^i , или фактор фракционирования:

$$\phi_A^i = \frac{[(D)_A^i][WH]}{[(H)_A^i][WD]} = \frac{[(D)_A^i]/[(H)_A^i]}{[WD]/[WH]} \quad (7.1)$$

где [WD] и [WH] — концентрация растворителя в массе. Если мольная доля тяжелого растворителя в массе составляет x , выражение (7.1) можно записать в виде

$$\frac{[(D)_A^i]}{[(H)_A^i]} = \phi_A^i \frac{[WD]}{[WH]} = \frac{x\phi_A^i}{1-x}$$

Отсюда можно вывести выражение для доли молекул A, содержащих протий в положении i :

$$\frac{[(H)_A^i]}{[(L)_A^i]} = \frac{[(H)_A^i]}{[(H)_A^i] + [(D)_A^i]} = \frac{1-x}{1-x+x\phi_A^i} \quad (7.2)$$

где L — водород независимо от изотопного различия.

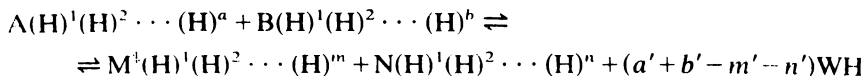
Для каждого положения в молекуле A справедливо уравнение, аналогичное (7.2). Следовательно, доля молекул A, содержащих протий во всех положениях a, будет

$$\frac{[A(H)^1(H)^2 \dots (H)^a]}{[A(L)^1(L)^2 \dots (L)^a]} = \frac{(1-x)^a}{\prod_i (1-x+x\phi_A^i)} \quad (7.3)$$

Уравнение типа (7.3) применимо к любым растворенным частицам в смеси растворителей WD и WH. С помощью таких уравнений можно изучать влияние изотопного состава растворителя на эффективное равновесие между растворенными веществами.

7.1.1. ПРИМЕНЕНИЕ К СКОРОСТЯМ РЕАКЦИЙ

Как объяснялось в разд. 2.1.1, теория абсолютных скоростей реакций предсказывает, что скорость химической реакции управляется равновесием между переходным состоянием и реагентами. Допустим, что изотопный состав растворителя влияет на скорость реакции только путем воздействия на активационное равновесие, которое можно записать, как в (2.1). (Это означает, что возможными изотопными различиями в отношении частоты распада пренебрегают. К этому вопросу мы вернемся в разд. 7.3.1 в связи с рассмотрением факторов фракционирования для атомов водорода, находящихся в процессе переноса.) Допустим, что при образовании переходного состояния M^* имеются только два реагента A и B и только один побочный продукт N. Такое допущение делается в целях упрощения, однако общность рассмотрения при этом не страдает. Поскольку предполагается, что все виды частиц находятся в равновесии, можно рассмотреть следующее равновесие между целиком легкими частицами, даже если растворитель представляет собой смесь WD и WH:



где a' , b' , m' и n' — положения сольватации в A, B, M^* и N соответственно. Необходимо отдельно учитывать сольватацию, поскольку обычные химические формулы учитывают «внутренние» атомы водорода и не учитывают атомы водорода сольватных оболочек. Как указывалось выше, $(H)^i$ обозначает любой из этих двух видов атом водорода, способный участвовать в обмене. Поскольку в выражении для равновесия числа ато-

мов водорода, даваемые обычными химическими формулами, должны совпадать, справедливо следующее уравнение:

$$(a - a') + (b - b') = (m - m') + (n - n')$$

которое можно также записать в виде

$$a + b - m - n = a' + b' - m' - n'$$

Константа равновесия для приведенного выше равновесия между протийсодержащими частицами та же, что была бы для полностью легкой системы, при условии справедливости основного нашего допущения: растворители WD и WH при смешивании ведут себя идеально. Поскольку в системе, представляющей смесь растворителей, скорость реакции определяется общей концентрацией переходных состояний, это и есть эффективное равновесие между частицами A, B, M[‡] и N независимо от их изотопного состава. Удельная скорость k_x в смеси WD и WH и скорость k_0 в чистом растворителе имеют такое же отношение, что и соответствующие константы активационного равновесия:

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{\frac{[M^{\ddagger}(L)^1(L)^2 \cdots (L)^m][N(L)^1(L)^2 \cdots (L)^n][WL]^{a'+b'-m'-n'}}{[A(L)^1(L)^2 \cdots (L)^a][B(L)^1(L)^2 \cdots (L)^b]}}{\frac{[M^{\ddagger}(H)^1(H)^2 \cdots (H)^m][N(H)^1(H)^2 \cdots (H)^n][WH]^{a'+b'-m'-n'}}{[A(H)^1(H)^2 \cdots (H)^a][B(H)^1(H)^2 \cdots (H)^b]}}$$

Большой числитель в правом члене — эффективная константа активационного равновесия в смеси растворителей, а большой знаменатель — константа равновесия в чистом WH. Последняя, однако, имеет то же значение, что и в смеси растворителей, как это объяснялось выше. Таким образом, все концентрации можно рассматривать как относящиеся к системе смеси растворителей, и уравнения типа (7.3) можно применять к различным химическим частицам. Заметив, что $[WL]/[WH] = ([WD] + [WH])/[WH] = (1 - x)^{-1}$ и что вышеприведенное отношение сохраняется между числами a' , b' , m' , n' и a , b , m , n , получаем

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{\prod_i^m (1 - x + x\phi_{\ddagger}^i) \prod_i^n (1 - x + x\phi_N^i)}{\prod_i^a (1 - x + x\phi_A^i) \prod_i^b (1 - x + x\phi_B^i)} \quad (7.4)$$

Наличие побочного продукта N при образовании переходного состояния — довольно редкий случай, поэтому второе произведение в числителе часто отсутствует. Но даже при его наличии можно записать числитель в виде одного произведения с индексом «акт», указав тем самым, что все множители принадлежат к той стороне активационного равновесия, в которой частицы находятся в активированном состоянии. Точно так же

знаменатель можно записать как одно произведение, связанное с реагентами (индекс «реаг»), тогда

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{\prod_i^{\text{акт}} (1 - x + x\phi_{\text{акт}}^i)}{\prod_i^{\text{реаг}} (1 - x + x\phi_{\text{реаг}}^i)} \quad (7.5)$$

Если одна из частиц А, В, М* и N не участвует в обмене или не подвергается заметной сольватации, соответствующие сомножители в уравнениях (7.4) и (7.5) отсутствуют. Сольватация или обмен без перераспределения изотопов, т.е. с $\phi = 1$, приводит к тому же результату. В случае больших молекул процесс активации может не затрагивать некоторых частей молекулы; сольватная оболочка и равновесие обмена этих частей могут быть практически одинаковы для реагентов и для переходного состояния. Тогда соответствующие сомножители в числителе и знаменателе уравнения (7.5) взаимно сократятся, и это уравнение будет содержать только те множители, которые относятся к обмену или сольватации, действительно отличающимся для реагентов и для переходного состояния.

Изменение скорости реакции с увеличением мольной доли тяжелого растворителя лучше всего изучать, рассматривая производную

$$\frac{d \ln k_x}{dx} = \sum_i^{\text{акт}} \frac{\phi_{\text{акт}}^i - 1}{1 - x + x\phi_{\text{акт}}^i} - \sum_i^{\text{реаг}} \frac{\phi_{\text{реаг}}^i - 1}{1 - x + x\phi_{\text{реаг}}^i}$$

Поскольку знаменатель всегда положителен, факторы $\phi_{\text{акт}}^i > 1$ и $\phi_{\text{реаг}}^i < 1$ вызывают повышение скорости при увеличении доли тяжелого растворителя. В полностью дейтерированном растворителе $x = 1$, и уравнение (7.5) дает отношение

$$\frac{k_1}{k_0} = \frac{\prod_i^{\text{акт}} \phi_{\text{акт}}^i}{\prod_i^{\text{реаг}} \phi_{\text{реаг}}^i} \quad (7.6)$$

Полезно рассмотреть выражения (7.1) и (7.6) с точки зрения свободной энергии. Согласно первому уравнению, изменение свободной энергии при изотопном обмене в положении i молекулы А дается выражением

$$-\Delta G_{\text{А},i}^0 = RT \ln \phi_{\text{А}}^i \quad (7.7)$$

При $\phi_{\text{А}}^i > 1$ происходит обогащение тяжелым изотопом в соответствующем положении. (Однако, как правило, факторы фракционирования такого рода меньше единицы.) Когда один моль $(\text{Н})_{\text{А}}^i$ замещается дейтерием из массы растворителя, а протий уходит к растворителю, потеря свободной

энергии при единичной концентрации составляет $RT \ln \phi_A^i$. Из уравнения (7.6) можно получить разность свободной энергии активации реакций в легкой и тяжелой средах

$$\begin{aligned} \Delta G_0^* - \Delta G_1^* &= RT \ln k_1 - RT \ln k_0 = \\ &= \sum_i^{\text{акт}} RT \ln \phi_{\text{акт}}^i - \sum_i^{\text{реак}} RT \ln \phi_{\text{реак}}^i. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Сравнение (7.8) и (7.7) показывает, что эта разность свободной энергии равна свободной энергии, освобождающейся при замещении протонов атомами дейтерия во всех способных к обмену положениях на «активированной стороне» активационного равновесия и одновременном соответствующем изменении на стороне реагентов, что обуславливает баланс изотопного сольватированного водорода, участвующего в обмене с массой растворителя. Если $\phi_{\text{акт}}^i > 1$ и $\phi_{\text{реак}}^i < 1$, величины свободной энергии взаимодействуют, давая $\Delta G_0^* > \Delta G_1^*$, т.е. $k_1 > k_0$. На основании принципов, изложенных в гл. 2, можно предположить, что высокие колебательные частоты водорода в способных к обмену положениях на активированной стороне и низкие частоты на стороне реагентов должны делать справедливым неравенство $k_1 > k_0$.

Слабое фракционирование. В случае незначительного фракционирования, т.е. когда фактор ϕ близок к единице, трудно провести различие между действием некоторых факторов ϕ , которые близки к единице, и немногими факторами ϕ , которые могут быть несколько отличны от единицы. Это следует из приближения

$$\begin{aligned} \ln \prod_i (1 - x + x\phi_i)^{r_i} &= \sum_i r_i \ln [1 + x(\phi_i - 1)] \approx \\ &\approx x \sum_i r_i (\phi_i - 1) \approx \\ &\approx \ln \left[1 + x \sum_i r_i (\phi_i - 1) \right] = \\ &= \ln [1 + x(\phi_\Sigma - 1)] \end{aligned}$$

справедливого для $\phi_i \leq 1$ и $r_i \leq 0$, если $|\phi_i - 1| \ll 1$. Таким образом, ϕ_Σ , определенное как $\phi_\Sigma = 1 + \sum_i r_i (\phi_i - 1)$, функционально почти эквивалентно нескольким ϕ в числителе и знаменателе. Из уравнения (7.5) и третьего члена вышеприведенного выражения следует также, что при тех же условиях $\ln(k_\chi/k_0)$ является линейной функцией x ; этот факт можно использовать, чтобы отделить слабую, неспецифическую сольватацию средой от более

специфического взаимодействия в нескольких характеристических положениях, как было предложено Олбери [4]. В той же статье Олбери показывает, что лучшим методом исследования в водных растворах является определение скоростей при $x = 0, 0,5$ и 1 , а не измерение скорости при нескольких произвольных значениях x . Методы обработки таких данных можно найти в цитируемой статье [4].

7.1.2. ПРАВИЛО СРЕДНЕГО ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО

До сих пор мы обозначали растворитель через WH, т.е. имелось в виду, что в каждой молекуле только один атом водорода способен к обмену, как в метаноле или его гомологах. Приведенное выше рассмотрение будет все еще справедливо для воды при условии, что два атома водорода могут рассматриваться как независимые. Тогда доля x атомов D и доля $1 - x$ атомов H соответствуют пропорции $D_2O:HDO:H_2O = x^2:2x(1 - x):(1 - x)^2$, и константа равновесия для процесса



равна 4. Эта величина близка к истинной, экспериментальное значение для жидкой воды при $20^\circ C$ составляет $3,78 \pm 0,03$ [7]. Тот факт, что равновесие изотопного распределения такого рода до хорошего приближения управляется только числами симметрии, известен под названием «правила среднего геометрического». Происхождение этого названия становится очевидным из того факта, что это правило справедливо для воды, если функция распределения для смешанной молекулы HDO является средним геометрическим функций распределения для молекул D_2O и H_2O без учета чисел симметрии. Бигеляйзен [8] теоретически показал, что это правило почти точно выполняется для молекул газообразных веществ, имеющих не слишком высокие колебательные частоты, но то, что оно служит все еще хорошим приближением для водородсодержащих молекул в жидком состоянии, подобно воде, является лишь эмпирическим фактом. (Обсуждение с соответствующими ссылками можно найти в обзорной статье Олбери [4], в которой указывается, что, поскольку правило среднего геометрического только приближенно выполняется для воды, лучше всего проводить измерения при $x = 0,5$.) Далее будем исходить из допущения, что правило среднего геометрического справедливо для всех молекул с несколькими эквивалентными атомами, таких, как $CH_3OH_2^+$ и H_3O^+ . В последнем случае подразумевается, что частицы D_3O^+ , HD_2O^+ , H_2DO^+ и H_3O^+ должны находиться в отношении $x^3:3x^2(1 - x):3x(1 - x)^2:(1 - x)^3$.

7.2. ЛИОНИЙ- И ЛИАТ-ИОНЫ В ИЗОТОПНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Лионий- и лиат-ионы имеют особо важное значение в химических реакциях, происходящих в протонных растворителях. Их поведение в изотоп-

ных растворителях, особенно в воде, было предметом нескольких исследований, и их факторы фракционирования были определены без помощи реагирующих систем.

7.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТОРОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

В принципе добавление растворяемого вещества к протонному растворителю должно привести к разделению атомов водорода на различные классы: один соответствует положению обмена или сольватации, другой — массе растворителя. Для простоты будем считать, что в молекулах растворенного вещества имеется только одно положение, по которому происходит обмен или сольватация, хотя в действительности может существовать несколько таких эквивалентных положений в одной и той же молекуле. Если имеет место фракционирование, то изотопный состав в этих положениях и в массе растворителя будет отличаться. Любой физический метод, которым измеряется изотопный состав водорода одного класса или соотношение между количествами одного изотопа в обоих классах, может служить средством для определения фактора фракционирования. Наиболее часто применяемым методом служит определение химического сдвига с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса, впервые проведенное Голдом [9] и Крезге и Олдером [10]. Из-за быстрого обмена наблюдаемый химический сдвиг является средним между сдвигом протона в соответствующем положении и в растворителе. Изменение соотношения протонов в обоих классах вызывает и изменение среднего химического сдвига, поэтому по величине последнего можно рассчитать соотношение соответствующих протонов. Зависимость между распределением протонов и фактором фракционирования можно получить из выражения (7.2). Допустим, что имеется n эквивалентных положений $(H)_A$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{(n[(H)_A]/[WH])_{x=0}}{(n[(H)_A]/[WH])_{x=x}} &= \frac{[(L)_A]/[WL]}{[(H)_A]/[WH]}_{x=x} = \\ &= \left(\frac{[(L)_A]}{[(H)_A]} \times \frac{[WH]}{[WL]} \right)_{x=x} = \\ &= \frac{1-x+x\phi_A}{1-x} (1-x) = 1-x+x\phi_A \end{aligned}$$

Измерение сдвига в чистом WH ($x = 0$) и в смеси WH и WD ($x = x$) дает величину ϕ_A . Первое равенство в вышеприведенном выражении зависит от того факта, что число протонов каждого класса для $x = 0$ должно быть равно соответствующему числу L (водород любого вида) в смешанном растворителе. В соответствии с настоящей, несколько идеализированной теорией число эквивалентных положений n сокращается. Даже в соответствии

с более сложной теорией, учитывающей стехиометрию, число эквивалентных положений не может быть точно определено. Однако эти числа можно узнать из измеренных величин ϕ или из независимых данных (см., например, статью Голда и Кессика [11]). Как мы увидим далее, при использовании общепринятых не слишком усложненных формул для лионий- и лиат-ионов теория оказывается соответствующей эксперименту.

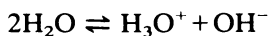
В приведенном рассмотрении предполагалось, что помимо водорода растворителя существует только один класс атомов водорода. Учет сольватации иона и противоиона может внести дальнейшие усложнения при условии, что такая сольватация приводит к перераспределению изотопов. Обсуждение подобных случаев можно найти в статьях Голда и Гриста [12, 13] и Тэйлора и Томлинсона [14], а также в обзоре Олбери [4].

7.2.2. ФОРМУЛЫ И ФАКТОРЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЛИОНИЙ- И ЛИАТ-ИОНОВ

Уравнения (7.4) и (7.5) были выведены как отношение между двумя константами активационного равновесия; нетрудно понять, что в случае обычных констант равновесия получаются аналогичные уравнения. Так, отношение эффективных констант равновесия в смешанном растворителе и в чистом протийсодержащем растворителе можно записать в виде [ср. с уравнением (7.5)]:

$$\frac{K_x}{K_0} = \frac{\prod_{\text{прод}} (1 - x + x\phi_{\text{прод}}^i)}{\prod_{\text{реак}} (1 - x + x\phi_{\text{реак}}^i)} \quad (7.9)$$

где числитель правой части уравнения относится к продуктам реакции. Применим это выражение к аутопротолизу воды, который в соответствии с имеющимися в настоящее время представлениями можно записать как



Фактор фракционирования лионий-иона обычно обозначают символом l ; фактор фракционирования для иона гидроксила обозначим ϕ_{OL} ; тогда (7.9) можно переписать в виде

$$\frac{K_x}{K_0} = (1 - x + xl)^3 (1 - x + x\phi_{\text{OL}}) \quad (7.10)$$

Эту функцию двух параметров, x и ϕ_{OL} , из которых последний менее известен, чем l , можно заменить выражением через K_1/K_0 и l , если ионное произведение K_1 для D_2O экспериментально определено. При $x = 1$

$$\frac{K_1}{K_0} = l^3 \phi_{\text{OL}}$$

или

$$\phi_{\text{OL}} = \left(\frac{K_1}{K_0} \right) l^{-3}$$

При подстановке этого выражения в (7.10) предсказываемая функциональная зависимость K_x/K_0 от x принимает вид

$$\frac{K_x}{K_0} = (1 - x + xl)^3 \left[1 - x + x \left(\frac{K_1}{K_0} \right) l^{-3} \right] \quad (7.11)$$

Если же допустить, что только один атом водорода переходит в катионную частицу, равновесие должно быть записано в виде



и уравнение (7.9) дает выражение

$$\frac{K_x}{K_0} = (1 - x + xl)(1 - x + x\phi_{\text{OL}})$$

Для чистой D₂O

$$\frac{K_1}{K_0} = l\phi_{\text{OL}}$$

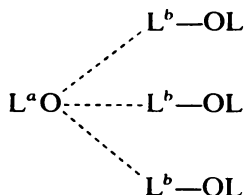
и вместо (7.11) мы должны получить

$$\frac{K_x}{K_0} = (1 - x + xl) \left[1 - x + x \left(\frac{K_1}{K_0} \right) l^{-1} \right] \quad (7.12)$$

Голд и Лоу [15] нашли, что с точки зрения воспроизводимости экспериментальных результатов уравнение типа (7.11) лучше, чем такое уравнение, как (7.12). Реальное различие между уравнениями (7.11) и (7.12) при одинаковых значениях l очевидно из величин для $x = 0,5$, которые составляют 0,424, 0,504 и 0,567 для (7.11), (7.12) и линейной интерполяции соответственно; при этом предполагается, что $l = 0,69$ и $K_0/K_1 = 7,5$ — значения, которые приблизительно справедливы при 25°C. В действительности, уравнение (7.11), соответствующее трем эквивалентным атомам водорода в водородном ионе, настолько хорошо описывает изменение ионного произведения воды от x , что не остается сомнений в правильности используемой формулы H_3O^+ .

При выводе уравнения (7.11) мы записали ϕ_{OL} как $(K_1/K_0)l^{-3}$; используя вышеприведенные значения, получаем $(7,5)^{-1}(0,69)^{-3} = 0,41$. В этом расчете предполагается наличие одного атома водорода. При том же допущении результаты Хайнзингера и Уэстона по изотопному составу паровой фазы концентрированных водных растворов NaOH и KOH дают величину $\phi_{\text{OL}} = 0,48$ [16]. Поскольку фактор фракционирования для L_3O^+ ниже

фактора для $L_2O (= 1)$, для этого одного атома следует ожидать величину, бо́льшую единицы. Объясняется это тем, что важную роль играет ближайшая сольватная оболочка иона гидроксила, атомы водорода в которой имеют факторы фракционирования ниже единицы, а величина ϕ_{OL} является средним фактором фракционирования. Таким образом, фракционирование ионов гидроксила представляет более сложную проблему, чем фракционирование ионов водорода. Голд и Грист [13] показали, например, что изменение ионного произведения воды в зависимости от доли дейтерия можно хорошо объяснить, допустив следующую структуру сольватированного иона гидроксила:



Здесь каждая неподеленная электронная пара гидроксильного кислорода вовлечена в водородную связь с атомом водорода воды. Положение L^a имеет фактор фракционирования ϕ_a , положения L^b имеют фактор фракционирования ϕ_b , а остальные атомы водорода молекулы воды, как предполагают, не обнаруживают заметного перераспределения изотопов по отношению к массе атомов водорода. Тогда вместо (7.10) мы должны записать

$$\frac{K_x}{K_0} = (1 - x + xI)^3 (1 - x + x\phi_a) (1 - x + x\phi_b)^3 \quad (7.13)$$

Это уравнение очень хорошо воспроизводит экспериментальное изменение ионного произведения в зависимости от x в интервале значений ϕ_a от 1,2 до 1,5 и ϕ_b от 0,65 до 0,70. Олбери предлагает использовать значения 1,20 и 0,70 соответственно [4].

Может показаться странным, что оба уравнения (7.10) и (7.13) будут хорошо воспроизводить один и тот же набор экспериментальных данных. Это должно означать, что функции $(1 - x + x\phi_{OL})$ и $(1 - x + x\phi_a)(1 - x + x\phi_b)^3$ почти одинаковы в интервале $0 \leq x \leq 1$ при вышеприведенных значениях ϕ . Простой расчет показывает, что такое приближительное равенство выполняется с удивительной степенью точности. Это иллюстрирует также трудность отнесения единственного набора значений ϕ подгонкой теоретической кривой к экспериментальным результатам ограниченной точности. Как показывает сравнение с факторами фракционирования L_3O^+ и L_2O , гораздо вероятнее, что предложенные Голдом и Гристом значения ϕ_a и ϕ_b являются более точными величинами, чем значение ϕ порядка 0,4 — 0,5 для одного атома водорода; поэтому предложенные значения и были приняты.

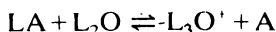
Численное подобие функций (7.10) и (7.13) подтверждает справедливость вышеизложенного рассуждения, указывая на то, что водородный ион содержит три эквивалентных водорода. Более того, уравнение (7.12) требует для одного гидроксильного водорода величину ϕ_{OL} , равную лишь $(7,5 \cdot 0,69)^{-1} = 0,19$, которая кажется маловероятной также и для среднего фактора фракционирования и совсем не согласуется с цитированным выше экспериментальным значением, полученным Хайнзингером и Уэстоном.

Более простой случай по сравнению с гидроксильным ионом представляет метилат-ион в метаноле поскольку он не имеет в первичной частице атома водорода, способного участвовать в обмене. Измерения методом ядерного магнитного резонанса [12, 17] дают величину фактора фракционирования, равную 0,74 при 33,5°C. Несомненно, что эта величина относится к ближайшей сольватной оболочке, и естественно предположить для сольватированного метилат-иона формулу $[(MeOL)_3OMe]^-$.

По аналогии с водородным ионом лионий-ион в метаноле должен, по-видимому, иметь формулу $MeOL_2^+$; измерения методом ядерного магнитного резонанса дают величину l , равную 0,62, при 33,5°C [12].

7.2.3. СИЛА КИСЛОТ

Эксперимент показывает, что в тяжелой воде слабые кислоты слабее, чем в обычной, легкой воде. Если записать равновесие диссоциации одноосновной кислоты



и допустить, что вокруг A^- не происходит заметной сольватации с фракционированием, уравнение (7.9) дает соотношения

$$\frac{K_x}{K_0} = \frac{(1 - x + xl)^3}{1 - x + x\phi_{LA}} \quad (7.14)$$

и

$$\frac{K_1}{K_0} = \frac{l^3}{\phi_{LA}} = \frac{(0,69)^3}{\phi_{LA}} = \frac{0,33}{\phi_{LA}}$$

или

$$\Delta pK = pK_1 - pK_0 = 0,48 + \log \phi_{LA}$$

Голд и Лоу измеряли величину ϕ_{LA} для уксусной кислоты методом ядерного магнитного резонанса и нашли, что она близка к единице [18]. Кроме того, они измеряли K_x как функцию от x с помощью стеклянного электрода и установили, что (7.14) воспроизводит результаты намного лучше, чем

соответствующее уравнение, выведенное при допущении, что водородный ион содержит только один атом водорода, способный к обмену.

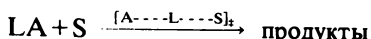
Поведение уксусной кислоты очень характерно для большинства слабых кислот, для которых наблюдаемое значение ΔpK составляет около 0,5 [19]. Для сильных кислот эта величина иногда несколько меньше.

7.3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

Известно несколько механизмов катализа кислотами и основаниями. Здесь мы не пытаемся рассмотреть поведение всех кислот и оснований в отношении изотопных эффектов растворителя, а обсудим только некоторые вопросы, главным образом возможные пути применения вышеизложенных принципов, а также функциональные зависимости, которые можно ожидать.

7.3.1. ПЕРЕНОС ВОДОРОДА НА СТАДИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

В некоторых катализуемых кислотой реакциях стадия, определяющая скорость, состоит в переносе ядра водорода от молекулы кислоты к субстрату. В качестве первого примера рассмотрим протонирование субстрата S одноосновной кислотой LA; последующие стадии реакции не имеют значения с точки зрения кинетики. Таким образом, наше исследование может быть ограничено реагентами и переходным состоянием протонирования:



Здесь над стрелкой приведено переходное состояние. Используя уравнение (7.5) и пренебрегая эффектом сольватации, можно записать

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{1 - x + x\phi_{\pm}}{1 - x + x\phi_{LA}} \quad (7.15)$$

Таким образом, переносимый в ходе реакции водород рассматривается как обычный, способный к обмену водород даже в переходном состоянии. Возможность такого рассмотрения очевидна из постулата, что переходное состояние находится в термодинамическом равновесии с реагентами и, следовательно, с LA, а последний в свою очередь находится в равновесии с растворителем. Следовательно, переходное состояние должно находиться в равновесии обмена с растворителем, и ϕ_{\pm} может быть определено.

В некоторых типах реакций водород переносится в такое положение продукта, где он недоступен для обмена. Тогда ϕ_{\pm} можно определить с помощью изотопного анализа продукта и сравнения с изотопным составом растворителя. Такое ϕ_{\pm} связывает изотопное отношение в данном положении продукта и соответствующее отношение в растворителе согласно урав-

нению (7.1). Хотя между этими положениями и нет обмена, представляется естественным определить такое соотношение, поскольку обменное равновесие с переходным состоянием существовало непосредственно перед тем, как водород стал «замороженным». Но корректно ли рассматривать ϕ_{\pm} , определенное таким анализом продукта, как фактор фракционирования для переходного состояния? При таком рассмотрении предполагается, что изотопный состав в продукте точно такой же, как и в соответствующем положении переходного состояния.

В разд. 2.1.1 скорость реакции рассматривали как произведение концентрации переходного состояния и частоты разложения переходного состояния. При обсуждении (2.20) в разд. 2.1.2 отмечалось, что отношение констант скоростей изотопных реакций можно рассматривать как произведение константы равновесия изотопного обмена между переходным состоянием и реагентом и отношения между изотопными частотами разложения. Если последнее отношение отличается от единицы, что вполне вероятно, отношение образующихся изотопных продуктов не будет равно отношению изотопных переходных состояний. Упрощенный вариант теории переходного состояния констатирует, что все переходные состояния распадаются с одинаковой скоростью, kT/h ; такой постулат может разрешить нашу дилемму. С другой стороны, в гл. 2 соотношения изотопных частот распада рассматривались как реально существующие, и, согласно любому разумному предсказанию, в случаях, подобных настоящему, они едва ли равны единице.

По-видимому, наиболее простой подход заключается в том, чтобы продолжать рассматривать определенное по составу продукта ϕ_{\pm} как обычный фактор фракционирования, но, применяя его к переходному состоянию, помнить, что оно включает поправку на отношение частот распада. Если фактор фракционирования нельзя определить из анализа продукта и он должен быть найден каким-то косвенным путем из данных по скорости реакции, его следует рассматривать таким же образом, поскольку скорость зависит не только от общей концентрации переходных состояний, но также и от частоты разложения каждого изотопного вида молекул. [Различия последних не принимались во внимание при выводе уравнений (7.4) и (7.5).] Тогда можно надеяться, что величины ϕ_{\pm} , определенные непосредственно и косвенным образом, должны быть сравнимы между собой, хотя они могут оказаться трудно сравнимыми с факторами фракционирования для более долгоживущих частиц.

Если мы ищем первичный изотопный эффект в случае, подобном обсуждаемому, изотопный состав продукта должен быть сравним с составом реального реагента, которым является LA, а не растворитель. Состав растворителя заметно не меняется в ходе реакции, и можно просто записать

$$\frac{[\text{PH}]}{[\text{PD}]} = \frac{k_{\text{H}}[\text{HA}]}{k_{\text{D}}[\text{DA}]}$$

где PH и PD — два изотопных продукта. Отношения $[\text{PH}]/[\text{PD}]$ и

$[HA]/[HD]$ не зависят от степени превращения и оба связаны с изотопным составом растворителя факторами фракционирования ϕ_* и ϕ_{LA} . Тогда k_H/k_D можно выразить следующим образом:

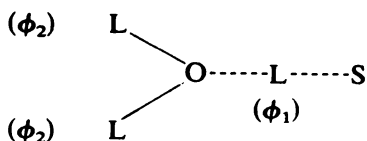
$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{[DA]/[HA]}{[PD]/[PH]} = \frac{\phi_{LA}}{\phi_*} \quad (7.16)$$

[Этот результат такой же, что и полученный из уравнения (7.15) при $x = 1$ и обратном отношении k_1/k_0 . Однако два набора символов k_H/k_D и k_0/k_1 имеют различное значение.] Таким образом, следует ожидать, что отношение ϕ_{LA}/ϕ_* будет иметь тот же порядок, что и обычное отношение констант скоростей для первичного изотопного эффекта протий/дейтерий. Как указывалось в разд. 7.2.3, факторы фракционирования для слабых кислот, подобных уксусной, часто близки к единице, и, следовательно, можно ожидать, что ϕ_* будет довольно мало. Физическая причина этого заключается главным образом в малой энергии нулевых колебаний, связанных обычно с движением водорода в процессе переноса (разд. 2.2). Благодаря малой энергии нулевых колебаний легкие изотопы имеют тенденцию к обогащению в этом положении. Отношение между частотами разложения также вносит свой вклад в уменьшение ϕ_* (ср. с изложенным выше рассмотрением).

В статье Шоуэна, упомянутой во введении к настоящей главе [6], даются простые правила для оценки факторов фракционирования. Автор исключает из общего рассмотрения атомы водорода в процессе переноса и определяет первичные изотопные эффекты через отношение k_H/k_D , ограничивая таким образом рассмотрение фракционирования вторичными эффектами, вызываемыми изотопным водородом в равновесии обмена с растворителем. Это различие следует иметь в виду при обращении к цитируемой статье.

Как упоминалось в разд. 7.2.3, величина ϕ_{LA} для уксусной кислоты в воде близка к единице. В таких случаях k_x становится приблизительно линейной функцией от x с отрицательным наклоном, как предсказывает уравнение (7.15) и как наблюдали Голд и Уотермэн [20]. Мы не будем обсуждать этот случай, а рассмотрим водородный ион как донор протона.

Если в реакции такого же типа L_3O^+ является донором протона, мы должны учитывать два разных вида способного к обмену водорода в переходном состоянии: водород в процессе переноса и два других атома водорода, которые находятся в состоянии, промежуточном между состояниями в L_3O^+ и состоянием в воде. Обозначим факторы фракционирования следующим образом:



и из уравнения (7.5) получим .

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{(1-x+x\phi_1)(1-x+x\phi_2)^2}{(1-x+xl)^3} \quad (7.17)$$

где l — фактор фракционирования трех положений в реагенте L_3O^+ . Если ϕ_1 доступен из анализа продукта, ϕ_2 может быть получен другим путем, через отношение предельных скоростей при $x = 1$, $k_1/k_0 = \phi_1\phi_2^2/l^3$.

Как предположил Крезге [3], фактор фракционирования ϕ_2 для атомов водорода в состоянии, промежуточном между L_3O^+ и L_2O , может, по-видимому, быть использован для измерения степени переноса водорода в переходном состоянии. В разд. 7.1.1 указывалось, что $RT \ln \phi$ является мерой изменения свободной энергии изотопного обмена в данном положении. Если это положение промежуточное по своей природе, представляется возможным испытать линейную интерполяцию в соответствующем интервале свободной энергии. Если относительную степень переноса водорода обозначить через α ,

$$RT \ln \phi_2 = (1-\alpha)RT \ln l + \alpha RT \ln 1 = (1-\alpha)RT \ln l$$

или

$$\phi_2 = l^{1-\alpha} \quad (7.18)$$

Если ϕ_1 недоступно для прямого измерения, отношение скоростей при $x = 1$ можно использовать для выражения ϕ_1 :

$$\phi_1 = \left(\frac{l^3}{\phi_2^2} \right) \frac{k_1}{k_0} = l^{1+2\alpha} \frac{k_1}{k_0} \quad (7.19)$$

и тогда (7.17) можно записать в виде

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{(1-x+xl^{1+2\alpha}k_1/k_0)(1-x+xl^{1-\alpha})^2}{(1-x+xl)^3} \quad (7.20)$$

Если отношение k_1/k_0 известно из экспериментальных данных, в выражении (7.20) остается только один неизвестный параметр α , который, по-видимому, можно получить путем вычерчивания кривой по точкам. Аналогичное утверждение можно сделать и относительно выражения (7.17), поскольку один из параметров ϕ_1 или ϕ_2 можно исключить посредством использования отношения предельных скоростей k_1/k_0 .

Параметр α в (7.20) предназначен для измерения того же свойства переходного состояния, что и показатель степени в уравнении Бренстеда; оба параметра используют один и тот же интервал от нуля до единицы. Между ними нет фундаментального соотношения, тем не менее они тесно связаны. Голд показал, что (7.20) можно вывести из уравнения Бренстеда при условии, что последнее применимо к реакционной способности двух других

кислот HL_2O^+ и DL_2O^+ в отношении отдачи протона и дейтерия соответственно [1]. Допущение [2], что между способностью быть донором протона и донором дейтерия нет зависимости, не более чем просто допущение, однако оно довольно естественно. Как нашли Уильямс и Кривой [21], оно хорошо подтверждается экспериментальными результатами.

Тонкая экспериментальная проверка настоящих представлений была выполнена Голдом и Кессиком [11, 22], изучавшими гидратацию изобутена в 0,44 М водной хлорной кислоте при 25°C. Они определяли изотопный состав продукта и сравнивали его с составом растворителя. Было найдено, что величина ϕ_1 составляет $(3,9 \pm 0,2)^{-1}$, а k_0/k_1 , равно $1,45 \pm 0,10$. Из этих результатов можно рассчитать параметр α по уравнению (7.19); так, при $l = 0,69$ найденная величина α составляет около 0,83. Промежуточные экспериментальные значения k_x хорошо воспроизводятся уравнением (7.17) при допущении, что $\phi_1 = 0,25$, $l = 0,69$, а ϕ_2 имеет величину, вычисленную из двух последних значений и отношения $k_0/k_1 = 1,4$ по выражению $k_1/k_0 = \phi_1\phi_2^2/l^3$. Согласно (7.19), это эквивалентно введению $\alpha = 0,91$ в уравнение (7.20). Функция k_x/k_0 слегка увеличивается от 1 при $x = 0$, проходит через плоский максимум около 1,02 и затем уменьшается до 1,00 при $x = 0,5$ до 0,71 при $x = 1$. Поскольку α близко к единице, ход функции формально довольно мало отличается от хода функции (7.24), которая соответствует быстрому предравновесию (разд. 7.3.2). То, что настоящий механизм еще включает перенос водорода как лимитирующую стадию, следует из наблюдения, что образующийся *трет*-бутиловый спирт дейтерируется только в одном положении, тогда как быстрое предравновесие должно допускать дейтерирование по всем девяти положениям метильных атомов водорода. Кроме того, низкие значения ϕ_1 указывают на то, что соответствующий атом водорода действительно находится в состоянии переноса.

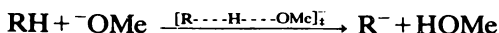
По аналогии с рассуждением, приведшим к выражению (7.16), кинетический изотопный эффект, соответствующий первичному изотопному эффекту, определяется выражением

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{[\text{DL}_2\text{O}^+][\text{HL}_2\text{O}^+]}{[\text{PD}][\text{PH}]} = \frac{l}{\phi_1} = 0,69 \times 3,9 = 2,7 \quad (7.21)$$

Реагентом в этом случае является L_3O^+ . Это довольно слабый первичный изотопный эффект, но ввиду большой величины α переходное состояние, вероятно, в большой степени продуктоподобно, а тогда, согласно рассуждению, изложенному в разд. 2.2.2, следует ожидать слабый изотопный эффект.

Отрыв протона от СН-кислот основанием часто является медленной стадией, и последующие реакции карбаниона, такие, как репротонирование, галогенирование и т.п., не имеют кинетического значения. Если основанием является алкоколят-ион в соответствующем спирте, возникает интересная ситуация, когда простейшее уравнение реакции не содержит атома во-

дорода, находящегося в состоянии обмена с растворителем, а заметные изотопные эффекты растворителя не наблюдаются. В качестве примера можно взять отрыв водорода от СН-кислоты RH метилат-ионом (предполагается, что RH не содержит более реакционноспособного водорода, чем один указанный атом H):



Поскольку для обмена водорода между RH и растворителем не существует кратчайшего пути, водород в процессе переноса будет тот же, что и в реагенте, и к этим положениям не следует применять факторы фракционирования. (Таким образом, первичные изотопные эффекты могут быть изучены независимо от изотопной природы растворителя.) Итак, происхождение изотопного эффекта растворителя объясняется фракционированием в определенных положениях сольватных оболочек. Сольватацией RH вероятно можно пренебречь, и если R содержит группы, особенно склонные к сольватации, эффект может сократиться в числителе и знаменателе выражения (7.5). Вероятно, большее значение имеет сольватация метилат-иона и переходного состояния. Если метилат-ион записать в виде $[(\text{MeOH})_m \text{OMe}]^-$ и допустить, что p молекул метанола сольватируют переходное состояние, выражение (7.5) примет форму

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{(1 - x + x\phi_+)^p}{(1 - x + x\phi_{\text{OMe}})^m} \quad (7.22)$$

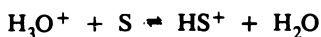
где предполагается, что в переходном состоянии, так же как и в метилат-ионе, имеется только по одному типу положений сольватации. Кажется вероятным, что сольватация переходного состояния, имеющего большой объем, будет менее важна, чем сольватация небольшого метилат-иона, и наиболее вероятным значением для m будет 3. Как упоминалось в разд. 7.2.2, $\phi_{\text{OMe}} = 0,74$ при $33,5^\circ\text{C}$. Тогда максимальным значением k_1/k_0 при этой температуре должно быть $(0,74)^{-3} = 2,5$ и оно должно наблюдаться при условии, что $p = 0$ или $\phi_+ = 1$. Голд и Грист [23] наблюдали величины $k_1/k_0 = 2,28$ для ионизации 2-нитропропана и $2,04$ для рацемизации D-(+)-3-метил-1-фенилбутилфенилкетона, и то и другое при 25°C . Промежуточные значения k_x хорошо согласовывались с (7.22) при $m = 3$, $p = 2$, что составляет, по-видимому, наиболее вероятный набор чисел; однако и с другими, близкими числами согласование было почти таким же хорошим, так что не очевидно, что экспериментальные результаты требуют, чтобы m и p отличались.

Аналогичные результаты были получены Бергманом и Меландером [24] для рацемизации (+)-2-метил-3-фенилпропионитрила при 60°C , а также Бергманом и Калсоном [25] для рацемизации энантиомеров 2-фенилпропионитрила при 25°C . Величины k_1/k_0 составляли $2,11 \pm 0,05$ и $2,10 \pm 0,03$ соответственно. В случае этих нитрилов проявилось неболь-

шое, но определенное расхождение для большинства значений m и p при воспроизведении k_x по уравнению (7.22). Причина этого неизвестна. 2-Метил-3-фенилпропионитрил интересен тем, что представляет собой слабую СН-кислоту и его переходное состояние с протоном, почти полностью перенесенным к метилат-иону, должно быть очень продуктоподобным. Первичный изотопный эффект очень слабый, $k_H/k_D = 1,15$. Однако наибольшее расхождение наблюдается для другого нитрила.

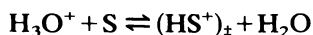
7.3.2. БЫСТРОЕ ПРЕДРАВНОВЕСИЕ

В случае многостадийных реакций решающим для общей скорости является переходное состояние лимитирующей стадии, и его свойства вместе со свойствами реагентов должны быть введены в выражение для абсолютной скорости. В реакции



HS^+ медленно продукты

сопряженная субстрату кислота HS^+ обратимо образуется при протонировании и затем реагирует с образованием продуктов на второй, определяющей скорость стадии. Общее равновесие между переходным состоянием этой стадии и реагентами имеет вид



Это равновесие не то же, что быстрое предравновесие, но похоже на него. Если пренебречь возможным эффектом за счет сольватации, уравнение (7.5) даст

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{1 - x + x\phi_\ddagger}{(1 - x + xl)^3} \quad (7.23)$$

Поскольку выражение (7.23) применяется к процессу, обратному диссоциации кислоты $(\text{LS}^+)_\ddagger$, оно тесно связано с уравнением (7.14), которое справедливо для равновесия диссоциации обычных слабых кислот LA. В отличие от ϕ_{LA} величину ϕ_\ddagger нельзя измерить непосредственно, поскольку это свойство переходного состояния. Однако ее легко получить косвенным путем, так как она является единственным неизвестным параметром в уравнении (7.23). Так, например, $k_1/k_0 = \phi_\ddagger/l^3$.

Следует отметить информативную связь между (7.23) и (7.20). Если в первом выражении ϕ_\ddagger заменить на $l^3 k_1/k_0$, получим

$$\frac{k_x}{k_0} = \frac{1 - x + xl^3 k_1/k_0}{(1 - x + xl)^3} \quad (7.24)$$

Точно такое же уравнение получается, если параметру α в (7.20) придать значение, равное 1. Такая величина α должна означать, что переносимый

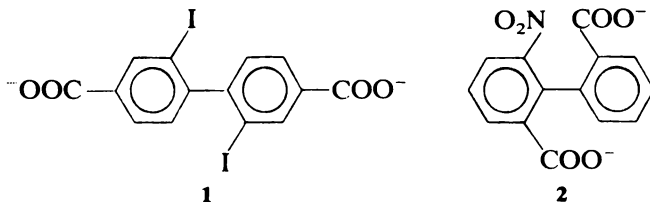
протон полностью перенесен к субстрату в переходном состоянии, а оставшийся водородный ион целиком достиг состояния воды. И то и другое характерно для пограничного состояния между двумя механизмами.

Встречаются и другие типы механизмов предравновесий, так же как и некоторые другие механизмы кислотно-основного катализа. Надо надеяться, что рассмотренные выше случаи являются достаточной иллюстрацией применения теории фракционирования к подобным реакциям.

7.4. ЧИСТЫЕ ЭФФЕКТЫ СОЛЬВАТАЦИИ

Реакция между СН-кислотой и метилат-ионом, рассмотренная в разд. 7.3.1, представляет собой пример изотопного эффекта растворителя, происхождение которого связано с деталями реакции, не отраженными в обычном химическом уравнении. Главным образом, это сильная сольватация небольшого метилат-иона молекулами метанола, которая вызывает наблюдаемый сильный кинетический изотопный эффект растворителя, при этом растворитель, очевидно, намного слабее взаимодействует с переходным состоянием. Хотя последнее несет электрический заряд, этот заряд менее сконцентрирован (и/или) менее доступен, чем заряд метилат-иона. Таким образом, следует ожидать, что эффекты сольватации для больших ионов и незаряженных полярных молекул будут слабыми. В работе по влиянию изотопного эффекта растворителя на термодинамику не участвующих в реакции растворенных веществ Арнет и Мак-Келви утверждают, что свободная энергия переноса из легкой воды в тяжелую мала для неэлектролитов и переменна по знаку, тогда как для солей свободная энергия переноса, как правило, положительна [26]. Величина кинетического изотопного эффекта растворителя зависит от различия между переходным состоянием и реагентами в отношении их взаимодействия с растворителем, поэтому реакции, в которых не происходит резкого изменения электростатических свойств, едва ли будут сопровождаться заметными изотопными эффектами растворителя. Тем не менее явление взаимодействия между растворенным веществом и растворителем и в особенности взаимодействия между переходным состоянием и растворителем настолько интересно и так мало изучено, что есть смысл попытаться исследовать даже такие реакции.

Примером реакции, в которой процесс активации происходит с довольно небольшими электростатическими изменениями, служит инверсия затрудненных дифенилов. Бергман и Балтцер [27] изучали рацемизацию натриевых солей (+)-2,2'-диод-4,4'-дикарбоксидифенилдианиона (1) и (–)-6-нитро-2,2'-дикарбоксидифенилдианиона (2) в легкой и в тяжелой воде при



25,1°C (для иодпроизводного) и при 59,4°C (для нитропроизводного). Для первого соединения практически не был обнаружен какой-либо изотопный эффект растворителя вне пределов точности эксперимента, однако второе соединение в легкой воде рацемизовалось примерно на 8% быстрее, чем в тяжелой. Возможное образование хелата с ионом натрия не влияло на скорость рацемизации.

Когда выражение (7.6) применяют к настоящему случаю, все факторы фракционирования относятся к молекуле дифенила. Поскольку переходное состояние инверсии должно иметь конформацию, при которой *орто*-заместители обоих колец находятся в непосредственной близости, сольватные оболочки этих заместителей, вероятно, частично «ломаются». Это означает, что факторы фракционирования для переходного состояния должны быть меньше, чем для реагентов.

При приложении уравнения (7.6) к соединению 1 факторы фракционирования, соответствующие *пара*-карбоксилатным группам, по всей вероятности, сократятся в числителе и в знаменателе (они, конечно, отличаются от единицы), поскольку на них практически не влияет процесс активации. Отсутствие измеримого изотопного эффекта растворителя указывает на то, что сольватация таких заместителей, как атомы иода, которые в переходном состоянии испытывают стерическое затруднение, очень слаба.

В случае соединения 2 Бергман и Балтцер упрощают рассмотрение, вводя допущение о том, что все факторы фракционирования для переходного состояния равны между собой и что такое же допущение применимо и к реагентам. Если числа факторов равны p и m соответственно, то после обратного преобразования выражение (7.6) можно записать в виде

$$\frac{k_0}{k_1} = \frac{\phi_{\text{реар}}^m}{\phi_{\neq}^p} = 1,08 \quad (7.25)$$

Используя выведенную величину вырожденного коэффициента активности для переноса ацетат-иона от легкой воды к тяжелой и допущение о наличии четырех сольватирующих атомов водорода для каждой карбоксилатной группы, Бергман и Балтцер предлагают испробовать величины $\phi_{\text{реар}} = 0,97$ и $m = 8$. Далее они предполагают, что $p = m - 2 = 6$, и находят, что тогда величина ϕ_{\neq} около 0,95 удовлетворяет уравнению (7.25). Представляется естественным, что $\phi_{\neq} < \phi_{\text{реар}}$, потому что заряженные карбоксилатные группы в состоянии реагентов могут делокализовать часть заряда на кольца, и ничто не мешает этим группам быть компланарными с кольцами; в то же время в переходном состоянии стерические взаимодействия, по-видимому, затрудняют компланарность, и, как следствие, имеет место локализация заряда и более сильное взаимодействие с растворителем. Использование величины 0,97 для шести факторов фракционирования переходного состояния приводит к величине 0,98₇ для восьми факторов реагентов.

Хотя все эти рассуждения приблизительны и умозрительны, они представляют определенный интерес как некоторый подход к явлению сольватации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gold V., p. 259 in: Gold V., Ed., *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 7, Academic, London, 1969.
2. Gold V., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 255 (1960).
3. Kresge A. J., *Pure Appl. Chem.*, **8**, 243 (1964).
4. Albery J., Chap. 9 in: Caldin E., Gold V., Eds., *Proton-Transfer Reactions*, Chapman and Hall, London, 1975.
5. Laughton P. M., Robertson R. E., Chap. 7 in: Coetzee J. F., Ritchie C. D., Eds., *Solute-Solvent Interactions*, Dekker, New York, 1969.
6. Schowen R. L., p. 275 in: Streitwieser A., Jr., Taft R. W., Eds., *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 9, Wiley-Interscience, New York, 1972.
7. Van Hook W. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 479 (1972).
8. Bigeleisen J., *J. Chem. Phys.*, **23**, 2264 (1955).
9. Gold V., *Proc. Chem. Soc.*, 141 (1963).
10. Kresge A. J., Allred A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1541 (1963).
11. Gold V., Kessick M. A., *Disc. Faraday Soc.*, **39**, 84 (1965).
12. Gold V., Grist S., *J. Chem. Soc. B*, 1665 (1971).
13. Gold V., Grist S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 89 (1972).
14. Taylor C. E., Tomlinson C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **70**, 1132 (1974).
15. Gold V., Lowe B. M., *J. Chem. Soc. A*, 936 (1967).
16. Heinzinger K., Weston R. E., Jr., *J. Phys. Chem.*, **68**, 2179 (1964).
17. More O'Ferrall R. A., *Chem. Commun.*, 114 (1969).
18. Gold V., Lowe B. M., *J. Chem. Soc. A*, 1923 (1968).
19. См. [5], табл. 7-3.
20. Gold V., Waterman D. C. A., *J. Chem. Soc. B*, 839 (1968).
21. Williams J. M., Jr., Kreevoy M. M., p. 63 in: Gold V., Ed., *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 6, Academic, London, 1968.
22. Gold V., Kessick M. A., *J. Chem. Soc.* 6718 (1965).
23. Gold V., Grist S., *J. Chem. Soc. B*, 2282 (1971).
24. Bergman N.-A., Melander L., *Acta Chem. Scand. A*, **28**, 747 (1974).
25. Bergman N.-A., Källsson I., *Acta Chem. Scand. A*, **30**, 421 (1976).
26. Arnett E. M., McKelvey D. R., Chap. 6 in: Coetzee J. F., Ritchie C. D., Eds., *Solute-Solvent Interactions*, Dekker, New York, 1969.
27. Bergman N.-A., Baltzer L., *Acta Chem. Scand. A*, **31**, 343 (1977).

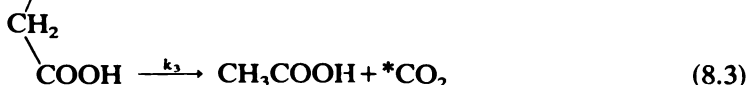
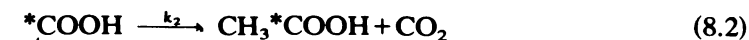
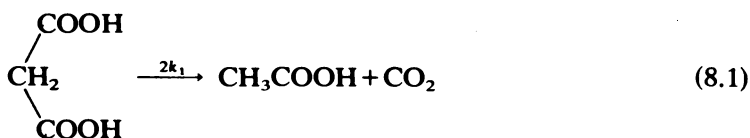
ГЛАВА 8

Изотопные эффекты углерода

Хотя до настоящего времени наиболее широко изучались изотопные эффекты водорода, изотопные эффекты углерода также занимают важное место как в отношении возможности применения их для изучения механизмов реакций, так и в плане их использования для проверки теоретических предсказаний. Как и в случае изотопов водорода, здесь возможен выбор между радиоактивным изотопом ^{14}C и стабильным тяжелым изотопом ^{13}C . Факторы, которые нужно учитывать, делая такой выбор, обсуждались в разд. 4.4.4. В этой и последующих главах подстрочные индексы в обозначениях кинетических изотопных эффектов, как правило, относятся к участвующим в реакции типам изотопов (k_{12}/k_{13} или k_{12}/k_{14}). При обсуждении сложных механизмов подстрочные индексы могут относиться к отдельным стадиям реакций. Если не оговорено особо, изотопные эффекты, полученные с помощью модельных расчетов, не включают поправки на туннелирование.

8.1. ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Если исходят из вещества, меченного по одному карбоксильному атому углерода, система имеет как внутри-, так и межмолекулярные изотопные эффекты (разд. 4.2.2). Возможны следующие реакции:



где звездочка указывает положение метки ^{13}C или ^{14}C . Существует и дру-

гая возможность, когда тяжелый изотоп находится в метиленовой группе:



В случае обычной малоновой кислоты с природным содержанием тяжелого изотопа часть образца обязательно содержит такой изотопный изомер. В такой системе можно измерить несколько изотопных эффектов углерода: *межмолекулярные* эффекты k_1/k_3 и k_1/k_4 , *внутримолекулярный* эффект k_2/k_3 и *вторичный* эффект k_1/k_2 (величины k_1 и k_4 здесь поделены пополам с учетом статистического фактора).

8.1.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Если исходить из малоновой кислоты, меченной по карбоксильной группе, отношение k_2/k_3 дается просто отношением молярных активностей уксусной кислоты и диоксида углерода, измеренных за любое время в ходе реакции (разд. 4.1). Ро и Хелман [1] получили для внутримолекулярного эффекта $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ величину $1,06 \pm 0,02$ при $153 - 154^\circ\text{C}$. Межмолекулярный эффект (k_1/k_3) получают несколько менее прямым путем. Определение активности исходной малоновой кислоты и малоновой кислоты, регенерированной после частичной реакции, по уравнению (4.8) дает $(k_3 + k_2)/2k_1$. Этот результат можно скомбинировать с определенным отдельно внутримолекулярным эффектом и получить k_1/k_2 и k_1/k_3 .

Такая методика была по существу использована Роппом и Рааеном [2]. Они брали небольшие образцы непрореагировавшей малоновой кислоты в различные промежутки времени в ходе реакции и определяли их удельную активность. Эти величины можно использовать для уравнения (4.8), однако Ропп и Рааен обрабатывали полученные данные несколько иначе. Если количество оставшейся немеченой и меченой кислоты обозначить соответственно a_{12} и a_{14} , то

$$a_{12} = a_{12}^0 \exp(-2k_1 t)$$

$$a_{14} = a_{14}^0 \exp[-(k_2 + k_3)t]$$

Удельная активность остающейся малоновой кислоты пропорциональна относительному содержанию меченой кислоты:

$$z = \frac{a_{14}}{a_{12} + a_{14}} \approx \frac{a_{14}}{a_{12}} = \frac{a_{14}^0}{a_{12}^0} \exp[(2k_1 - k_2 - k_3)t]$$

и наклон кривой зависимости $\ln z$ от t даст $2k_1 - k_2 - k_3$, так как

$$\frac{d \ln z}{dt} = 2k_1 - k_2 - k_3$$

Тогда можно вычислить k_1/k_2 и k_1/k_3 , поскольку k_1 можно определить отдельно кинетическими измерениями с использованием немеченой кислоты, а k_2/k_3 известно из работы Ро и Хелмана. В качестве дополнительной проверки контролировалась активность выделяющегося диоксида углерода в зависимости от времени при пропускании газа через ионизационную камеру. Обработка этих данных, аналогичная приведенной выше, дает тот же самый изотопный эффект в пределах ошибки эксперимента. Полное значение для k_1/k_3 составляло 1,065. Измерение активности возвращенной малоновой-2- ^{14}C -кислоты в зависимости от времени дало величину k_1/k_4 , равную 1,076.

При использовании любой методики для определения изотопного эффекта желательно делать измерения при различных значениях степени превращения легких соединений F_1 . В пределах области значений F_1 , где ошибки в F_1 не увеличивают значительно ошибок в рассчитанном изотопном эффекте (приложение В), измерения при различных значениях F_1 гарантируют меньшую ошибку, чем такое же число измерений при одном значении F_1 . Это объясняется тем, что при варьировании F_1 гораздо меньше вероятность того, что ошибки в процессе очистки или ошибки, связанные с побочными реакциями, окажутся постоянными и, следовательно, неопределимыми.

Как отмечалось выше, обычная малоновая кислота с природным содержанием изотопов имеет молекулы, меченные ^{13}C как по карбоксильному, так и по метиленовому атомам углерода. Если допустить статистическое распределение метки, исходные количества немеченых молекул (a_1^0), молекул, меченных по карбоксильной группе (a_2^0), и молекул, меченных по метильной группе (a_3^0), будут находиться в соотношении

$$a_1^0 : a_2^0 : a_3^0 = (1 - 3\alpha) : 2\alpha : \alpha$$

где α — природное содержание изотопа ^{13}C . Такое допущение было сделано Бигеляйзенем и Фридманом [3] при определении изотопных эффектов ^{13}C . Изотопное отношение для диоксида углерода, выделяющегося в начале реакции, дается выражением

$$\begin{aligned} \left(\frac{[^{13}\text{CO}_2]}{[^{12}\text{CO}_2]} \right)_{\text{начальн}} &= \frac{k_3 a_2^0}{2k_1 a_1^0 + 2k_4 a_3^0 + k_2 a_2^0} = \\ &= \frac{\alpha k_3}{k_1 - 3\alpha k_1 + \alpha k_4 + \alpha k_2} \approx \\ &\approx \frac{\alpha k_3}{(1 - \alpha)k_1} \end{aligned}$$

Здесь предполагается, что αk_4 и αk_2 приблизительно равны αk_1 , поскольку

все эти значения малы по сравнению с k_1 . Таким путем было найдено, что межмолекулярный эффект k_1/k_3 составляет 1,037 при 138°C.

В конце реакции общее количество диоксида углерода состоит из $^{12}\text{CO}_2$, образующегося из всех трех видов молекул малоновой кислоты, и $^{13}\text{CO}_2$, образующегося из молекул, меченных по карбоксильному углероду. Таким образом, изотопное отношение имеет вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{13}\text{CO}_2}{^{12}\text{CO}_2} \right)_{\text{общ}} &= \frac{[k_3/(k_2 + k_3)]a_2^0}{a_1^0 + a_3^0 + [k_2/(k_2 + k_3)]a_2^0} = \\ &= \frac{2\alpha k_3}{(k_2 + k_3)(1 - 2\alpha) + 2\alpha k_2} \approx \\ &\approx \frac{2\alpha k_3}{(1 - \alpha)(k_2 + k_3)} \end{aligned}$$

где последнее выражение получается при допущении, что $\alpha k_2 \approx \alpha k_3$ в сравнении с намного большей суммой $k_2 + k_3$. Найденный по этому выражению внутримолекулярный изотопный эффект k_2/k_3 составлял 1,019 при 138°C.

Из изотопных отношений для выделяющегося диоксида углерода и уксусной кислоты, образующейся из обычной малоновой кислоты с природным содержанием изотопов углерода, нельзя определить k_2/k_3 , так как содержание ^{13}C в уксусной кислоте изменяется и в карбоксильном и в метильном атомах углерода. Однако этот метод пригоден для определения изотопного состава одного карбоксильного углерода в уксусной кислоте. Это и было осуществлено в тщательно выполненной работе Янквича и Проmysлова [4], которые разлагали уксусную кислоту азотоводородной и серной кислотами. Полученное среднее значение k_2/k_3 составляло $1,0292 \pm 0,0005$ при 140°C.

8.1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСКАЗАНИЯ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

Декарбоксилирование малоновой кислоты сыграло ключевую роль в проверке одного из теоретических предсказаний — отношения между изотопными эффектами ^{13}C и ^{14}C . В разд. 2.3.3 и 3.5.2 отмечалось, что ожидаемая величина отношения $\ln(k_{12}/k_{14})$ к $\ln(k_{12}/k_{13})$ должна быть около 1,9. Полученные до настоящего времени результаты по крайней мере грубо подтверждают это предсказание, однако в некоторых ранних работах по изотопному эффекту ^{14}C для k_{12}/k_{14} указывалась величина 1,10 и более. Тщательное повторное исследование внутримолекулярного изотопного эффекта ^{14}C с использованием высокообогащенного вещества и масс-спектрометрического определения обоих изотопных соотношений $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ привело к значениям k_2/k_3 , составляющим $1,0545 \pm 0,0046$ для ^{14}C и $1,0285 \pm 0,0009$ для ^{13}C при 140°C, что прекрасно согласуется с ожидаемыми величинами [5].

Более строгой проверкой теории является ее способность предсказывать величины самих изотопных эффектов ^{14}C и ^{13}C , а не только их отношения. В этом направлении предпринимались большие усилия, начиная с работы Бигеляйзена, опубликованной в 1949 г. [6]. Мы не будем подробно рассматривать литературу по этому вопросу, а остановимся на двух крайних моментах, изученных до настоящего времени: двухатомная модель, в которой сравнивается расщепление гипотетических молекул $\text{C}-\text{C}$ и $^*\text{C}-\text{C}$, а также следующая «полная» модель:



Численные значения, цитируемые ниже, взяты из работы Стерна и Вольфсберга [7] (разд. 3.5). Поскольку авторы не указали непосредственно температуры, при которых проводились эксперименты, мы рассчитали их по приводимым в работе аррениусовским параметрам. Авторы приводят величины изотопных эффектов ^{13}C , а изотопные эффекты ^{14}C были вычислены на основании предсказанного соотношения между эффектами ^{14}C и ^{13}C (см. выше).

Согласно двухатомной модели величина k_{12}/k_{13} должна составлять 1,039, а величина k_{12}/k_{14} 1,075 при 140°C ; обе эти величины довольно высоки по сравнению с экспериментальными значениями. Полная модель предсказывает для внутримолекулярных эффектов величины 1,019 и 1,036 соответственно, а для межмолекулярных эффектов 1,026 и 1,050 (в каждом случае первая величина относится к k_{12}/k_{13} , а вторая — к k_{12}/k_{14}). Таким образом, величины, предсказанные по двухатомной модели, оказываются больше, чем максимальное экспериментальное значение, а величины, предсказанные по полной модели, оказываются меньше. Предсказание полной модели о том, что межмолекулярный эффект должен быть больше внутримолекулярного, качественно подтверждается приведенными выше экспериментальными данными [1 — 3], хотя нельзя быть уверенным в том, что различие экспериментальных данных показательное.

8.1.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

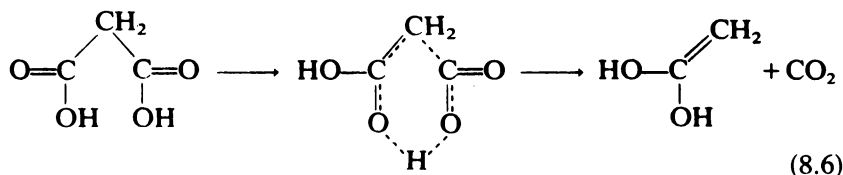
Еще более строгой проверкой теории служит температурная зависимость изотопного эффекта. Расчеты по всем моделям предсказывают умеренное уменьшение изотопного эффекта при повышении температуры. Эксперименты по декарбоксилированию расплавленной малоновой кислоты при температуре от 138 до 199°C не показали существенного изменения внутримолекулярного эффекта ^{13}C в этом температурном интервале [8]. Однако в более поздней работе Зелинского [9] было показано, что эффект ^{13}C уменьшается приблизительно на 0,5% в близком температурном интервале, а его величина 1,030 при 148°C хорошо согласуется с данными тщательно выполненной работы Янквича и Промыслова (1,029 при 140°C) [4]. Расчетные значения уменьшения эффекта ^{13}C составляли 0,2% по полной модели и 0,5% по двухатомной модели.

При декарбоксилировании малоновой кислоты в растворе хинолина [10, 11] наблюдается более резкое по сравнению с предсказанным уменьшение эффекта ^{13}C при повышении температуры, а именно 1,0% в интервале 50°C . Полагают, что это расхождение связано с эффектами сольватации. Температурная зависимость, наблюдаемая при декарбоксилировании моноаниона малоновой кислоты (полученного при добавлении алифатического амина) в хинолине, лежит в области значений, совпадающих с расчетными [12, 13].

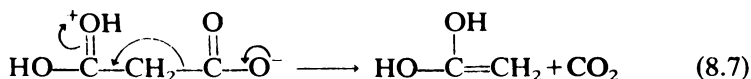
Хотя для случая декарбоксилирования малоновой кислоты теория и эксперимент находятся в приемлемом полуколичественном соответствии, существуют еще другие различия, которые можно отнести за счет случайной экспериментальной ошибки. Источники этих различий нельзя точно установить, но следует отметить, что даже полная модель не является реалистической во всех отношениях. К примеру, она не принимает в расчет эффектов сольватации. Еще более важен тот факт, что движение по координате реакции, вероятно, является значительно более сложным, чем простое расщепление связи.

8.1.4. МЕХАНИЗМ

Механизм и кинетика декарбоксилирования были широко исследованы [14]. Для субстратов с карбонильной группой, находящейся в β -положении к отщепляющейся карбоксильной группе, предпочтительным является механизм, предложенный Вестхаймером и Джонсом [15]:



Возможен, хотя и менее вероятен механизм, включающий образование цвиттер-иона



В обоих случаях в переходном состоянии большее количество связей, чем только число рвущихся углерод-углеродных связей, подвергается изменениям ковалентности. По-видимому, особое значение имеет образование двойной углерод-кислородной связи в карбоксильной группе при разрыве связи углерод — углерод и образование двойной углерод-углеродной связи с метиленовым углеродом при расщеплении связи с карбоксильным углеродом. Все эти особенности можно включить в модельные расчеты с помощью подходящих недиагональных элементов в матрице силовых постоянных \mathbf{F}

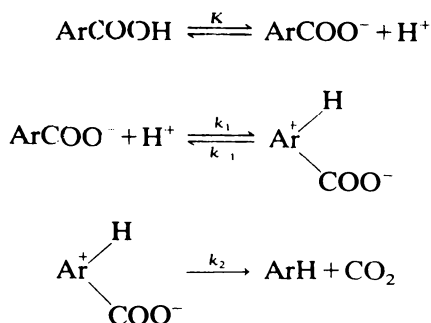
(разд. 3.3.3). Возможно, что такая модель позволит достичь лучшего согласия между теорией и экспериментом и получить более ясную картину степени изменения связей в переходном состоянии.

8.2. ПОСТАДИЙНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

В любой реакции декарбоксилирования, где потеря диоксида углерода происходит в лимитирующей стадии, изотопные эффекты углерода сравнимы с эффектами, найденными для малоновой кислоты. Более подробные сведения можно найти в опубликованном недавно сравнительном обзоре [16]. Мы закончим обсуждение реакций декарбоксилирования рассмотрением случаев, когда стадия, определяющая скорость реакции, может включать или может не включать потерю диоксида углерода.

8.2.1. ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Реакции декарбоксилирования ароматических кислот катализируются кислотами. По-видимому, процесс включает атаку донором протонов ароматического атома углерода, несущего карбоксильную группу, или атаку карбоксилат-иона. Прежде всего возникает вопрос, предшествует ли атака отщеплению диоксида углерода или происходит одновременно с ней. По крайней мере в некоторых случаях реализуется первый вариант, так как некоторые реакции, такие, как декарбоксилирование антраниловой кислоты в воде или в 1 М серной кислоте [7], происходят без изотопного эффекта углерода. Для простой ароматической кислоты можно записать следующий постадийный механизм:



Если обозначить кислоту HA, анион A^- , а промежуточный продукт HA^* , то, применяя к $[HA^*]$ условие стационарности, получим выражение

$$\frac{d[HA^*]}{dt} = 0 = k_1[H^+][A^-] - (k_2 + k_{-1})[HA^*]$$

откуда

$$-\frac{d[\text{HA}]}{dt} = k_2[\text{HA}^*] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{H}^+][\text{A}^-]$$

Очевидно, что для кислоты с меченым атомом углерода будет наблюдаться первичный изотопный эффект углерода при $k_{-1} \gg k_2$, но не при $k_1 \gg k_{-1}$. Эти две ситуации отвечают тому, что лимитирующей является вторая и первая стадии соответственно. Как отмечалось при обсуждении электрофильного замещения в разд. 5.7, отсутствие изотопного эффекта не обязательно свидетельствует о многостадийном механизме. Всегда могут существовать согласованные процессы, при которых расщепление углерод-углеродной связи в переходном состоянии незначительно. Однако, если можно продемонстрировать *изменение* изотопного эффекта от незначительного до существенного при относительно небольших изменениях условий реакции (например, при варьировании pH), единственным разумным объяснением будет многостадийный механизм, в котором изменяется стадия, определяющая скорость реакции. Описано множество примеров этого явления [16], но мы рассмотрим подробно только один случай. И хотя кинетические уравнения довольно сложны из-за специфического кислотно-основного равновесия, эта система является особенно удачной иллюстрацией обсуждаемых принципов.

Реакция представляет собой декарбоксилирование 4-метоксиантраиловой кислоты [18, 19]. Найдено, что кинетический изотопный эффект ^{13}C при 60°C и ионной силе 0,50 в водных буферных растворах составляет $0,22 \pm 0,03\%$ при pH 4,0; $1,40 \pm 0,09\%$ при pH 1,3 и $4,17 \pm 0,03\%$ при pH -0,3 (2 М соляная кислота). При наибольшей кислотности скорость реакции определяется расщеплением углерод-углеродной связи. С другой стороны, при pH 4 изотопный эффект настолько мал, что, по-видимому, является только вторичным эффектом. Тщательное изучение зависимости между pH и скоростью реакции привело к выводу о том, что лучше всего кинетические данные можно представить схемой 8.1.

Следует рассмотреть два промежуточных продукта HA^* и H_2A^* . Поскольку они находятся в состоянии равновесия друг с другом за счет быстрого переноса протона (стадия K_2^*), удобно рассмотреть сумму их концентраций

$$[\text{X}] = [\text{HA}^*] + [\text{H}_2\text{A}^*] = [\text{HA}^*] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_2^*} + 1 \right)$$

По условию стационарности

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{X}]}{dt} = 0 = & k_{\text{HA}}[\text{H}^+][\text{HA}] + k_{\text{A}}[\text{H}^+][\text{A}] - \\ & - (k^* + k_{-\text{A}})[\text{HA}^*] - k_{-\text{HA}}[\text{H}_2\text{A}^*] \end{aligned}$$

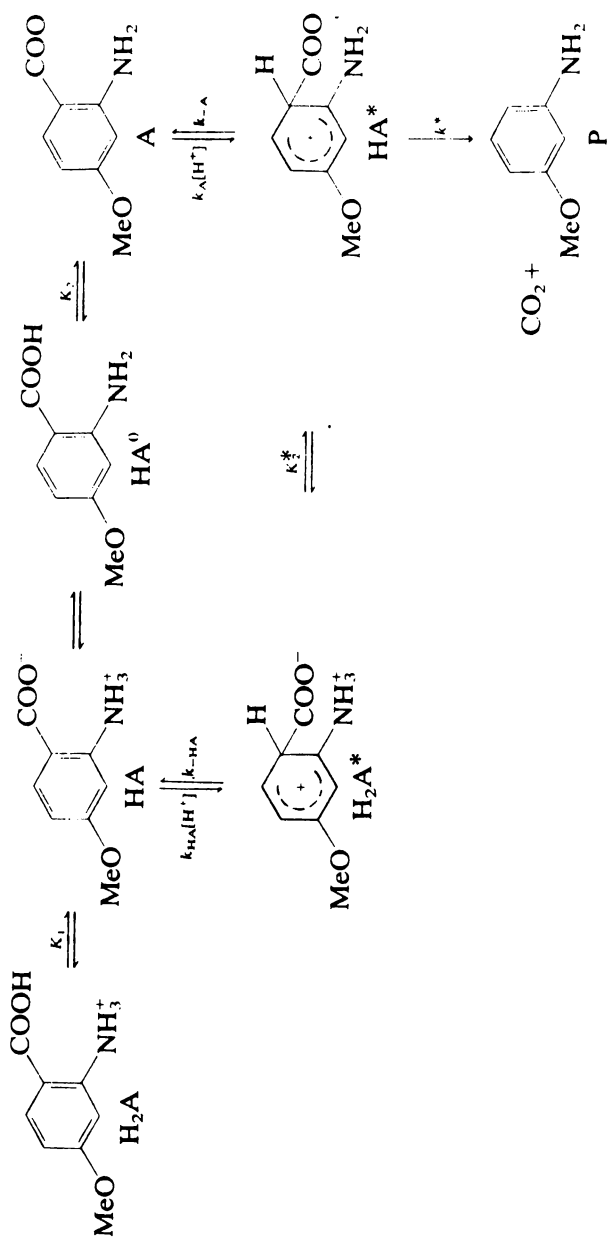


Схема 8.1. Декарбоксилирование 4-метоксиксантилиновой кислоты.

Теперь подставим определенные выше значения $[HA^*]$ и $[H_2A^*]$ и решим уравнение относительно $[X]$:

$$[X] = \frac{k_{HA}[H^+][HA] + k_A[H^+][A]}{k^* + k_A + k_{HA}[H^+]/K_2^*} \left(\frac{[H^+]}{K_2^*} + 1 \right)$$

Тогда скорость появления продукта будет

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k^*[HA^*] = \frac{k^*[X]}{\left(\frac{[H^+]}{K_2^*} + 1 \right)} = \\ &= k^* \frac{k_{HA}[H^+][HA] + k_A[H^+][A]}{k^* + k_A + k_{HA}[H^+]/K_2^*} \end{aligned} \quad (8.8)$$

Чтобы провести сравнение с наблюдаемыми скоростями, мы должны записать (8.8) с помощью общей концентрации $[C]$ для всех реагирующих частиц в растворе (свободная аминокислота HA^0 , цвиттер-ион HA , катион H_2A и анион A). Пусть

$$[N] = [HA] + [HA^0]$$

где $[N]$ — общая концентрация обеих нейтральных частиц. Отношение $[HA]/[HA^0]$ для аминокислоты остается постоянным до тех пор, пока не меняется ионная сила среды. Теперь можно определить константы равновесия:

$$K_1 = \frac{[H^+][N]}{[H_2A]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][A]}{[N]}, \quad K_A = \frac{[H^+][HA]}{[H_2A]}$$

Из выражений для K_1 и K_2 следует, что $[N]$ связано с общей концентрацией $[C]$ следующим образом:

$$[N] = \frac{[C]}{[H^+]/K_1 + 1 + K_2/[H^+]}$$

Как было найдено, величина K_2 ($2,3 \cdot 10^{-5}$) достаточно мала, и можно пренебречь последним членом в знаменателе в области тех значений pH, которые обычно используются при кинетических измерениях. Тогда

$$[N] = \frac{[C]K_1}{[H^+] + K_1}$$

Если $[HA]$ и $[A]$ выразить через $[N]$, а отсюда и через $[C]$, выражение (8.8) примет вид

$$\frac{d[P]}{dt} = k^* \frac{k_A K_1 K_2 + k_{HA} K_A [H^+]}{k^* + k_A + k_{HA} [H^+]/K_2^*} \frac{[C]}{[H^+] + K_1}$$

Наблюдаемую константу скорости можно записать как

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_A K_1 K_2 + k_{\text{НА}} K_A [\text{H}^+]}{\left(1 + \frac{k_{-A}}{k^*} + \frac{k_{-НА}}{k^* K_2^*} [\text{H}^+]\right) ([\text{H}^+] + K_1)}$$

Экспериментальный результат с пренебрежимо малым изотопным эффектом при рН 4 указывает на то, что $k_{\text{набл}}$ практически не должна зависеть от k^* при низких значениях $[\text{H}^+]$, поскольку k^* будет показывать измеримый первичный изотопный эффект. Это возможно только в том случае, если $k_{-A}/k^* \ll 1$, так что

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_A K_1 K_2 + k_{\text{НА}} K_A [\text{H}^+]}{\left(1 + \frac{k_{-НА}}{k^* K_2^*} [\text{H}^+]\right) ([\text{H}^+] + K_1)} \quad (8.9)$$

Наблюдаемые изменения изотопного эффекта в зависимости от рН удовлетворяют уравнению (8.9), если $k_{-НА}/k^* K_2^* \approx 5$.

Таким образом, данные по изотопным эффектам в сочетании с данными о зависимости скорости реакции от рН позволяют решать трудные проблемы, связанные с механизмами реакций, для которых потенциально возможны многие пути. Установлена область значений рН, в которой происходит изменение в лимитирующей стадии, найдены соотношения k_{-A}/k^* и $k_{-НА}/k^* K_2^*$.

8.2.2. ВТОРИЧНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

При использовании изотопных эффектов углерода для того, чтобы определить, происходит ли расщепление или образование углерод-углеродных связей в стадии, определяющей скорость реакции, довольно важно установить величины возможных вторичных изотопных эффектов. Наблюдаемый при декарбоксилировании 4-метоксиантралиновой кислоты изотопный эффект, равный 0,22% при рН 4, можно с уверенностью рассматривать как результат протонирования по атому углерода, у которого находится карбоксильная группа; при этом гибридизация углеродного атома меняется от sp^2 до sp^3 и нарушается возможность резонансного взаимодействия кольца с карбоксильной группой. Оба эффекта должны ослаблять углерод-углеродную связь.

При декарбоксилировании малоновой кислоты (разд. 8.1) изотопное замещение в неотщепляющейся карбоксильной группе приводит к значительному изотопному эффекту [отношение k_1/k_2 по обозначениям, принятым в уравнениях (8.1) — (8.4)]. Величины вторичных эффектов ^{13}C колеблются в широких пределах, по-видимому, из-за ошибок эксперимента, но наиболее надежной представляется область от 0,4 до 0,6%, тогда как для первичных эффектов эта область составляет 2 — 4% [16]. Согласно механизмам декар-

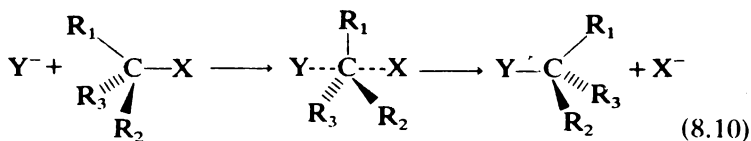
боксирования (8.6) и (8.7), после отщепления одной карбоксильной группы остающаяся карбоксильная группа становится енолизированной. Существуют довольно ограниченные доказательства того, что вторичные изотопные эффекты углерода пренебрежимо малы, поэтому небезопасно предполагать, что эффект в несколько десятых процента означает, что расщепление связи с изотопным атомом углерода происходит в определяющей скорости стадии.

8.3. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Поскольку в реакциях нуклеофильного алифатического замещения связь с углеродом рвется всегда в стадии, определяющей скорость реакции (либо в предшествующей стадии), должен наблюдаться изотопный эффект углерода. Весьма важен вопрос: какую информацию о механизме реакции можно получить с помощью величины этого эффекта?

8.3.1. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Реакция, происходящая по механизму S_N2 :



включает согласованный разрыв связи с уходящей группой и образование связи с нуклеофилом. Следовательно, ее можно рассматривать как реакцию, происходящую через трехцентровую систему $Y \cdots C \cdots X$, которая в принципе не отличается от системы, использовавшейся для рассмотрения переноса водорода (разд. 2.2.2 и приложение А). Однако в детальных предсказаниях можно ожидать определенные различия, поскольку центральный атом по массе не так мал по сравнению с концевыми атомами, кроме того, он связан еще с тремя другими атомами или группами: R_1 , R_2 и R_3 .

Качественно максимальный изотопный эффект углерода должен наблюдаться при таком пререходном состоянии, в котором связи с X и с Y сравнимы по длине. Однако максимальный изотопный эффект при полностью симметричном пререходном состоянии можно ожидать только в случае, когда X и Y идентичны. Величина максимального изотопного эффекта будет зависеть также от жесткости валентных и деформационных колебаний, в которых участвуют связи $C-R$.

Механизм S_N1 , или механизм, включающий образование карбониевого иона, легче всего рассмотреть, например, для сольволиза, представленного на схеме 6.1 в связи с обсуждением вторичных изотопных эффектов дейтерия [20, 21]. Если лимитирующей стадией по этой схеме является стадия

k_4 , имеется особый случай замещения растворителем по механизму S_N2 . Предсказания изотопных эффектов будут теми же, что и общие предсказания, приведенные выше для реакций S_N2 . Все остальные возможные лимитирующие стадии в схеме 6.1 включают переходные состояния, более или менее похожие на карбониевые ионы.

Если определяющей скоростью является стадия ионизации, представленная k_1 , изотопный эффект углерода можно установить по простой двух-центральной модели C---X. С другой стороны, влияние изменений силы связей между α -углеродным и β -углеродным атомами, по-видимому, имеет еще большее значение, чем в реакциях S_N2 . Субстраты, которые реагируют по механизму S_N1 , способны к таким реакциям благодаря тому, что их группы-заместители могут стабилизировать карбониевый ион за счет индуктивного эффекта, сопряжения или сверхсопряжения. Вследствие этого гетеролиз связи C—X сопровождается некоторым усилением этих связей. Далее мы увидим, что в некоторых случаях это усиление может быть настолько выраженным, что будет препятствовать потере связи с уходящей группой.

Очевидно, что вклад энергии нулевых колебаний в изотопный эффект в плане его влияния на скорость ионизации очень трудно предсказуем и может даже быть обратным. Координата реакции включает разделение R и X, и отношение частот колебаний по координате реакции $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ всегда будет давать вклад в ожидаемом направлении. Как правило, наличие изотопа будет влиять на скорость ионизации в обычном направлении, но величина изотопного эффекта будет сильно зависеть от степени, в которой усиление связи между α -углеродным атомом и его соседями компенсирует ослабление C—X-связи в переходном состоянии.

В двух случаях возможно переходное состояние без ковалентных связей между R^+ и X^- : во-первых, в реакциях с превращением контактной ионной пары (R^+X^-) в ионную пару, разделенную растворителем ($R^+||X^-$), где лимитирующей является стадия k_2 ; во-вторых, в реакциях с превращением разделенной растворителем ионной пары в свободные ионы, где лимитирующей является стадия k_3 . В любом случае кинетический изотопный эффект должен быть равен равновесному изотопному эффекту для ионизации, умноженному на величину $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$, которую трудно установить количественно, но которая должна действовать в обычном направлении. Поскольку эти реакции представляют экстремальные случаи, в которых связь C—X полностью утрачена в переходном состоянии, трудно сказать, проявят ли они заметно больший изотопный эффект, чем при сольволизе с другими лимитирующими стадиями, склонными компенсировать ослабление связи C—X усилением других связей.

Наконец, имеются случаи, когда лимитирующей стадией является взаимодействие одной из ионных пар или свободного карбониевого иона с растворителем (стадии k_5 , k_6 или k_7 на схеме 6.1). Здесь имеет место некоторое ковалентное связывание с R^+ (посредством SOH) в переходном состоянии. Изотопные эффекты качественно должны быть сходны с эффектами, найденными в случае, когда лимитирующей является стадия ионизации.

8.3.2. ФАКТОРЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Изменение энергии нулевых колебаний реагента при изотопном замещении вызывает вариации значений изотопных эффектов углерода в процессах, протекающих как по механизму S_N1 , так и по механизму S_N2 . Например, связь углерод — галоген ослабляется в ряду $F:Cl:Br:I$, что указывает на уменьшение энергии нулевых колебаний, связанной с валентными и деформационными колебаниями этой связи. В то же время, однако, относительное изменение энергии нулевых колебаний при изотопном замещении в том же ряду возрастает. Так как масса галогена увеличивается, возрастает влияние массы углеродного атома на приведенную массу для движения, связанного в валентными колебаниями связи.

Величину этого эффекта можно установить, используя простую модель $C-X$ и подходящие силовые постоянные, но более точные значения могут быть получены при рассмотрении факторов фракционирования, как предложили Хартшорн и Шайнер [22] (разд. 3.7). Эти факторы фракционирования можно использовать для расчета величин, приведенных в табл. 8.1. Результаты показывают, что эффекты энергии нулевых колебаний, возникающие за счет разницы в силе связей углерод — галоген, вызывают существенное повышение изотопных эффектов углерода в случае фторидов и заметно большие эффекты хлоридов и бромидов по сравнению с иодидами. Чем сильнее связь углерод — галоген в реагенте, тем больше вклад энергии нулевых колебаний в изотопный эффект углерода.

В целом изменение изотопного эффекта углерода при изменении отщепляющегося галогена будет зависеть от механизма реакции. Мы рассмотрим вкратце модельные расчеты, но легче всего определить эффект, если допустить простое S_N1 -расщепление связи углерод — галоген

Таблица 8.1

Факторы фракционирования при
25°C для $^*CH_3I + CH_3X \xrightarrow{K}$
 $\rightleftharpoons CH_3I + ^*CH_3X$

X	K	
	^{13}C	^{14}C
F	1,0306	1,0577
Cl	1,0103	1,0194
Br	1,0073	1,0134
I	(1,0000)	(1,0000)



при котором в переходном состоянии происходит почти полная ионизация, так что внутренние колебания метильной группы независимы от галогена. Тогда отношение изотопных эффектов углерода для любого данного галогена относительно иода будет следующим [ср. с выражением (3.48)]:

$$\begin{aligned} \frac{(k_{12}/k_{13})_{\text{X}}}{(k_{12}/k_{13})_{\text{I}}} &= \frac{(\nu_{\text{L}(12)}^\ddagger/\nu_{\text{L}(13)}^\ddagger)_{\text{X}}}{(\nu_{\text{L}(12)}^\ddagger/\nu_{\text{L}(13)}^\ddagger)_{\text{I}}} \times \left(\frac{Q_{12,\text{X}}^\ddagger Q_{13,\text{I}}^\ddagger}{Q_{13,\text{X}}^\ddagger Q_{12,\text{I}}^\ddagger} \right) \times \\ &\times \left(\frac{Q_{13,\text{X}} Q_{12,\text{I}}}{Q_{12,\text{X}} Q_{13,\text{I}}} \right) \end{aligned} \quad (8.12)$$

Последний член в выражении (8.12) задается просто факторами фракционирования из табл. 8.1. Предполагается, что второй член можно определить из отношения приведенных масс для разделения фрагментов CH_3 и X. Использование масс фрагментов, а не атомных масс при таких определениях обсуждается в разд. 2.3.1, 3.5 и в приложении Б.

Найденные по уравнению (8.12) изотопные эффекты ^{13}C для метилгалогенидов в сравнении с метилиодидом имеют значения 1,0193 для фторида, 1,0038 для хлорида и 1,0055 для бромида. Изотопный эффект ^{14}C имеет значения 1,0351, 1,0066 и 1,0098 соответственно. Отношение частот колебаний по координате реакции значительно ослабляет эффект, получающийся из функций распределения для реагента, но общий эффект еще довольно большой для фтора и достаточно велик для того, чтобы его можно было наблюдать для хлора и брома.

Изотопный эффект в реакциях $S_{\text{N}}2$ нельзя предсказать так же легко, но вероятно, что он будет аналогичным. Вклад со стороны частот колебаний по координате реакции должен быть меньше, так как изменение массы одного атома должно меньше влиять на трехцентровую модель, чем на двухцентровую. Согласно уравнению (Б.1) в приложении Б, отношение $(\nu_{\text{L}(12)}^\ddagger/\nu_{\text{L}(13)}^\ddagger)_{\text{F}}/(\nu_{\text{L}(12)}^\ddagger/\nu_{\text{L}(13)}^\ddagger)_{\text{I}}$ имеет величину 0,9936; при этом предполагается атака CH_3X молекулой воды с массой 18 и симметричное переходное состояние ($\rho = -1$). Соответствующая величина для двухцентровой модели равна 0,9891.

8.3.3. МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

Результаты модельных расчетов, как правило, подтверждают более качественные рассуждения, приведенные ранее. Наиболее широко используемыми моделями реагента для реакций $S_{\text{N}}1$ и $S_{\text{N}}2$ были метилгалогениды. Хотя практически механизм $S_{\text{N}}1$ для метилгалогенидов не является реальной возможностью, выводы, которые можно сделать из этих моделей, применимы полуколичественно к более крупным молекулам, которые действительно реагируют по механизму $S_{\text{N}}1$.

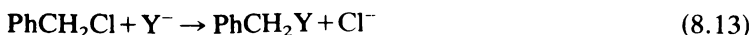
Первые результаты по изотопным эффектам ^{14}C для метилбромида были получены Стерном и Вольфсбергом [23]. Простая ионизация, при которой силовые постоянные для связи углерод — бром были приняты равными нулю в переходном состоянии, дала величины $k_{12}/k_{14} = 1,118$ при 300 К и $\nu_{L(12)}^*/\nu_{L(14)}^* = 1,054$ (описанная выше простая двухцентровая модель дает величину 1,053). Замещение в метилбромиде под действием бромид-иона дает для симметричного переходного состояния $k_{12}/k_{14} = 1,105$ при 300 К и $\nu_{L(12)}^*/\nu_{L(14)}^* = 1,059$. Согласно общему соотношению между изотопными эффектами ^{14}C и ^{13}C [уравнение (2.41)] эти эффекты ^{14}C должны соответствовать величинам k_{12}/k_{13} , равным 1,060 и 1,054.

В расчетах Уилли по реакции замещения в метилиодиде использовалось последовательное изменение силовых постоянных с целью получить наилучшее согласование с экспериментальными значениями эффекта ^{13}C и вторичного изотопного эффекта дейтерия. Для простой ионизации метилиодида при 343 К вычисленные им значения k_{12}/k_{13} составляли от 1,039 до 1,052 [24]. При отрицательных силовых постоянных связи углерод — иод (искривленный барьер, мнимая частота ν_L^*) получаются более высокие значения изотопных эффектов, чем при нулевых силовых постоянных (плоский барьер, нулевая частота ν_L^*). Несколько меньшая величина k_{12}/k_{13} (1,038 — 1,047) получается для модели, включающей замещение молекулой воды по механизму S_N2 .

Предметом дальнейших расчетов Уилли стало S_N2 -замещение в метилиодиде такими нуклеофилами, как I^- , CN^- и OH^- [24 — 26]. Снова изотопный эффект можно было значительно варьировать корректировкой и подбором силовых постоянных. Величины k_{12}/k_{13} находились в области от 1,03 до 1,07 при 285 К. Особенно существенным явилось наблюдение, что изотопный эффект проходит через максимум, когда переходное состояние меняется от реагентоподобного до продуктоподобного [26], как это и ожидалось из простой трехцентровой модели.

Чувствительность изотопных эффектов к специфическим особенностям моделей затрудняет априорные предсказания, но и оставляет достаточно возможностей для согласования рассчитанных эффектов с наблюдаемыми. До сих пор никакие модельные расчеты не принимали во внимание сольватацию нуклеофила или уходящей группы, а этот момент заслуживает того, чтобы быть исследованным. Из анализа приведенных в литературе данных по расчетам можно сказать, что наиболее вероятными величинами k_{12}/k_{13} и k_{12}/k_{14} при замещении в метилиодиде при температуре, близкой к комнатной, будут 1,04 — 1,05 и 1,08 — 1,10 соответственно, но возможны и более высокие значения 1,07 и 1,14. Для метилхлорида и метилбромида эти величины могут быть немного выше.

Расчеты изотопных эффектов ^{14}C в реакциях замещения в бензилхлориде



дают несколько убедительных примеров максимального изотопного эффекта при изменении переходного состояния от реагентоподобного до продук-

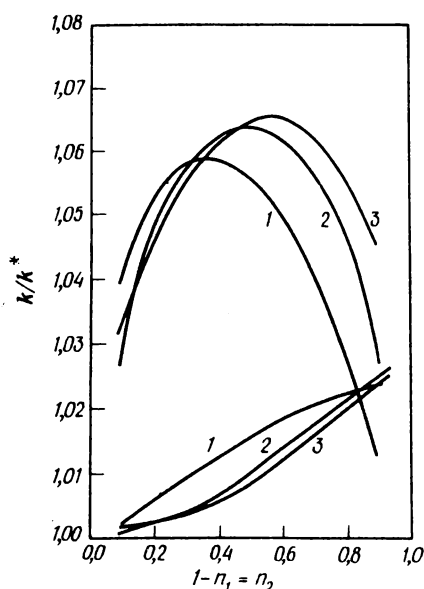


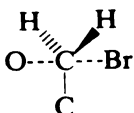
Рис. 8.1. Вычисленные изотопные эффекты $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ (верхние кривые) и $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (нижние кривые) при 30°C для реакции бензилхлорида с нуклеофилами: кислородом, хлором и серой [уравнение (8.13)] — как функция порядка связи с отщепляющимся хлором (n_1) и присоединяющимся нуклеофилом (n_2). 1 — кислород, 2 — хлор, 3 — сера. [Перепечатано с разрешения: Sims L. B., Fry A., Netherton L. T., Wilson J. C., Reppond K. D., Grook S. W., J. Am. Chem. Soc., **94**, 1364 (1972). Copyright by the American Chemical Society.]

топодобного (рис. 8.1) [27]. Другим интересным моментом, вытекающим из этих расчетов, является то, что величина изотопного эффекта зависит как от нуклеофила, так и от уходящей группы. Так, когда нуклеофильный атом изменяется с кислорода на хлор или серу, максимум изотопного эффекта сдвигается к более продуктоподобному переходному состоянию, а максимальная величина k_{12}/k_{14} при 30°C повышается от 1,059 до 1,066. Качественно это явление можно объяснить тем, что связь углерод — нуклеофил ослабевает в ряду кислород, хлор, сера. Поскольку в этой модели предполагается, что суммарный порядок связи с углеродом всегда равен единице, полная сила связи с углеродом в переходном состоянии при данном порядке связи углерод — нуклеофил будет меньше для тех нуклеофилов, которые обычно образуют более слабые связи с углеродом, а максимальный изотопный эффект (когда связи с уходящей группой и нуклеофилом приблизительно равны по силе) будет смещаться по координате реакции.

Величина k_{12}/k_{14} существенно больше, когда частота ν_L^* мнимая, а не ну-

левая. Мнимая частота по координате реакции соответствует большему недиагональному элементу **F**-матрицы, связанному с валентными колебаниями углерод — хлор и углерод — нуклеофил. Максимальные значения при 30°C лежат в области от 1,059 для $\nu_L^\ddagger = 0$ до 1,087 для $\nu_L^\ddagger = 264 \text{ i см}^{-1}$. В то же время изотопный эффект хлора, k_{35}/k_{37} , уменьшается от 1,013 до 1,008, причем последняя величина ближе к наблюдаемой экспериментально. Становится все очевиднее, что более приемлемые результаты получаются, как правило, в расчетах, в которых допускают мнимые барьеры ν_L^\ddagger (разд. 3.3.3), но нет еще надежного способа решить, какая величина ν_L^\ddagger наиболее реалистична для любой данной реакции.

Расчеты, выполненные по метилгалогенидам, не показывают ощутимой разницы между предсказаниями для реакций S_N1 и S_N2 . На этот момент обратил внимание Брон [28] в модели для переходного состояния реакций, происходящих по пограничному механизму $S_N1 - S_N2$:



в которых сумму порядков связей углерод — бром и углерод — кислород варьируют от единицы (S_N2) до нуля (S_N1). Если сумма порядков связи меньше единицы, сила связи углерод — углерод пропорционально увеличивается. Таким образом, модель учитывает усиление связи, вызываемое смещением электронов к карбониевому иону за счет индукции, сопряжения или сверхсопряжения (ср. с приведенным ранее качественным рассмотрением). При 300 К модель дает величины k_{12}/k_{13} , лежащие в области от 1,05 для чистого S_N2 до 0,98 для чистого S_N1 переходного состояния.

8.3.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ S_N1 И S_N2

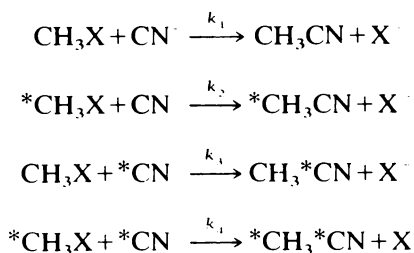
Определение изотопных эффектов углерода в реакциях замещения менее удобно, чем в реакциях декарбоксилирования, где выделяющийся диоксид углерода уже находится в форме, приемлемой для масс-спектрометрического анализа или различных измерений в газовой фазе. В реакциях метил- ^{14}C -иодида, например, реагент превращают в β -метоксинафталин и сравнивают его активность с активностью β -метоксинафталина, полученного из метилиодида, регенерированного после частичной реакции [29, 30]. Образование производного вводит дополнительную стадию, на которой может происходить перераспределение изотопов, и необходима особая осторожность и тщательность, чтобы быть уверенным в том, что реакция завершилась, а это производное чистое.

Были определены изотопные эффекты (при 25°C) для реакций с гидроксил-ионом в 50%-ном диоксане, ионом серебра в 70%-ном этаноле и триэтиламино и пиридином в бензоле. Величины k_{12}/k_{14} оказались лежа-

шими в области от 1,086 для реакции с ионом серебра до 1,142 для реакции с пиридином; ошибка составляла около 0,01 [29]. Дополнительное исследование диалкиланилинов в метаноле дало величины k_{12}/k_{14} около 1,12 — 1,13 при температурах 48,5 и 62,7°C [30]. Единственное обобщение, которое можно сделать, это то, что реакции, в которых образуются четвертичные соли, происходят с несколько более высокими изотопными эффектами, чем реакции гидролиза. Все величины лежат в пределах области, предсказанной рассмотренными выше модельными расчетами. Они смещаются в сторону более высоких значений в тех случаях, когда можно предположить довольно симметричное переходное состояние со связями углерод — иод и углерод — нуклеофил сравнимой силы.

Линн и Янквич [31] нашли, что величина k_{12}/k_{13} для реакции метилиодида с гидроксил-ионом в воде при 31°C составляет $1,0348 \pm 0,0059$. Это несколько меньше, чем следовало бы ожидать [около 1,045, согласно уравнению (2.41)] на основании величины $1,088 \pm 0,010$ для k_{12}/k_{14} , сообщенной Бендером и Хогом [29] для той же реакции в 50%-ном водном диоксане. Небольшое расхождение может быть связано или с различием растворителей, или с ошибкой эксперимента.

Интересный подход был применен Линном и Янквичем [31 — 33] при изучении изотопных эффектов ^{13}C в реакциях метилгалогенидов с цианид-ионом. Использование вещества с естественным содержанием изотопа ^{13}C означает, что возможны четыре комбинации по изотопам (последняя из которых будет давать очень незначительный вклад в общую реакцию):



В результате перераспределение изотопов будет происходить как в метильном углероде, так и в углероде цианогруппы, в связи с чем возникает проблема определения по отдельности их изотопного состава. Вместо того чтобы осуществлять разложение, Линн и Янквич использовали 30-кратный избыток метилгалогенида и провели реакцию до полного израсходования цианида (> 15 периодов полупревращения). Таким образом, углерод в цианогруппе продукта имел тот же изотопный состав, что и исходный цианид (определенный отдельно), так что изотопный состав метильного углерода можно было рассчитывать на основании общего изотопного состава и изотопного эффекта. Предполагалось, что $k_1/k_2 = k_3/k_4$, но результат оказался нечувствительным к какому-либо разумному допущению для этого отношения.

К сожалению, этот метод не позволяет достичь высокой точности. Значения для метилиодида, -бромид и -хлорида при 31°C составляли 1,071, 1,071 и 1,082 соответственно, но погрешность эксперимента, равная 0,004 — 0,008, не позволяет сделать какие-либо выводы о влиянии уходящей группы на изотопный эффект. Однако эти значения существенно выше, чем значения, полученные в условиях основного гидролиза, когда предполагается, что переходное состояние более симметрично.

Совершенно аналогичный подход был применен для определения изотопного эффекта углерода в цианид-ионе; в этом случае использовали 30-кратный избыток цианид-иона по сравнению с метилиодидом. И снова точность эксперимента была неутешительной (k_{12}/k_{13} беспорядочно менялось от 1,015 до 1,009 в температурном интервале, составляющем 49°C, а погрешности для каждого набора измерений колебались от 0,002 до 0,007). Величины эффектов оказались относительно небольшими, как и ожидалось качественно для процесса, включающего образование связи. Поскольку в переходном состоянии связь с углеродом цианид-иона больше, чем в реагенте, множитель, содержащий энергию нулевых колебаний, должен дать обратный вклад в изотопный эффект, но частота по координате реакции ν_L^* дает вклад в обычном направлении. Хотя экспериментальный результат показывает, что последний множитель значительно важнее, расчеты с использованием разумных значений силовых постоянных [25] предсказывают намного меньшие величины k_{12}/k_{13} (0,997 — 1,001). Экспериментальный результат может быть воспроизведен только в том случае, если связь углерод — азот намного слабее в переходном состоянии, чем в реагенте или в продукте. Такое расхождение можно объяснить либо ошибкой эксперимента, либо неучетом сольватации в модели, используемой для расчета [25].

Хотя реакции замещения в метилгалогенидах, включающие сольволиз, можно с уверенностью отнести к S_N2 -типу, механизм замещения в бензиловых производных, как правило, близок к пограничному типу $S_N1 - S_N2$. В большинстве случаев, однако, изотопные эффекты углерода заметно не отличаются для бензил- и метилгалогенидов. Например, величины k_{12}/k_{14} для бензил- и *n*-метилбензилхлоридов в реакциях с цианид-ионом в водном ацетоне при 60°C составляют 1,130 и 1,096 соответственно [34]. Эти цифры сравнимы со значением k_{12}/k_{13} , равным 1,066 для реакции метилхлорида с цианид-ионом при 55,5°C [33], которое соответствует значению k_{12}/k_{14} , равному 1,129 [уравнение (2.41)]. Был изучен также гидролиз бензил- и *n*-метилбензилхлоридов и найдены величины k_{12}/k_{14} при 60°C, составляющие 1,085 и 1,061 соответственно. Все эти реакции бензилхлоридов с большой долей вероятности можно отнести к процессам S_N2 -типа, судя по величинам k_H/k_D , составляющим около 1,00 для вторичных изотопных эффектов α -дейтерия (разд. 6.1.1). Более низкие изотопные эффекты углерода в тех случаях, когда нуклеофилом является вода, а не цианид-ион, могут быть связаны либо с менее симметричными переходными состояниями [27], либо с несколько большим резонансным взаимодействием между кольцом и α -углеродным атомом [28].

Аналогичные результаты были получены для реакций бензилхлорида с цианид-ионом в 80%-ном этаноле при 50°C ($k_{12}/k_{14} = 1,061$) и некоторых *n*-замещенных бензилхлоридов с цианид-ионом в 80%-ном диоксане при 40°C [35]. Величины k_{12}/k_{14} для различных заместителей составляли 1,106 в случае Cl; 1,102 в случае H; 1,090 в случае Me и 1,012 в случае OMe. При допущении, что все реакции являются чистыми S_N2 -процессами, первые три величины оказываются одинаковыми в пределах ошибки эксперимента. Намного меньшая величина в случае метоксипроизводного свидетельствует об изменении механизма на S_N1 (см. ниже).

Интересное различие изотопных эффектов ^{13}C отмечено для реакций бензилбромида с метилат-ионом в метаноле и 1-фенилэтилбромида с этилат-ионом в этаноле при 0°C [36], для которых величины k_{12}/k_{13} составляли 1,053 и 1,036 соответственно при ошибке эксперимента менее 0,001. Поскольку нет особых оснований предполагать менее симметричное переходное состояние во втором случае, понижение изотопного эффекта может быть связано с большей величиной положительного заряда на центральном атоме углерода во вторичной системе, где переходное состояние ближе к S_N1 -типу. А это в свою очередь должно привести к увеличению резонансного взаимодействия между α -углеродным атомом и кольцом, которое должно усиливать углерод-углеродную связь.

О возможном примере ожидаемого максимума изотопных эффектов углерода в реакциях S_N2 -типа [26, 27] сообщили Яматака и Андо [37]. Результаты показаны в табл. 8.2. В ряду бензиларилсульфонатов с различными заместителями в уходящей группе максимальный эффект k_{12}/k_{14} , равный 1,160, наблюдался у незамещенного реагента. Это значение необычно высоко, и возможно, связано с определенной ошибкой в результатах из-за трудности измерения R_0 . Поскольку большинство эфиров сульфокислот недостаточно устойчиво для прямого измерения активности, были использованы косвенные методы.

Таблица 8.2

Изотопные эффекты ^{14}C в реакциях N, N-диметил-*n*-толуидина с бензил- α - ^{14}C -арилсульфонатами в ацетоне при 35°C

X в $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Br}$	k_{12}/k_{14}
<i>n</i> - MeO	1,140 \pm 0,001
<i>n</i> - Me	1,145 \pm 0,003
H	1,160 \pm 0,005
<i>n</i> - Cl	1,139 \pm 0,001
<i>m</i> - NO ₂	1,110 \pm 0,001

Некоторое преобразование выражения (4.12) дает

$$\log (R_0 - R_p F_1) = \frac{k_{14}}{k_{12}} \log (1 - F_1) + \log R_0$$

Затем было использовано то значение R_0 , которое дает наилучшее согласование с наблюдаемыми величинами R_p и F_1 . Полученное таким образом значение R_0 на 1 — 2% выше, чем наблюдаемые активности продуктов после завершения реакции. Вопрос о том, всегда ли такой подход дает наилучшее приближение к «истинным» значениям R_0 , остается спорным, поэтому величины k_{12}/k_{14} могут быть и несколько завышенными.

Эти результаты, однако, достаточно последовательны, так что относительные величины, по-видимому, надежны. Поскольку изменение в уходящей группе может влиять на заряд в бензильной группе, а отсюда и на резонансное взаимодействие между бензильным углеродом и кольцом, такое влияние должно вызывать только монотонное изменение k_{12}/k_{14} . А это означает, что изменение симметрии переходного состояния остается наиболее вероятной причиной изменения изотопного эффекта.

Таким образом, изотопные эффекты углерода в реакциях S_N2 -типа имеют обычно довольно высокие значения k_{12}/k_{13} (1,03 — 1,08) и k_{12}/k_{14} (1,06 — 1,15) при температуре, близкой к комнатной. Данные для этих эффектов значительно отличаются по точности, и не всегда легко решить, какие различия действительно существенны. Изменения изотопных эффектов при последовательном изменении реагентов или условий реакции обычно невелики, но только при допущении относительно небольших изменений в структуре переходного состояния.

Много раз отмечалось, что стабилизация карбониевого центра в молекуле может иметь результатом усиление связи с этим центром, что частично или полностью компенсирует потерю связи с уходящей группой. При изучении гидролиза 2-хлор-2-метилпропана-2- ^{14}C в смеси 60% диоксана — 40% воды при 24,8°C, явившегося первым примером определения изотопного эффекта углерода в реакции S_N1 -типа, была получена величина k_{12}/k_{14} , равная $1,027 \pm 0,015$ [38], что значительно меньше соответствующих значений для реакций метилиодида, протекающих по механизму S_N2 [29, 30].

Экспериментальное обоснование причины низкого изотопного эффекта было получено при изучении равновесного изотопного эффекта K_{12}/K_{13} для ионизации трифенилметилхлорида, меченного ^{13}C по центральному углеродному атому, в жидком диоксиде серы при 0°C. Величина K_{12}/K_{13} составляла в этом случае $0,9833 \pm 0,0032$ [39]. Было приведено доказательство того, что углерод-углеродные связи в карбониевых ионах короче и прочнее, чем в углеводородах, и модельные расчеты по $\text{C}_3\text{CCl} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$ дали предсказание, согласующееся с экспериментальными результатами при условии, что $F_{\text{C}-\text{C}}$ в карбониевом ионе приблизительно на 40% больше, чем в реагенте.

Дополнительные данные по кинетическим изотопным эффектам однозначно подтверждают этот вывод. При наличии кинетических изотопных эффектов отношение ν_L^* всегда дает вклад в обычном направлении, так что, как правило, не следует ожидать полного обращения изотопных эффектов. Однако величины эффектов обычно малы. При сольволизе 1-фенилэтилбромиды в метаноле при 25°C и в этаноле при 45°C величина k_{12}/k_{13} составляет 1,0065 [40]. Тот факт, что изотопный эффект проявляется в обычном направлении только благодаря вкладу ν_L^* , подтверждается температурной зависимостью этих изотопных эффектов. Явление усиления эффекта при повышении температуры [41] обычно наблюдается только в тех случаях, когда температурно зависимая часть изотопного эффекта обрешаема.

Если низкие изотопные эффекты углерода при сольволизе 1-фенилэтилбромиды обусловлены усилением связи между бензольным кольцом и центральным атомом углерода в переходном состоянии, заместители, способствующие такому взаимодействию, должны еще больше подавлять изотопный эффект, а заместители, которые делают это взаимодействие менее выгодным, должны повышать изотопный эффект. Именно такая картина и наблюдается: величина k_{12}/k_{13} при 0°C составляет 0,9995 для *n*-метилпроизводного, 1,0050 для незамещенного соединения и 1,0127 для *n*-бромпроизводного [42]. Ошибки эксперимента не превышали 0,001, так что отмеченная тенденция не вызывает сомнений.

Наиболее четкое обобщение, которое можно сделать относительно реакции замещения, состоит в том, что в реакциях S_N1 -типа изотопные эффекты углерода существенно ниже, чем в реакциях S_N2 -типа. Действительно, это явление кажется достаточно четким, так что имеет смысл сравнить его с другими характеристиками S_N1 , по которым можно судить, насколько ионизация лимитирует сольволиз, и проверить возможность применения изотопных эффектов углерода для распознавания различных механизмов, представленных на схеме 6.1.

8.3.5. УЧАСТИЕ СОСЕДНИХ ГРУПП

Помня о закономерностях, наблюдаемых для изотопных эффектов в обычных реакциях замещения, рассмотрим теперь реакции замещения с участием соседних групп и (или) с перегруппировками. Особенно наглядный пример дает сольволиз неопиларилсульфонатов, который, как было показано ранее, происходит с участием фенильной группы и практически полной перегруппировкой [43]:

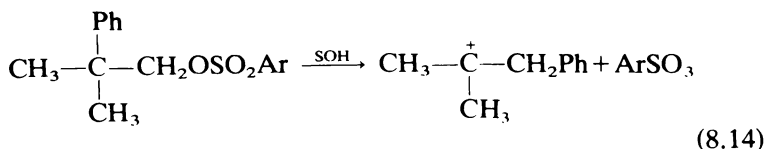


Таблица 8.3

Изотопные эффекты ^{14}C при сольволизе 2-фенил-2-метил-1-пропил-*n*-бромбензолсульфонатов

Положение ^{14}C	CH_3COOH , 75°C	k_{12}/k_{14} CF_3COOH , 0°C
C-1	$1,093 \pm 0,003$	$1,141 \pm 0,001$
C-2	$1,014 \pm 0,001$	$1,014 \pm 0,001$
C-1 в Ph	$1,023 \pm 0,001$	$1,035 \pm 0,001$

Изотопные эффекты ^{14}C при сольволизе соединений, меченных в различных положениях, приведены в табл. 8.3 [44].

Большие эффекты k_{12}/k_{14} для соединения, содержащего ^{14}C в положении C-1, ясно указывают на то, что эти реакции отличаются от обычного сольволиза S_N1 -типа. Сходство этих изотопных эффектов с эффектами, характерными для реакций S_N2 -типа, указывает на то, что движение по координате реакции аналогично движению, которое имеет место в процессах S_N2 , когда фенильная группа действует как нуклеофил. Изотопные эффекты, найденные для соединения, меченного ^{14}C в положении C-1 фенильной группы, подтверждают значительные изменения, которые происходят со связью фенильной группы в переходном состоянии. Однако небольшие изотопные эффекты в положении C-2 по сравнению с C-1 показывают, что переходное состояние не может быть слишком похоже на симметричный фениловый ион. Эти результаты дают особенно показательный пример того, как множественное изотопное замещение можно использовать для зондирования связей в переходном состоянии.

Дальнейшему пониманию механизма служит изучение влияния заместителей в *пара*-положении на изотопный эффект C-1 арильной группы при ацетоллизе нефилброзилатов при 40°C [45]. Полученные величины k_{12}/k_{14} составляют 1,006 для метоксигруппы, 1,031 для водорода и 1,041 для брома. Этот порядок изменения эффекта подтверждает предположение о том, что, чем больше реакционная способность (нуклеофильность) участвующей группы, тем более реагентоподобно переходное состояние. Величина эффекта для незамещенного реагента хорошо согласуется с данными табл. 8.3, приведенными для различных температур.

8.4. ПЕРЕНОС ПРОТОНА ОТ УГЛЕРОДА

Изотопные эффекты дейтерия и трития при переносе протона от углерода были широко изучены (гл. 5), однако изотопным эффектам углерода в

тех же реакциях уделялось очень мало внимания. До 1975 г., по нашим сведениям, в литературе была опубликована величина k_{12}/k_{14} , равная 1,036, для реакции отщепления только на примере 1-пропил-2- ^{14}C -триметиламмонийгидроксида при 51°C [46]. В этом разделе будут рассмотрены более поздние работы, в которых значение изотопного эффекта углерода используют, чтобы дополнить выводы, возможные на основании изотопного эффекта дейтерия для некоторых типичных реакций отщепления.

В разд. 5.1 и 5.2.3 были рассмотрены интерпретация изотопных эффектов дейтерия и их температурная зависимость в реакциях 2-фенилэтилпроизводных, протекающих по механизму $E2$. Тщательное изучение температурной зависимости реакции 2-фенилэтилтриметиламмониевого иона с ионом гидроксидов в смеси воды с 30, 40 и 50% диметилсульфоксида привело к выводу, что туннельный эффект вносит значительный вклад в общий изотопный эффект дейтерия [47]. Максимальная величина $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ наблюдается в 40%-ном диметилсульфоксиде, где температурная зависимость соответствует вкладу туннельного эффекта $Q_{\text{tH}}/Q_{\text{tD}}$, равному 1,8 и полуклассическому изотопному эффекту $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_s$, равному 3,0 при 50°C. Небольшую величину полуклассического изотопного эффекта при максимуме связывают с вкладом движения тяжелых атомов в координату реакции (разд. 2.2.5 и 5.3).

Проверка модельных расчетов изотопных эффектов в реакциях отщепления (разд. 3.6) показывает, что поправке на туннелирование к величине изотопного эффекта дейтерия должна сопутствовать и заметная поправка на туннелирование к изотопному эффекту β -углерода. Сравнение рис. 3.7 и 3.9 показывает, что максимальные поправки на туннелирование для $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ и k_{12}/k_{13} составляют 1,5 и 1,015 соответственно. Последняя величина намного меньше первой, но она не мала по сравнению с полуклассическим изотопным эффектом углерода, которому она сопутствует. В действительности предполагается, что вблизи максимума $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ произойдет небольшое обращение $(k_{12}/k_{13})_s$ (рис. 3.9).

Экспериментальные значения изотопного эффекта β -углерода были определены для реакции 2-фенилэтилтриметиламмониевого и 2-фенилэтилдиметилсульфониевого ионов с ионом гидроксидов в смеси воды и диметилсульфоксида [48, 49]. Изотопный состав β -углеродного атома был установлен с помощью масс-спектрометрического определения отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ окислением до бензойной кислоты с последующим декарбоксилированием. Эти стадии были выполнены как на исходных реагентах, так и на реагентах, регенерированных после неполной реакции. Следует отметить, что выбор реагента с арильной группой, связанной с тем атомом углерода, который должен быть выделен, был практической необходимостью, так как в противном случае легкое и количественное переведение этого углеродного атома в диоксид углерода было бы, по-видимому, невозможно. То же ограничение приложимо, конечно, и к обсуждающейся в разд. 8.3 работе по реакциям замещения 1-арилэтилбромидов.

Величины наблюдаемых изотопных эффектов β -углерода k_{12}/k_{13} составляли около 1,020 при 30°C для сульфониевых солей и 1,016 при 60°C для

аммониевых солей в области тех концентраций диметилсульфоксида, при которых величины k_H/k_D были максимальны. Для рассчитываемого полуклассического изотопного эффекта углерода в области максимальных значений k_H/k_D (рис. 3.4 и 3.9) нельзя добиться таких же больших значений каким-либо приемлемым подбором параметров, вводимых в расчет. И только если допустить, что поправка на туннелирование составляет 1,015 — 1,025, вычисленные и наблюдаемые величины придут в согласие. Такая поправка на туннелирование к изотопному эффекту углерода соответствует, согласно модельным расчетам, поправке 1,5 — 2,0 к эффекту k_H/k_D . Ограниченные данные по температурной зависимости изотопного эффекта также лучше согласуются с модельными величинами при учете туннелирования.

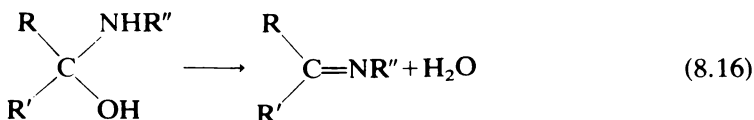
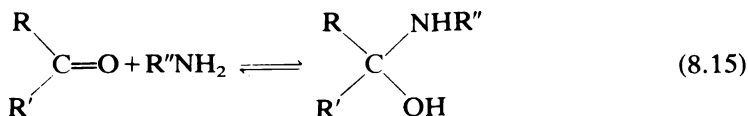
Мысль о возможности значительной поправки на туннелирование для изотопных эффектов тяжелых атомов может показаться странной, но нет оснований считать, что туннельный эффект не должен проявляться в этих случаях (разд. 2.3.2). Может оказаться, однако, что перенос водорода представляет несколько особый случай. Поскольку движение водорода дает важный вклад в координату реакции, абсолютная величина ν_L^\ddagger , вероятно, должна быть больше, чем в других реакциях, включающих расщепление и (или) образование связей с углеродом. Следовательно, поправка на туннелирование для скорости, а возможно и для изотопного эффекта должна быть больше, чем в других типичных реакциях при атоме углерода. Тогда даже расчеты предсказывают значительные поправки на туннелирование в реакциях E2-типа только для изотопных эффектов β -водорода, β -углерода и α -углерода, но не для эффектов уходящей группы. На основании этих результатов можно сделать вывод о том, что поправки на туннелирование для изотопных эффектов тяжелых атомов значительны только в тех случаях, когда координата реакции включает движение водорода, которое достаточно сильно связано с движением тяжелого атома.

Следует признать, что экспериментального доказательства для проверки этого вывода фактически не существует. Величины изотопных эффектов углерода в реакциях замещения при углеродном атоме, например, могут быть вычислены по моделям, не учитывающим туннелирование (разд. 8.3.3). Однако некоторые реакции S_N2 -типа дают изотопные эффекты углерода, очень близкие к верхним пределам, которые могут быть предсказаны с помощью подходящих моделей без учета туннелирования. Модельные расчеты для реакций E2-типа предсказывают более выраженную температурную зависимость при учете туннелирования, так что она может оказаться более надежной для обнаружения туннелирования, чем величина изотопного эффекта. Хотя температурная зависимость изотопного эффекта в реакциях замещения определена экспериментально для многих случаев, большинство данных достаточно точны для того, чтобы имело смысл сравнивать их с результатами модельных расчетов.

8.5. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

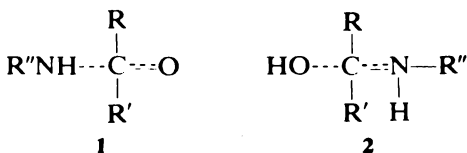
8.5.1. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Большинство реакций альдегидов и кетонов включает не только присоединение по двойной связи углерод — кислород, но и вторую стадию, в которой продукт первоначального присоединения подвергается дегидратации. Если не рассматривать стадии переноса протона, имеющие место при кислотном или основном катализе этих реакций, то механизм присоединения азотсодержащих нуклеофилов можно представить простой схемой



Чтобы интерпретировать изотопные эффекты, наблюдаемые при изотопном замещении у карбонильного атома углерода, следует рассмотреть два вопроса: какую величину изотопного эффекта следует ожидать на каждой из двух стадий, представленных уравнениями (8.15) и (8.16), а также можно ли на основании изотопного эффекта решить, какая стадия является лимитирующей.

Заманчиво рассмотреть первую стадию как образование связи, а вторую как расщепление связи, в соответствии с чем изотопный эффект на первой стадии должен быть низким, а на второй высоким. Однако при более подробном рассмотрении механизма реакции становится очевидно, что такой поверхностный анализ некорректен. Следующие структуры представляют правдоподобные переходные состояния для первой (1) и второй (2) стадий (процессы переноса протонов здесь снова не учитываются).



Единственное различие заключается в том, *какого типа* связи образуются и рвутся. Движение по координате реакции качественно аналогично для обоих случаев и имеет значительное сходство с движением для реакций S_N2 -типа — одна из связей с центральным углеродным атомом разрывает-

ся, когда образуется другая. Отличие от реакций S_N2 состоит в том, что один из двух атомов, участвующих в этом «замещении», от начала до конца остается связанным с центральным атомом углерода, хотя порядок связи изменяется при продвижении вдоль координаты реакции.

Отсюда можно сделать вывод, что главные различия в изотопном эффекте при карбонильном углероде не следует ожидать между стадиями присоединения и отщепления. Поскольку порядок связей углерод — кислород и углерод — нуклеофил будет отличаться, если только переходное состояние не идентично тетраэдрическому интермедиату, в этих реакциях можно ожидать менее симметричное переходное состояние, чем в реакциях S_N2 . Такой анализ наводит на мысль, что изотопные эффекты углерода в реакциях присоединения по карбонильной группе должны, по видимому, быть ниже, чем в реакциях S_N2 , но нельзя сделать каких-либо общих утверждений об относительных величинах эффектов для стадии присоединения и стадии отщепления. По нашим сведениям, данные по модельным расчетам для этих реакций отсутствуют.

Экспериментальные результаты хорошо согласуются с этими качественными рассуждениями. Симон и Палм [50] определили k_{12}/k_{14} для реакций фенилгидразина и семикарбазида с нафталальдегидом, меченным ^{14}C по карбонильному углероду. Первую реакцию проводили в области pH от 1,8 до 7,2. При pH 7,2 лимитирующей является стадия дегидратации (8.16), тогда как при pH 1,8 медленной должна быть стадия присоединения (8.15). Однако величина k_{12}/k_{14} изменяется только от 1,066 до 1,057; поскольку отклонение для каждого значения составляло 0,005, различие между величинами k_{12}/k_{14} представляется незначительным. Аналогичным образом при образовании семикарбазона, где предполагается, что лимитирующей является стадия дегидратации, величина k_{12}/k_{14} составляла 1,055 при pH 5.

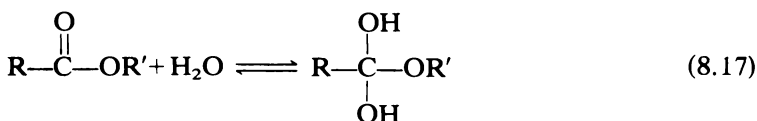
При катализируемом кислотой образовании динитрофенилгидразонов из альдегидов и кетонов лимитирующей должна быть стадия присоединения. Тщательное изучение изотопных эффектов для различных кетонов, меченных ^{14}C по карбонильному углероду, дает величины k_{12}/k_{14} в довольно узкой области 1,042 — 1,054 со средним значением 1,050 [52]. Набор субстратов, включающий бензальдегид, ацетофенон, пивалофенон, циклогексанон и циклопентанон, показывает, что значительное изменение стерических и электронных факторов вызывает очень небольшие изменения или вообще не вызывает изменений изотопного эффекта.

Все эти эффекты намного ниже максимальных эффектов ^{14}C , вычисленных для S_N2 -подобных переходных состояний, и очень мало зависят от структуры или условий реакции. Таким образом, этот метод кажется малообещающим для зондирования механизма реакций, но он еще не применялся в очень широком интервале условий или в сочетании с модельными расчетами. В частности, в ряде недавних работ [53, 54] были раскрыты различные возможности кислотно-основного катализа в реакциях присоединения по карбонильной группе. Эти возможности включают образование связи углерод — нуклеофил на стадии, определяющей скорость реакции,

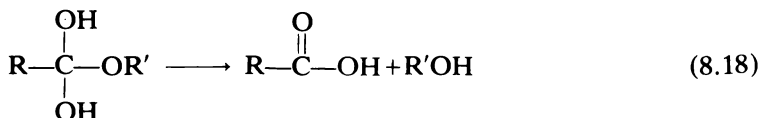
либо самостоятельно, либо согласованно с переносом протона, а также перенос протона на стадии, определяющей скорость, с последующим быстрым, обратимым присоединением нуклеофила к карбонильной группе. При реализации той или иной возможности следует ожидать ощутимых различий в изотопных эффектах углерода, но до настоящего времени не было найдено экспериментальных корреляций между изотопными эффектами углерода и механизмами кислотно-основного катализа в этих реакциях. Во многих случаях неизрасходованные реагенты и(или) продукты присоединения трудно выделить из реакционной смеси из-за неустойчивости продуктов присоединения, поэтому следует тщательно подбирать подходящие системы для изучения изотопных эффектов углерода.

8.5.2. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И ДРУГИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КИСЛОТ

Реакции сложных эфиров и других производных кислот во многих отношениях аналогичны реакциям альдегидов и кетонов. Гидролиз сложных эфиров, например, формально включает присоединение молекулы воды по карбонильной группе:



с последующим разложением промежуточного продукта присоединения:



Изучение сложных эфиров, меченных ^{18}O по карбонильной группе, указывает, что в некоторой степени имеет место обратная реакция (8,17), но, как правило, обмен медленнее, чем гидролиз, а это свидетельствует о том, что присоединение (8,17) главным образом или целиком определяет скорость реакции [55].

Были определены изотопные эффекты углерода при щелочном гидролизе замещенных этилбензоатов, меченных по карбонильной группе, в 90%-ном этаноле при 25°C. Величины k_{12}/k_{14} для *n*-MeO-, *n*-Me-, H-, *n*-Cl-, *m*-Cl и *m*-NO₂-производных составляли 1,091, 1,079, 1,078, 1,081, 1,071 и 1,068 соответственно [56]. Отмечается умеренная, но четкая тенденция к уменьшению изотопных эффектов при увеличении электроноакцепторных свойств заместителей (неточность определения k_{12}/k_{14} составляла около 0,002). Это явление может быть связано с изменением симметрии переходного состояния, так что для сложных эфиров с электроноакцепторными заместителями следует ожидать более реагентоподобные переходные состояния.

В качестве последнего примера рассмотрим более сложную реакцию, конденсацию Дикмана, для которой был использован метод последовательной метки ^{14}C [57] (схема 8.2). Для определения межмолекулярного

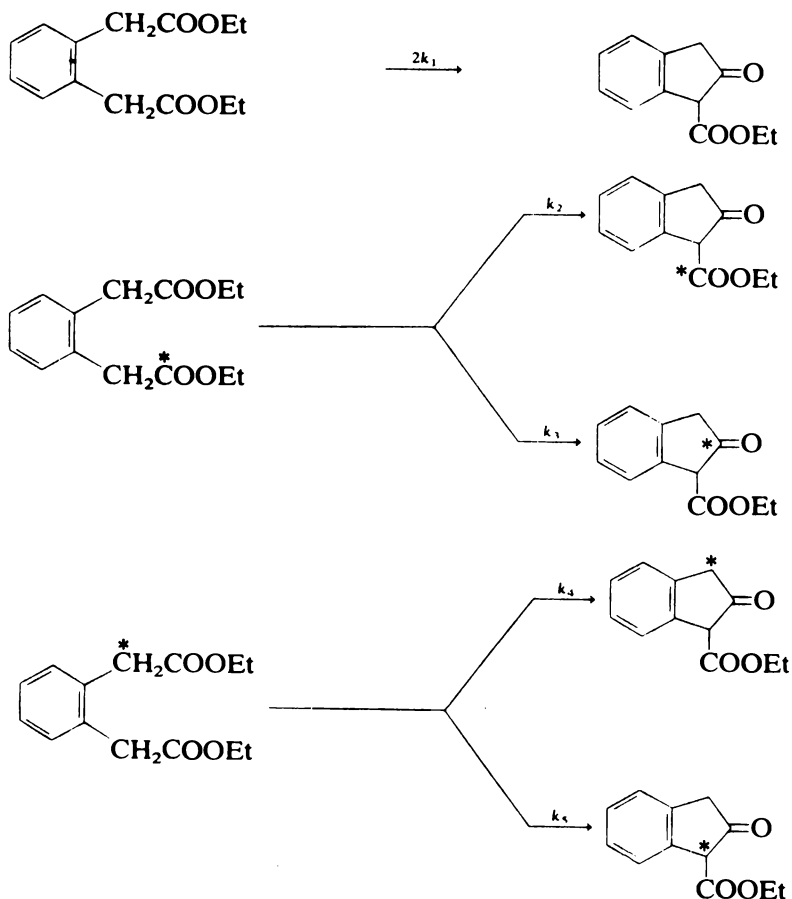


Схема 8.2. Изотопные эффекты при конденсации Дикмана.

изотопного эффекта использовали низкую степень превращения (9%) и предполагали, что $k_2 \approx k_1$ (по причинам, которые будут упомянуты ниже, это допущение сомнительно). Тогда можно использовать уравнение (4.15) для расчета отношения *общих* скоростей исчезновения меченого и немеченого субстратов и получить

$$\frac{2k_1}{k_2 + k_3} \approx \frac{2k_1}{k_1 + k_3} = \frac{R_0}{R_p^0} \quad (8.19)$$

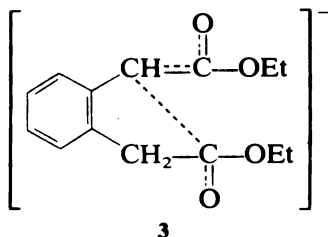
где R_0 — молярная активность исходного сложного эфира, меченного по карбонильной группе, а R_p^0 — молярная активность образующегося карбоксиэтилинданона. Преобразование этого выражения дает

$$\frac{k_1}{k_3} = \frac{R_0}{2R_p^0 - R_0}$$

Если допустить, что $k_1 \approx k_4$ (что является более оправданным допущением), то изотопный эффект для сложного эфира, меченного по метильной группе, будет

$$\frac{k_1}{k_5} = \frac{R_0}{2R_p^0 - R_0}$$

Если конденсацию проводят с этилатом натрия в этаноле при 80°C , величины k_1/k_3 и k_1/k_5 составляют соответственно $1,089 \pm 0,014$ и $1,084 \pm 0,004$. Оба эффекта значительны по величине и четко указывают на то, что связи и карбонильного, и метиленового атомов углерода подвергаются изменениям в образующемся в лимитирующей стадии переходном состоянии, которое должно быть похоже на 3. Изображенная в формуле 3



карбонильная связь подвергается такого же рода изменению, как и при гидролизе сложного эфира, так что не удивительно, что изотопные эффекты имеют сравнимые величины. Близкий по величине эффект для метиленового атома углерода на первый взгляд может показаться удивительно большим для процесса образования связи, однако на самом деле ситуация более сложная. Этот атом углерода участвует в резонансном взаимодействии с другой карбонильной группой, а возможно, и с бензольным кольцом, так же, как в 3. При усилении связи с нижним карбонильным атомом углерода это резонансное взаимодействие уменьшается и связь с верхним карбонильным атомом углерода ослабевает. Таким образом, метиновый атом углерода в 3 приобретает некоторый характер центрального атома углерода в реакциях замещения по S_N2 -типу, и следует ожидать достаточно большого изотопного эффекта.

Выше указывалось на сомнительность предположения, что $k_2 \approx k_1$. Теперь причина этого утверждения должна стать очевидной: «нереагирующая» карбонильная группа сложного эфира в анионе 3 включена в стабили-

зацию метинового атома углерода. Его связи в переходном состоянии отличаются от связей в реагенте и изменяются при продвижении вдоль координаты реакции. Без модельных расчетов трудно предсказать величину общего изотопного эффекта для «нерагирующей» карбонильной группы, но некоторые обоснования можно получить из экспериментальных данных. Кроме рассмотренных эффектов был найден внутримолекулярный эффект k_2/k_3 , величина которого $1,056 \pm 0,007$ была определена при гидролизе и декарбоксилировании карбэтоксинданона с последующим измерением активности образующихся инданона и диоксида углерода. Если исходное предположение, что $k_1 \approx k_2$, корректно, эта величина должна равняться k_1/k_3 (1,089). Иначе это предположение неверно, и $k_1/k_2 = (k_1/k_3)/(k_2/k_3) = (k_1/k_3)/1,056$. Это отношение и преобразованный вариант выражения (8.19)

$$\frac{R_p^0}{R_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k_1/k_2} + \frac{1}{k_1/k_3} \right)$$

дают величины $k_1/k_2 = 1,015$ и $k_1/k_3 = 1,072$. Хотя экспериментальная ошибка такова, что к этой величине k_1/k_2 нужно приписать небольшую добавку, вполне вероятно, что реальный вторичный изотопный эффект проявляется в обычном направлении. В противоположность этому не участвующий в реакции метиленовый атом углерода не подвергается каким-либо изменениям связей в переходном состоянии, образующемся в лимитирующей стадии, и в этом случае допущение, что $k_1 \approx k_4$, должно быть корректно в пределах ошибки эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roe A., Hellman M., J. Chem. Phys., **19**, 660 (1951).
2. Ropp G. A., Raden V. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4992 (1954).
3. Bigeleisen J., Friedman L., J. Chem. Phys., **17**, 998 (1949).
4. Yankwich P. E., Promislow A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4648 (1954).
5. Yankwich P. E., Promislow A., Nystrom R. F., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5893 (1954).
6. Bigeleisen J., J. Chem. Phys., **17**, 675 (1949).
7. Stern M. J., Wolfsberg M., J. Chem. Phys., **45**, 4105 (1966).
8. Lindsay J. G., Bourns A. N., Thode H. G., Can. J. Chem., **29**, 192 (1951).
9. Zielinski M., Nukleonika, **10**, 337 (1965).
10. Yankwich P. E., Belford R. L., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3067 (1954).
11. Yankwich P. E., Belford R. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4178 (1953).
12. Yankwich P. E., Weber H. S., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4513 (1955).
13. Yankwich P. E., Weber H. S., J. Am. Chem. Soc., **78**, 564 (1956).
14. Richardson W. H., O'Neal H. E., Chap. 5 in: Bamford C. H., Tipper C.F.H., Eds., Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1972.
15. Westheimer F. H., Jones W. A., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3283 (1941).
16. Dunn G. E., Chap. 1 in: Buncl E., Lee C. C., Eds., Isotopes in Organic Chemistry, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1977.

17. Stevens W. H., Pepper J. M., Lounsbury M., Can. J. Chem., **30**, 529 (1952).
18. Dunn G. E., Leggate P., Scheffler E., Can. J. Chem., **43**, 3080 (1965).
19. Dunn G. E., Buccini J., Can. J. Chem., **46**, 563 (1968).
20. Winstein S., Robinson G. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 169 (1958).
21. Shiner V. J., Jr., Chap. 2 in: Collins C. J., Bowman N. S., Eds., Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
22. Hartshorn S. R., Shiner V. J., Jr., J. Am. Chem. Soc., **94**, 9002 (1972).
23. Stern M. J., Wolfsberg M., Pure Appl. Chem., **8**, 225 (1964).
24. Willi A. V., Can. J. Chem., **44**, 1889 (1966).
25. Willi A. V., Z. Naturforsch. A, **21**, 1377, 1385 (1966).
26. Willi A. V., Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), **66**, 317 (1969).
27. Sims L. B., Fry A., Netherton L. T., Wilson J. C., Reppond K. D., Crook S. W., J. Am. Chem. Soc., **94**, 1364 (1972).
28. Bron J., Can. J. Chem., **52**, 903 (1974).
29. Bender M. L., Hoeg D. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5649 (1957).
30. Buist G. J., Bender M. L., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4308 (1958).
31. Lynn K. R., Yankwich P. E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 53 (1961).
32. Lynn K. R., Yankwich P. E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 790 (1961).
33. Lynn K. R., Yankwich P. E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3220 (1961).
34. Raaen V. F., Juhlke T., Brown F. J., Collins C. J., J. Am. Chem. Soc., **96**, 5928 (1974).
35. Pearson N., Fry A., unpublished results quoted by Fry A. in Chap. 6 of Collins C. J., Bowman N. S., Eds., Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
36. Bron J., Stothers J. B., Can. J. Chem., **46**, 1825 (1968).
37. Yamataka H., Ando T., Tetrahedron Lett., 1059 (1975).
38. Bender M. L., Buist G. J., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4304 (1958).
39. Kresge A. J., Lichtin N. N., Rao K. N., Weston R. E., Jr., J. Am. Chem. Soc., **87**, 437 (1965).
40. Stothers J. B., Bourns A. N., Can. J. Chem., **38**, 923 (1960).
41. Bron J., Stothers J. B., Can. J. Chem., **46**, 1435 (1968).
42. Bron J., Stothers J. B., Can. J. Chem., **47**, 2506 (1969).
43. Heck R. F., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3432 (1957).
44. Yamataka H., Kim S.-G., Ando T., Yukawa Y., Tetrahedron Lett., 4767 (1973).
45. Wilson J. C., Thesis Ph. D., University of Arkansas, 1975.
46. Simon H., Mullhöfer G., Pure Appl. Chem., **8**, 379 (1964).
47. Kaldor S. B., Saunders W. H., Jr., J. Chem. Phys., **68**, 2509 (1978).
48. Banger J., Jaffe A., Lin A.-C., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **97**, 7177 (1975).
49. Banger J., Jaffe A., Lin A.-C., Saunders W. H., Jr., Faraday Symp. Chem. Soc., **10**, 113 (1975).
50. Simon H., Palm D., Chem. Ber., **93**, 1289 (1960).
51. Jencks W. P., p. 63 in: Cohen S. G., Streitwieser A., Jr., Taft R. W., Eds., Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 2, Interscience, New York, 1964.
52. Raaen V. F., Collins C. J., Pure Appl. Chem., **8**, 347 (1964).
53. Jencks W. P., Acc. Chem. Res., **9**, 425 (1976).
54. Jencks W. P., Chem. Rev., **72**, 705 (1972).
55. Talbot R. E. J., Chap. 3 in: Bamford C. H., Tipper C. F. H., Eds., Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1972.
56. Ropp G. A., Raaen V. F., J. Chem. Phys., **22**, 1223 (1954).
57. Carrick W. L., Fry A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4381 (1955).

ГЛАВА 9

Изотопные эффекты элементов тяжелее углерода

Как мы видели в гл. 8, при интерпретации изотопных эффектов углерода возникают некоторые трудности, обусловленные тем, что в большинстве реакций происходит и разрыв, и образование ковалентных связей с углеродом. Даже те реакции, которые, казалось бы, включают только расщепление связи, такие, как декарбоксилирование и процессы S_N1 -типа, при ближайшем рассмотрении оказываются реакциями, сопровождающимися усилением остающихся связей с углеродом. Изотопные эффекты уходящих групп должны легче поддаваться интерпретации, поскольку, когда рвется связь такой группы с углеродом, новых ковалентных связей с уходящей группой не образуется. Хотя в некоторых случаях необходимо учитывать сольватацию уходящей группы, ситуация по своему существу остается относительно простой.

В настоящей главе основное внимание будет уделено использованию элементов тяжелее углерода для изучения изотопных эффектов уходящих групп и решению других проблем, связанных с исследованием механизмов реакций. Мы рассмотрим также некоторые примеры изотопного замещения при двух и более атомах в одной молекуле.

9.1. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ХЛОРА, СЕРЫ И АЗОТА В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ И ОТШЕПЛЕНИЯ

При попытке охарактеризовать переходное состояние реакции замещения или отщепления ключевыми являются данные о степени ослабления связи с уходящей группой, и наилучшей мерой этой степени ослабления должен быть изотопный эффект уходящей группы. Расчеты изотопных эффектов уходящих групп в реакциях отщепления предсказывают монотонное повышение эффекта при уменьшении силы связи с углеродом в переходном состоянии [1, 2], причем туннелирование или изменение связей в других частях молекулы не вызывает никаких осложнений.

9.1.1. ХЛОР

Среди возможных уходящих групп хлор представляется особенно привлекательным объектом исследования. При изучении механизмов реакций замещения и отщепления широко использовались алкилхлориды. Хлор имеет два стабильных изотопа, ^{35}Cl и ^{37}Cl , которые в образцах с природным содержанием хлора содержатся в отношении, равном приблизительно 3:1. Кроме того, при отщеплении одноатомной группы исключаются возможные изменения внутренних связей в уходящей группе при продвижении вдоль координаты реакции.

Сначала следует рассмотреть величины изотопных эффектов, которые можно ожидать по модельным расчетам. В настоящем случае, однако, результаты расчетов сильно зависят от того, предполагается ли наличие специфической сольватации уходящего хлора (разд. 3.8), и экспериментальные обоснования этого положения будут рассмотрены ниже. Следовательно, более логично отложить рассмотрение предсказаний до тех пор, пока не будут представлены соответствующие экспериментальные данные. Теперь же достаточно сказать, что все наблюдаемые изотопные эффекты хлора значительно ниже максимальных величин, предсказанных без учета сольватации.

Для определения изотопных эффектов хлора необходимо, как и в случае других стабильных изотопов, перевести хлор в такую форму, которую удобно ввести в масс-спектрометр. Насколько известно, в раннем примере изучения изотопного эффекта хлора в органической реакции использовали превращение высвобожденного из *трет*-бутилхлорида хлорид-иона в хлорид серебра, затем в аммоний-хлорид и, наконец, через хлороводород и окисление персульфатом в газообразный хлор [3]. В последующих работах, однако, авторы избегали получения газообразного хлора и простых неорганических соединений хлора из-за их коррозионных свойств. Стандартный метод, использующийся в настоящей работе, впервые описали Хилл и Фрай [4] и тщательно изучили в поисках оптимальных условий Тэйлор и Гримсруд [5].

В этом методе первой стадией, как и раньше, является выделение хлора в виде хлорида серебра. Хлорид серебра нагревали в запаянной ампуле с избытком метилиодида до превращения его в метилхлорид, который затем измеряли в масс-спектрометре. Для успешного проведения второй стадии необходимо отделить хлорид серебра. Если эта процедура выполнена тщательно, реакция происходит с высоким выходом без перераспределения изотопов; в противном случае и выходы, и изотопные соотношения могут беспорядочно меняться. Найдено, что лучшим способом получения микрокристаллического хлорида серебра является осаждение из раствора с высокой ионной силой (0,4 М нитрат калия) [5].

Тот факт, что в образцах с природным содержанием изотопов количества ^{35}Cl и ^{37}Cl сравнимы по величине, обеспечивает высокую точность измерений изотопного соотношения и минимальное влияние фоновых шумов прибора. Это является существенным преимуществом использования

хлора для исследований изотопного эффекта. При благоприятных условиях нетрудно получить величины эффектов k_{35}/k_{37} с точностью 0,0001 — 0,0002, что позволяет учитывать очень небольшие, скажем порядка 0,0005, различия изотопных эффектов.

Это преимущество очень важно, поскольку в ранних работах приводились крайне незначительные изменения величин k_{35}/k_{37} для случаев, в которых были очевидны существенные изменения реагентов и условий реакции. В работе [4] по реакциям замещения в замещенных бензилхлоридах в 80%-ном водном диоксане при 30°C вся область значений k_{35}/k_{37} уместилась в интервале 1,0057 — 1,0081. В случае гидролиза не было обнаружено существенных изменений изотопного эффекта при переходе от *n*-метокси- к *n*-нитробензилхлориду (1,0078 и 1,0076 соответственно), хотя нитропроизводное, без сомнения, подвергается S_N2 -замещению растворителем, тогда как для *n*-метоксипроизводного предполагают в значительной степени S_N1 -характер замещения. Однако для более электроноакцепторных заместителей в пара-положении наблюдается определенное понижение величины k_{35}/k_{37} при переходе к более сильному нуклеофилу. Например, в случае *n*-хлорбензилхлорида изотопный эффект k_{35}/k_{37} составлял 1,0078 для воды, 1,0060 для цианид-иона и 1,0058 для тиосульфата. Но даже и с этими результатами перспективы использования эффекта k_{35}/k_{37} для наблюдения тонких изменений структуры переходного состояния не казались надежными, и дальнейшие публикации появились только через несколько лет.

О значительном различии между изотопными эффектами в ряду нуклеофилов сообщали Гримсруд и Тэйлор [5, 6]. Они нашли, что при замещении в *n*-бутилхлориде и замещенных бензилхлоридах в метаноле изотопные эффекты для серусодержащих нуклеофилов (тиофенолят и *n*-бутилтиолят) всегда выше, чем для кислородсодержащих нуклеофилов. Разница изотопных эффектов была невелика; так, при замене нуклеофила, а именно метилата на *n*-бутилтиолят, величина k_{35}/k_{37} повышалась от 1,0076 до 1,0087 в случае *n*-нитробензилхлорида при 20°C и от 1,0074 до 1,0081 в случае *n*-бутилхлорида при 40°C. Гримсруд и Тэйлор пришли к выводу, что более сильный нуклеофил будет давать, как правило, более реагентоподобное переходное состояние [7, 8], и высказали мысль, что хотя в действительности серусодержащие нуклеофилы менее нуклеофильны, чем кислородсодержащие, они легче десольватируются и потому быстрее реагируют. Однако, насколько далеко по координате реакции расположено переходное состояние, определяется сродством десольватированного нуклеофила к углероду, поэтому кислородсодержащие нуклеофилы с их более концентрированными отрицательными зарядами должны давать более реагентоподобные переходные состояния.

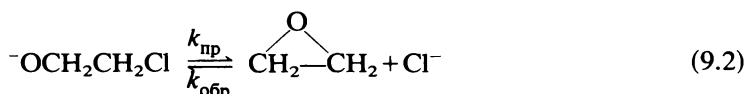
Изучение температурной зависимости изотопных эффектов хлора при сольволизе *трет*-бутилхлорида в интервале от 10 до 60°C и в реакции *n*-бутилхлорида с тиофенолятом в метаноле в интервале от 0 до 60°C является прекрасной иллюстрацией того, с какой точностью можно определить изотопные эффекты хлора [9]. Величина k_{35}/k_{37} при сольволизе изменялась от 1,0109 при 10°C до 1,0095 при 60°C, в то время как для S_N2 -реакции эта

величина менялась от 1,0096 при 0°C до 1,0079 при 60°C. Графики зависимости $\ln(k_{35}/k_{37})$ от $1/T$ представляли собой идеальные прямые, наклон которых (а следовательно, и разность энергии активации) колебался в пределах лишь $\pm 9\%$.

Приведенные данные служат прекрасным материалом для проверки предсказаний модельных расчетов. Сообщалось, что расчеты согласуются с этими экспериментальными результатами [10, 11], хотя используемые модели не учитывали сольватацию. Было показано, что для сольволиза *трет*-бутилхлорида модель, принимающая во внимание сольватацию уходящего хлорид-иона, хорошо согласуется с температурной зависимостью k_{35}/k_{37} и лучше согласуется с данными для других измеренных изотопных эффектов (α - $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$, β -H/D) (разд. 3.8). [12].

Эффекты сольватации

Специфическое экспериментальное обоснование роли сольватации хлора было дано в изыскной работе Кромарти и Свейна [13, 14]. Первые их результаты относятся к реакции алкогولات-ионов с 2-хлорэтанолом, приводящей к этиленоксиду:



Авторы нашли, что кинетические изотопные эффекты хлора k_{35}/k_{37} для прямой реакции, $k_{\text{пр}}$, лежат в области 1,0078 — 1,0083 при проведении реакции при 25°C в воде, тяжелой воде, этаноле и *трет*-бутиловом спирте. Для обратной реакции соответствующие величины $k_{\text{обр}}$ лежат в области 1,0022 — 1,0030. В последнем случае значения изотопных эффектов, конечно, меньше, поскольку изотопное отношение функций распределения для реакции, включающей образование связи, меньше единицы и частично уравнивает отношение $\nu_{L(35)}^*/\nu_{L(37)}^*$, которое больше единицы, в то время как для процесса разрыва связи, представленного константой $k_{\text{пр}}$, оба эти отношения больше единицы. На основании этих данных было вычислено, что равновесные изотопные эффекты $(k_{35}/k_{37})_{\text{пр}}/(k_{35}/k_{37})_{\text{обр}}$ составляют 1,0053 — 1,0061.

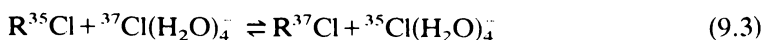
Чтобы оценить роль сольватации, обратную реакцию, $k_{\text{обр}}$, исследовали в диполярных апротонных растворителях. Если обратная реакция происходит в заметной степени, необходим донор протонов для того, чтобы уловить 2-хлорэтилат-ион [обратная реакция (9.1)]. При использовании 2,6-лутидинийхлорида и как донора протона, и как источника хлорид-ионов величины k_{35}/k_{37} в ацетоне и диметилформамиде (ДМФ) составляли соответственно 1,0025 и 1,0021, т.е. не отличались от эффектов в протонных растворителях. Кромарти и Свейн пришли к заключению, что такое совпадение

объясняется образованием водородных связей 2,6-лутидиний-иона с хлорид-ионом как в реагенте, так и в переходном состоянии, что равноценно эффекту сольватации в протонных растворителях.

Для проверки этой гипотезы в качестве источника хлорид-иона использовали смесь хлорида лития (90%) и 2,6-лутидинийхлорида (10%). В этом случае более реакционноспособный свободный хлорид-ион, присутствующий в высокой концентрации, должен быть сильным нуклеофилом по сравнению с ионом хлора, связанным водородной связью; но одновременно в реакционной среде присутствует достаточное количество донора протонов, так что реакция происходит в такой степени, которая позволяет провести измерения изотопного эффекта. В соответствии с этим в данных условиях величина k_{35}/k_{37} в ДМФ понижается от 1,0021 до 0,9922. Дальнейшее подтверждение влияния сольватации хлорид-иона было получено при сравнении изотопных эффектов хлора в реакции хлорид-иона и диметилсульфата с образованием метилхлорида в воде и ДМФ, т. е. в условиях, не осложненных необходимостью наличия донора протонов. Величины k_{35}/k_{37} в этом случае составляли 1,0014 в воде и 0,9951 в ДМФ.

Эти два набора экспериментальных данных ясно показывают, что на величину k_{35}/k_{37} влияет сольватация хлорид-иона и хлора в переходном состоянии и это необходимо принимать во внимание при интерпретации полученных результатов. В процессе образования связи в протонном растворителе по крайней мере одна водородная связь с хлором должна разорваться до того, как $\text{Cl}(\text{HOR})_4^-$ сможет начать функционировать как нуклеофил, а три остальные водородные связи, несомненно, разрыхляются в переходном состоянии. Результатом является меньший выигрыш энергии нулевых колебаний в образующемся переходном состоянии, чем можно было бы ожидать для несольватированного хлорид-иона. При разрыве связи углерод — хлор в протонном растворителе водородная связь с зарождающимся хлорид-ионом приводит к меньшей потере энергии нулевых колебаний, чем можно было бы ожидать в отсутствие сольватации. Здесь снова наблюдается тенденция к понижению изотопного эффекта.

Другой вывод, который можно сделать из этого анализа, говорит о том, что, чем сильнее водородные связи с хлором в переходном состоянии, тем слабее в нем связь углерод — хлор. При изменении реагента или условий реакции наблюдается тенденция к выравниванию эффекта, когда величина k_{35}/k_{37} будет меняться меньше, чем в случае, если бы изменялся только порядок связи углерод — хлор. Это объяснение малых изменений, обнаруженных в наблюдаемых изотопных эффектах хлора, было выдвинуто некоторое время назад Торнтоном [15] и точно подтверждено Кромарти и Свейном. Чтобы проследить за изменением порядка связи углерод — хлор в переходном состоянии с помощью изотопных эффектов хлора, лучше всего, очевидно, использовать апротонные растворители. Оценку силы водородной связи с сольватированным хлорид-ионом можно получить при сравнении теории с экспериментом. Равновесные изотопные эффекты, измеренные Кромарти и Свейном [13], соответствуют уравнению



где RCl является 2-хлорэтанолом. Вычисленный равновесный изотопный эффект для реакции (9.3), когда RCl был *трет*-бутилхлоридом, зависит от порядка связей хлора с атомами водорода молекул воды [12]. Предполагаемый порядок связи 0,05 (т.е. 5% обычной ковалентной связи в HCl) дает величину K_{35}/K_{37} , равную 1,006 при 25°C, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 1,0053 — 1,0061 для 2-хлорэтанола. При том же самом порядке связи для процесса



получают величину K_{35}/K_{37} , равную 1,0032 при 25°C.

Сравнимые изотопные эффекты должны, по-видимому, встречаться в случаях переноса хлорид-иона от протонного к диполярному апротонному растворителю.

9.1.2. СУЛЬФОНИЕВЫЕ СОЛИ

Хотя наибольшее количество работ по изотопным эффектам в уходящей группе было сделано на примере реакций замещения хлора, опубликовано также много статей по изотопным эффектам серы ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$) в реакциях замещения сульфониевых солей. Можно предполагать, что сольватация будет оказывать меньшее влияние на изотопные эффекты серы, чем на эффекты хлора, поскольку водородная связь с положительно заряженной серой в уходящей SR_2 -группе должна быть пренебрежимо мала.

Во всех изученных до настоящего времени реакциях, включающих процессы замещения и отщепления, реагентом служил алкилдиметилсульфониевый ион, а серосодержащим продуктом был диметилсульфид. Этот продукт относительно легко выделить из растворов в тех растворителях, которые обычно применяют для реакций замещения, а соответствующие измерения можно провести или непосредственно на нем, или на диоксиде серы, получаемом после его сгорания. Последний способ предпочтительнее, так как при фрагментации в масс-спектрометре диоксид серы не может дать пиков осколочных ионов вблизи основных пиков. На практике, однако, результаты, получаемые при использовании этих двух методов, несколько отличаются по точности [16, 17]. Образец, представляющий соотношение изотопов серы в реагенте, легко получить сжиганием, тогда как для того, чтобы проводить измерения по диметилсульфиду, необходимо количественно превратить реагент в диметилсульфид; процесс этот требует длительного времени и тщательного выделения, а это выполнимо только при отсутствии значительных побочных реакций.

Расчеты, основанные на двухцентровой модели углерод — сера, предсказывают для k_{32}/k_{34} значения около 1,015 — 1,016 при 25°C [18] и 1,013 при 59°C [19]. Четырехатомная двухцентровая модель MeSMe_2^+ (где метильные группы рассматриваются как точечные центры с массой 15) дает

более высокое значение: 1,019 при 59°C [19]. Данных об изотопных эффектах, рассчитанных по более сложным моделям переходного состояния в реакциях замещения, не имеется. Некоторое представление о характере результатов, которые следует ожидать, можно получить на основании соответствующих величин для реакций отщепления. Так, для реакции гидроксил-иона с этилдиметилсульфониевым ионом, протекающей по механизму $E2$, вычисленные максимальные значения изотопных эффектов серы k_{32}/k_{34} , в зависимости от особенностей модели (разд. 3.6), лежат в области от 1,013 до 1,020 при 25°C [20]. Однако величине 1,020 должен соответствовать плоский потенциальный барьер (нулевая ν^\ddagger); более реалистическая модель с потенциальным барьером, представляющим кривую обычной формы, дает максимальные значения эффектов, близкие 1,013. Поскольку, согласно этой модели, движение тяжелых атомов вносит очень умеренный вклад в движение по координате реакции (разд. 3.3.3 и 3.6), следует ожидать, что более реалистические модели для реакций S_N1 и S_N2 дадут более высокие значения максимальных эффектов, по крайней мере 1,016 — 1,017.

Большинство изотопных эффектов серы, наблюдаемых в реакциях замещения, имеет величины ниже этих максимальных значений. При сольволизе *трет*-бутилдиметилсульфониевого иона в воде при 59°C изотопный эффект k_{32}/k_{34} составляет 1,018 [18], но при сольволизе в 97%-ном этаноле при 40°C величина эффекта понижается до 1,010 [21]. Можно предположить, что обе эти реакции представляют собой процессы S_N1 .

Несколько труднее отнести к определенному типу механизм сольволиза бензилдиметилсульфониевых ионов. Если фенил имеет электронодонорные группы, реакция может происходить по S_N1 -типу, но при наличии электроноакцепторных групп возможно замещение растворителем по механизму S_N2 . Однако при сольволизе семи замещенных бензилдиметилсульфонийтозилатов в воде при 68,7°C не наблюдалось какой-либо определенной тенденции в изменении изотопных эффектов [22]. Минимальная величина k_{32}/k_{34} составляла 1,0090 для *м*-метоксипроизводного, а максимальная — 1,0108 для *п*-метоксипроизводного. Либо не имеется различий между изотопными эффектами для реакций S_N1 и S_N2 , либо все реакции представляли замещение молекулами воды по механизму S_N2 .

Некоторая зависимость изотопного эффекта от заместителя отмечалась в S_N2 -реакциях гидроксил-иона с бензилдиметилсульфонийтозилатами в воде при 60°C [23]. Здесь величины k_{32}/k_{34} составляли 1,0096 для *п*-метилзамещенного, 1,0093 для незамещенного и 1,0082 для *м*-хлорзамещенного соединений. Как видно, различия между эффектами весьма малы: таким образом, как изотопные эффекты хлора в случае бензилхлоридов [4], так и изотопные эффекты серы в случае бензилдиметилсульфониевых ионов [22, 23] оказываются довольно нечувствительными к природе заместителя в бензольном ядре. Следовательно, такую нечувствительность в случае хлоридов нельзя приписывать только выравнивающему эффекту сольватации (разд. 9.1.1).

Ощутимые изменения изотопного эффекта при изменении нуклеофила и растворителя найдены в случае триметилсульфониевого иона — субстрата,

несомненно реагирующего по механизму S_N2 [17]. В реакции с этилат-ионом в смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и этанола при 60°C изотопный эффект k_{32}/k_{34} уменьшается от 1,0095 в чистом этаноле до 1,0035 в 65%-ном ДМСО. Такое понижение эффекта связано с тем, что при более высоких концентрациях этилат-ион становится менее сольватированным и его нуклеофильность увеличивается, что приводит к более реагентоподобному переходному состоянию реакции замещения. Изменение природы нуклеофила также меняет изотопный эффект при проведении реакции в этаноле: величина k_{32}/k_{34} составляет 1,0136 для бромида, 1,0120 для тиофенолята, 1,0096 для фенолята и 1,0096 для этилата. Эти результаты находятся в том же порядке, что и в случае алкилхлоридов (разд. 9.1.1), и объяснение их также может быть аналогичным. Кислородсодержащие нуклеофилы, когда они десольватированы, можно считать более нуклеофильными, чем бромид- или тиофенолят-ионы, следовательно, они должны реагировать через более реагентоподобные переходные состояния.

9.2. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ УХОДЯЩИХ ГРУПП В РЕАКЦИЯХ ОТЩЕПЛЕНИЯ

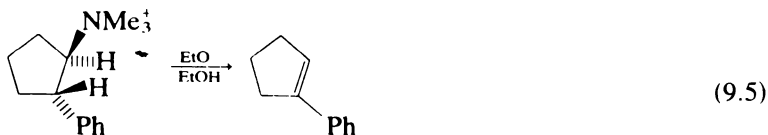
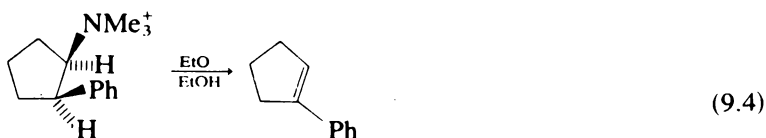
Изотопные эффекты хлора, серы и азота нашли значительное применение при изучении изотопных эффектов уходящих групп в реакциях отщепления от хлоридов, сульфониевых и аммониевых солей. В разд. 9.1.2 упоминалось о предсказаниях, которые можно сделать на основании модельных расчетов для изотопных эффектов серы в реакциях отщепления. Все использованные до настоящего времени модельные расчеты изотопных эффектов азота дают согласующиеся между собой величины эффектов. Двухцентровая модель NMe_4 (где метильные группы рассматриваются как точечные центры с массой 15) и модель ион гидроксила плюс этилтриметил-аммониевый ион, все предсказывают максимальную величину k_{14}/k_{15} в области 1,040 — 1,045 при температуре, близкой к комнатной [19, 20]. Все эти значения превышают значения эффектов, обычно определяемые экспериментально.

В случае аммониевых солей приготовить образцы для масс-спектрометрического анализа гораздо сложнее, чем в случае сульфониевых солей. Единственным практически приемлемым методом является выделение газообразного азота из органического азотсодержащего соединения. Этот процесс включает несколько стадий. Исходный реагент и продукт реакции триметиламин можно превратить в аммиак и проанализировать по Кьельдалю. Аммиак (в виде сульфата аммония) окисляют гипобромитом натрия до азота; при окислении образуется также небольшое количество закиси азота, но влияние этой побочной реакции на изотопный состав азота пренебрежимо мало [25]. Следовательно, стадию очистки, которую использовали в более ранних работах (продувание азота над нагретой проволокой из меди и оксида меди) [24], можно опустить без ущерба для результата.

9.2.1. ПРОВЕРКА СОГЛАСОВАННОСТИ МЕХАНИЗМА

Одно из важных применений изотопных эффектов уходящей группы — это проверка того, происходит ли реакция отщепления по согласованному механизму или нет. Смит и Боурнс [26] привели особенно удачный пример такого применения. Было показано, что в реакции 2-фенилэтилтриметиламмониевого иона с этилат-ионом в этаноле при 40°C изотопный эффект азота k_{14}/k_{15} составляет $1,0133 \pm 0,0002$. Этот результат вместе с величиной k_H/k_D , равной 3,2 [27], показывает, что в стадии, определяющей скорость, разрывается и связь α -углерод — азот, и связь β -углерод — водород, и, следовательно, реакция происходит по согласованному механизму. С помощью реагента, стереоспецифически меченного дейтерием, было показано, что имеет место *анти*-элиминирование [28], а исследования с помощью метки [26] показали, что можно исключить несколько путей, альтернативных обычному механизму E2. В опубликованном недавно обзоре [29] приводятся новые примеры и обсуждается использование изотопных эффектов для установления согласованного характера реакций отщепления.

Существуют веские доказательства того, что в большинстве случаев промотируемое основаниями *анти*-элиминирование от простых аммониевых и сульфониевых солей происходит по согласованному E2-механизму, однако некоторое время имелись сомнения относительно того, что этот вывод применим к *син*-элиминированию. Под действием основания из 2-фенилциклопентилтриметиламмониевого иона в обеих изомерных формах образуется 1-фенилциклопентен:

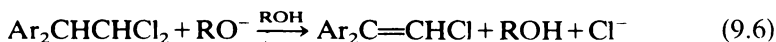


В случае *транс*-изомера должно иметь место *син*-элиминирование. Фрост и Боурнс показали, что *цис*-изомер (*анти*-элиминирование) реагирует при 60°C с изотопным эффектом k_{14}/k_{15} 1,0108, тогда как *транс*-изомер (*син*-элиминирование) реагирует с изотопным эффектом 1,0064 [30]. В аналогичных исследованиях *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексилтриметиламмониевых ионов были получены величины k_{14}/k_{15} , равные 1,0123 и 1,0039 соответственно. Хотя в обоих случаях величина k_{14}/k_{15} для *син*-элиминирования меньше, чем для *анти*-элиминирования, и та, и другая величина достаточно велики для того, чтобы указывать на значительное ослабление связи углерод — азот в переходном состоянии, а следовательно, и на согласованный процесс.

9.2.2. ВОЗМОЖНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

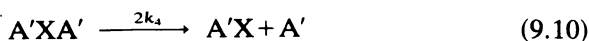
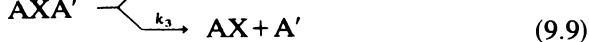
Только что сделанный вывод, очевидно, подразумевает также, что вторичные изотопные эффекты малы. Точнее, предполагается, что отщепление протона от β -углеродного атома с образованием карбаниона, как при элиминировании по механизму $E1cB$, оказывает очень малое влияние или вообще не оказывает влияния на связь α -углеродного атома с уходящей группой. Однако недавно была высказана мысль о том, что взаимодействие между разрывающейся связью β -углеродного атома с водородом и связью α -углеродного атома с уходящей группой достаточно для того, чтобы влиять на скорость отрыва β -протона под действием основания даже в процессах, протекающих по механизму $E1cB$ [31]. Поэтому следует учитывать, насколько такое взаимодействие влияет на связь с уходящей группой и достаточно ли оно для того, чтобы приводить к измеряемому вторичному изотопному эффекту.

В случае четвертичных аммониевых солей не имеется достаточных доказательств этого положения, однако недавно был опубликован блестящий пример, когда уходящей группой являлся хлор [32]. Межмолекулярные изотопные эффекты хлора были определены для реакций 2,2-диарил-1,1-дихлорэтано́в с основаниями:



При использовании в качестве основания метилат-аниона в метаноле при 30°C изотопные эффекты составляли 1,00379 для *n*-метоксизамещенного, 1,00354 для незамещенного соединения, 1,00232 для хлор- и 0,99995 для нитрозамещенного соединений. Изотопные эффекты невелики, но имеют значимые величины для всех соединений, кроме *n*-нитропроизводного, для которого величина k_{35}/k_{37} равна единице в пределах ошибки эксперимента. Очевидно, *n*-нитросоединение реагирует по механизму $E1cB$, а остальные соединения — по механизму $E2$. Тот факт, что изотопный эффект уходящей группы столь низок в реакции $E1cB$ в данном случае, наводит на мысль, что он будет незначителен и для других уходящих групп. Этот результат, насколько его можно обобщить, говорит против взаимодействия связи α -углерод — уходящая группа с карбонийным центром, образующимся на β -углеродном атоме в реакциях, происходящих по механизму $E1cB$.

2,2-Диарил-1,1-дихлорэтаны интересны с практической точки зрения тем, что при выяснении взаимосвязи между изотопным эффектом и наблюдаемыми изотопными отношениями нельзя пренебрегать дважды мечеными соединениями. Реакции, которые будут происходить в такой системе, можно схематически представить следующим образом:



Статистическое распределение относительного содержания соединений АХА, АХА' и А'ХА' равно $1/(1 + R_0)^2$, $2R_0/(1 + R_0)^2$ и $R_0^2/(1 + R_0)^2$ соответственно, где R_0 — отношение $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ в реагенте. Если принять R_0 равным отношению природного содержания изотопов 0,31977, процентное содержание трех видов молекул реагента будет 57,41, 36,72 и 5,87 соответственно.

Поскольку дважды меченное соединение присутствует в заметной концентрации, методы, использовавшиеся для соединений ХА_n , меченных А' в следовых количествах (разд. 4.2.2), в данном случае нельзя применить без модификации. Подход, использованный в работе [32] *, заключался в том, что реакцию проводили до завершения. Тогда концентрации хлорид-иона, образующегося в реакциях (9.7) и (9.10), будут $[\text{А}_7] = [\text{АХА}]_0$ и $[\text{А}'_{10}] = [\text{А}'\text{ХА}']_0$, а концентрации хлорид-ионов, образующихся в реакциях (9.8) и (9.9), будут

$$[\text{А}_8] = \frac{k_2}{k_2 + k_3} [\text{АХА}']_0 \quad \text{и} \quad [\text{А}'_9] = \frac{k_3}{k_2 + k_3} [\text{АХА}']_0$$

Теперь отношение $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ для хлорид-иона можно выразить как

$$R_A = \frac{[\text{А}']}{[\text{А}]} = \frac{[\text{А}'_9] + [\text{А}'_{10}]}{[\text{А}_7] + [\text{А}_8]} = \frac{k_2[\text{А}'\text{ХА}']_0 + k_3[\text{А}'\text{ХА}']_0 + k_3[\text{АХА}']_0}{k_2[\text{АХА}]_0 + k_3[\text{АХА}]_0 + k_2[\text{АХА}']_0}$$

Концентрации $[\text{АХА}]_0$, $[\text{АХА}']_0$ и $[\text{А}'\text{ХА}']_0$ относятся как 1 : $2R_0$: R_0^2 (см. предыдущий параграф). Подстановка соответствующих выражений для концентраций в выражение для R_A дает

$$R_A = \frac{k_2 R_0^2 + k_3 R_0 (R_0 + 2)}{k_3 + k_2 (1 + 2R_0)} \quad (9.11)$$

Преобразованием (9.11) получаем окончательное выражение для внутримолекулярного изотопного эффекта:

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{R_0(R_0 + 2) - R_A}{R_A(1 + 2R_0) - R_0^2} \quad (9.12)$$

* Следует отметить, что наши определения констант скоростей k_1 в (9.7) и k_4 в (9.10), выбранные в соответствии с практикой, изложенной в разд. 4.2.2, отличаются от определений, принятых в цитируемой работе.

Тот факт, что реакцию проводят до завершения, означает, что нет необходимости в допущениях, касающихся отношения k_1 к k_2 или k_3 к k_4 , но если требуется точно определить R_A (разд. 4.2.2), нужно иметь уверенность в том, что реакция прошла практически полностью. В работе [32] реакцию проводили по крайней мере на глубину более чем 10 периодов полураспада, что, очевидно, оказалось достаточным, поскольку результаты были получены с высокой точностью.

9.2.3. СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Использование изотопных эффектов уходящей группы для измерения степени расщепления связи с уходящей группой в переходных состояниях реакций *E2*-типа дало много интересных результатов и стимулировало усилия по разработке предсказаний о влиянии возмущений на структуру переходного состояния. Как мы увидим далее, одни результаты легче поддаются объяснению, другие труднее, но, очевидно, нет причин сомневаться в том, что изотопные эффекты являются прямой мерой силы связи с уходящей группой в переходном состоянии.

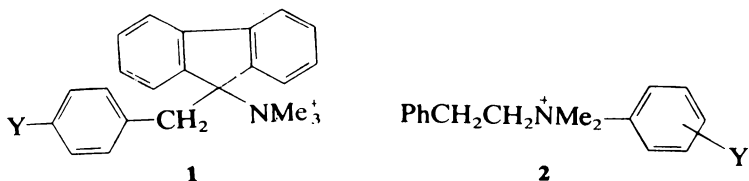
В большинстве работ объектом изучения было отщепление от 2-арилэтилдиметилсульфониевых и 2-арилэтилтриметиламмониевых солей; преимущество этих реакций состоит в том, что продукты отщепления получаются с количественными выходами. Были проведены широкие исследования влияния заместителей и первичных изотопных эффектов β -дейтерия [33]. Найдено, что для реакции 2-фенилэтилдиметилсульфониевого иона с ионом гидроксила в воде при 59°C величина k_{32}/k_{34} составляет $1,0064 \pm 0,0001$ [16]. Из модельных расчетов реакций *E2* гидроксил-иона с этилдиметилсульфониевым ионом можно установить, что максимальный эффект слегка превышает 1,01 (разд. 9.1.2) [20], так что измеренное значение составляет 60% максимального. Для реакции 2-фенилэтилтриметиламмониевого иона с гидроксил-ионом в воде при 97°C величина k_{14}/k_{15} равна $1,0078 \pm 0,0013$ [26], что составляет только 20 — 25% максимального значения, установленного по модельным расчетам для реакции гидроксил-иона с этилтриметиламмониевым ионом [20]. Эти данные четко указывают на то, что связь с триметиламмониевой уходящей группой в переходном состоянии ослабляется меньше, чем связь с диметилсульфониевой группой, что согласуется с большей частью других данных о реакциях *E2*-типа этих субстратов [33].

Изменение изотопного эффекта уходящей группы в зависимости от атакующего основания также имеет ожидаемый характер и легко объяснимо. Например, этилтриметиламмониевый ион при 60°C дает изотопный эффект k_{14}/k_{15} , равный 1,0186 при реакции с этилатом в этаноле и 1,0141 при реакции с *трет*-бутилатом в *трет*-бутиловом спирте [27]. При проведении реакции 2-фенилэтилдиметилсульфониевого иона с гидроксил-ионом в смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и воды при 40°C величина k_{32}/k_{34} , как сообщалось, понижается от 1,0074 в чистой воде до 1,0011 в 7,0 М ДМСО

[34]. Последнее значение, по-видимому, несколько занижено, так как в более поздних исследованиях этой системы было найдено, что эффект понижается только до 1,0025 при самых высоких концентрациях ДМСО [35]; однако нет сомнений в том, что существенное понижение действительно имеет место. Уменьшение эффекта отмечалось также в реакции 2-фенилэтилтриметиламмониевого иона с ионом гидроксила при 60°C: величина k_{14}/k_{15} изменялась от 1,0082 в 17%-ном ДМСО до 1,0066 в 57%-ном ДМСО [36]. Аналогичное явление наблюдалось в случае, когда уходящей группой являлся хлор. 2,2-Дифенил-1,1-дихлорэтан при 30°C дает изотопный эффект хлора k_{35}/k_{37} , равный 1,0035 при реакции с метилатом в метаноле и 1,0020 при реакции с *трет*-бутилатом в *трет*-бутиловом спирте [32]. При добавлении 27% ДМСО к метанолу величина k_{35}/k_{37} понижается до 1,0021.

Наша главная цель здесь — показать, что происходит с изотопными эффектами уходящей группы, а не пытаться подробно интерпретировать результаты. Тем не менее следует отметить, что эти результаты согласуются с предположением, согласно которому более реакционноспособные реагенты должны давать более реагентоподобные переходные состояния [7, 8, 33].

Влияние заместителя в субстрате не так легко объяснить, как влияние изменений в основании и (или) в растворителе. Смит и Боурнс [27] сообщают, что изотопные эффекты азота k_{14}/k_{15} для реакции *пара*-замещенных 2-фенилэтилтриметиламмониевых ионов с этилатом в этаноле при 40°C составляют 1,0137 для метоксизамещенного, 1,0133 для незамещенного, 1,0114 для хлорзамещенного и 1,0088 для трифторметилзамещенного соединений. Эти результаты вместе с данными об увеличении значений k_H/k_D в том же ряду заместителей указывают на более реагентоподобный характер переходного состояния в случае более электроноакцепторных заместителей. С другой стороны, в реакции соединения 1 с этилат-ионом в этаноле при 70°C обнаруживается увеличение изотопного эффекта азота и уменьшение изотопного эффекта k_H/k_D при переходе от электронодонорных *пара*-заместителей Y к электроноакцепторным [37]. Например, величина k_{14}/k_{15}

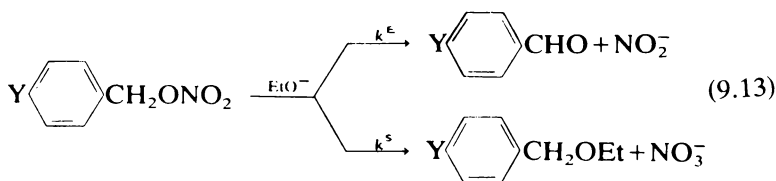


составляет 1,0080 для метокси- и 1,0124 для трифторметилзамещенного соединений.

В реакции соединения 2 с этилат-ионом в этаноле при 40°C изотопный эффект азота мало чувствителен к заместителю Y. С такими заместителями, как *п*-метокси-, *п*-метил- и водород, получаются экспериментально неразличимые величины k_{14}/k_{15} ($1,0115 \pm 0,0004$), тогда как для *п*-хлор- и

m-трифторметилзамещенных соединений эффекты значительно выше ($1,0131 \pm 0,0001$) [38]. Можно было бы ожидать, что замещение в уходящей группе сильнее влияет на изотопный эффект уходящей группы, чем замещение при β -углеродном атоме, но здесь, очевидно, не этот случай. Усложнение в случае соединения 2, по-видимому, связано с резонансным взаимодействием, которое может возникать между азотом и замещенным бензольным кольцом по мере ослабления связи азота с α -углеродным атомом. Такое взаимодействие будет сильнее в случае более электроноакцепторных заместителей Y и должно препятствовать увеличению k_{14}/k_{15} .

Изотопные эффекты азота были определены также в реакциях отщепления нитрит-иона от бензилнитратов с образованием карбонильных соединений:



Качественно наблюдаемые здесь закономерности аналогичны случаю отщепления от 2-арилэтилтриметиламмониевых ионов [27]: величина k_{14}/k_{15} уменьшается от 1,0226 при 20°C для Y = Me до 1,0092 для Y = NO₂ при 0°C [39].

Это исследование имеет также интересный практический момент, поскольку изучаемая реакция сопровождается значительной побочной реакцией — S_N2 -замещением с образованием этилбензилового эфира и нитрат-иона. Обычно при определении изотопных эффектов по перераспределению изотопов стараются выбрать системы без побочных реакций. Если побочные реакции неизбежны, нет какого-либо единого общего способа учесть все те сложности, которые из-за них возникают. Если определяют содержание изотопа в продукте по сравнению с исходным реагентом, простейший прием заключается в том, чтобы поддерживать низкую степень суммарной реакции, и тогда можно использовать уравнение (4.15). Такой подход применяется наиболее широко, так как при низких степенях превращения остающийся реагент практически не отличается по изотопному составу от исходного реагента, независимо от того, сопровождается ли побочная реакция изотопным эффектом.

В (9.13) реакция замещения S_N2 имеет тот же порядок, что и реакция отщепления, так что в ходе реакций отношение степеней превращения обоих процессов остается постоянным. Кроме того, в процессе замещения не происходит разрыва связей с азотом, поэтому замещение протекает с малым изотопным эффектом или практически без изотопного эффекта. Возможным подходом в этом случае будет определение изотопного отношения азота в суммарном продукте (нитрит + нитрат) относительно такого же отношения в реагенте и расчет изотопного эффекта по уравнению (4.12),

где F_1 должно означать суммарную степень превращения (отщепление + замещение). Полученный таким способом эффект будет выражаться отношением $(k_{14}^E + k^S)/(k_{15}^E + k^S)$, для которого предполагается, что по k^S нет ощутимого изотопного эффекта. Если отношение скоростей отщепления и замещения k_{14}^E/k_{15}^E известно, можно вычислить отношение k_{14}^E/k_{15}^E .

Практически используемая методика состоит в том, чтобы селективно восстановить нитрит в суммарном продукте и образующийся аммиак превратить в азот для изотопного анализа. Проблема заключается в определении степени превращения F_1 . Поскольку фракционирование изотопов происходит только в реакции отщепления, F_1 не является суммарной степенью превращения. Наличие побочной реакции, однако, означает, что запас неизрасходованного реагента уменьшается быстрее, чем можно заключить из той относительной степени, в которой происходит отщепление, так что F_1 нельзя идентифицировать с величиной этой степени превращения. Для решения этой проблемы было использовано эмпирическое выражение для F_1 , которое впервые предложили Балига и Боурнс [40]:

$$F_1 = \frac{(1 - F_S)F'_1}{1 - F'_1 F_S} \quad (9.14)$$

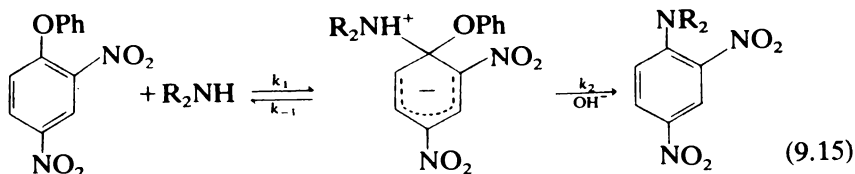
Здесь F_S — степень превращения по реакции замещения, F'_1 — наблюдаемая суммарная степень превращения, а F_1 — исправленная степень превращения, которую можно использовать в уравнении (4.12). К сожалению, не имеется данных для сравнения (9.14) с предложенным выше строгим методом. Однако полученные с помощью выражения (9.14) величины k_{14}/k_{15} для различных степеней превращения были постоянны в пределах ошибки эксперимента.

9.3. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ КИСЛОРОДА

Кислород находится в большем количестве органических соединений, чем любой другой элемент, кроме углерода и водорода; природный кислород содержит достаточное количество стабильного тяжелого изотопа ^{18}O (0,2%), что позволяет относительно легко определить изотопное отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Тем не менее данные по изотопным эффектам кислорода в литературе довольно разрознены. Возможно, что главная причина такого положения связана с трудностью выделения кислорода из органических соединений в форме, удобной для точного масс-спектрометрического измерения. В результате единственными хорошо изученными реакциями субстратов с природным содержанием изотопов кислорода оказались те реакции, в которых образуются простые кислородсодержащие продукты, такие, как диоксид углерода или молекулярный кислород. Иначе в большинстве общепринятых методов нужно использовать обогащенные ^{18}O реагенты и определять отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ непосредственно по реагенту и продукту или по исходному реагенту и реагенту, остающемуся после неполной реакции. В

нескольких исследованиях было использовано раздельное измерение скоростей по чисто природному реагенту (99,76% ^{16}O) и по высокообогащенному реагенту (более 98% ^{18}O).

Особый интерес представляет проведенное Хартом и Боурнсом [41] исследование ароматического нуклеофильного замещения



где было проведено прямое масс-спектрометрическое определение содержания ^{18}O в феноле, образующемся при частичном и полном превращении реагента, умеренно обогащенного по эфирному кислороду (около 5% ^{18}O). Величина k_{16}/k_{18} при 0°C зависела от концентрации иона гидроксила, уменьшаясь от 1,0109 при 0,005 М до 1,0024 при 0,149 М (ошибка эксперимента около 0,001). Это показывает, что лимитирующей стадией становится k_1 вместо k_2 в (9.15), что служит убедительным доказательством двухстадийного механизма. Если допустить, что на k_1 и k_{-1} не влияет изотопное замещение, можно вычислить, что изотопный эффект по k_2 равен 1,013.

Аналогичный подход был использован Сойером и Киршем [42] при исследовании гидролиза метилового эфира муравьиной кислоты, обогащенного ^{18}O по эфирному атому кислорода. Содержание ^{18}O в сложном эфире определяли масс-спектрометрически до и после частичной реакции. В разд. 8.5 отмечалось, что в большинстве реакции сложных эфиров определяющей скоростью стадией является присоединение нуклеофильного реагента к двойной углерод-кислородной связи, поэтому не удивительно, что при гидролизе сложных эфиров, катализируемом ионами водорода, гидроксила или сукцинатным буфером, при 25°C величины k_{16}/k_{18} были довольно низки: 1,0009, 1,0091 и 1,0115 соответственно. В реакции гидразинолиза при рН 7,85 эффект k_{16}/k_{18} выше: 1,0621 при 25°C . Ошибка эксперимента во всех случаях не превышала 0,001. Такой эффект в реакции гидразинолиза указывает на то, что определяющим скорость является распад тетраэдрического промежуточного продукта присоединения. Меньшие величины эффекта в реакции гидролиза могут быть связаны главным образом или целиком с утратой резонансного взаимодействия между эфирным кислородом и карбонильным углеродом при переходе от сложного эфира к переходному состоянию, из которого образуется промежуточный тетраэдрический продукт присоединения.

Величина 1,0621 качественно хорошо согласуется со значением максимального эффекта, которое можно предсказать на основании простых моделей. Если принять частоты валентных колебаний C—O равными

1200 см⁻¹ в случае ¹⁶O и 1171,1 см⁻¹ в случае ¹⁸O, при расщеплении гипотетической молекулы углерод — кислород при 25°C величина k_{16}/k_{18} будет равна 1,073. Используя наблюдаемые частоты валентных колебаний углерод — кислород в меченных и немеченных сложных эфирах (1208,3 и 1187,4 см⁻¹), Соьер и Кишш рассчитали, что величина k_{16}/k_{18} должна составлять 1,052. Из этих оценок и величины эффекта при гидразинолизе очевидно, что переходное состояние распада промежуточного продукта присоединения в (9.15) должно иметь такую углерод-кислородную связь, которая лишь умеренно ослаблена (около 20%), судя по изотопному эффекту 1,013 на стадии k_2 .

Прямое измерение скорости катализируемого метилат-анионом метанолиза *л*-бромфенилбензоата с природным содержанием изотопов и на 98,8% меченного ¹⁸O по карбонильному кислороду дает величину k_{16}/k_{18} , равную 1,018 ± 0,005 при 29,5°C [43]. Хотя точность при этом меньше, чем в методах перераспределения изотопов, в целом она достаточна для установления величины изотопного эффекта карбонильного кислорода в стадии образования тетраэдрического интермедиата, определяющей скорость всей реакции. В отличие от исследований, использующих соединения, высокообогатенные тяжелыми изотопами, для настоящих экспериментов, по сообщению авторов, требуется меченого вещества на сумму лишь 1,2 долл., так как для используемого кинетического метода достаточно очень малых количеств реагента.

Представляет интерес вопрос об отнесении этого изотопного эффекта к первичному или к вторичному. Если учесть, что двойная углерод-кислородная связь не рвется, а только ослабевает, эффект можно отнести к вторичному. С другой стороны, несомненно, что эта связь значительно растягивается, так что движение вдоль координаты реакции может обнаружить некоторую зависимость от изотопного замещения, особенно если переходное состояние очень похоже на промежуточный продукт присоединения. Именно в таких случаях должны быть очень полезны расчеты по реалистическим моделям.

Прямое измерение скорости было также использовано для определения изотопных эффектов кислорода при гидролизе арилфосфатов, меченных ¹⁸O по эфирному кислороду [44]. 2,4-Динитрофенилдигидрофосфат гидролизуется с эффектом k_{16}/k_{18} , равным 1,020 при 39 — 55°C, что указывает на значительное расщепление связи фосфор — кислород в переходном состоянии. В то же время при гидролизе дибензил-2,4-динитрофенилфосфата при 30°C величина k_{16}/k_{18} составляет лишь 1,007. Ошибки эксперимента не превышали 0,004, так что полученные результаты свидетельствуют о различии механизмов гидролиза этих двух соединений. Полагают, что 2,4-динитрофенилдигидрофосфат реагирует через диссоциацию дианиона на фенолят-анион и мономерный метафосфат



тогда как дибензил-2,4-динитрофенилфосфат вступает в процесс присоединения — отщепления аналогично сложным эфирам карбоновых кислот.

Недавно О'Лири и Мальер [45] предложили косвенный метод определения изотопных эффектов тяжелых атомов, когда трудно или невозможно выделить изотопный атом в форме, удобной для масс-спектрометрического измерения изотопного отношения, как это часто бывает в случае изотопных эффектов кислорода. Метод основан на том же принципе, что и правило среднего геометрического (разд. 7.1.2). Согласно этому принципу, кинетический изотопный эффект дважды меченного соединения можно с хорошей точностью представить произведением кинетических изотопных эффектов соответствующих соединений, меченных в одном положении:

$$\frac{k_{AB}}{k_{A'B'}} = \frac{k_{AB}}{k_{A'B}} \left(\frac{k_{AB}}{k_{AB'}} \right)$$

Этот метод требует, чтобы одно из отношений в правой части можно было определить прямым измерением или точно установить другим способом. Необходимо также иметь смесь дважды меченного и немеченого субстратов для экспериментов по конкурирующим реакциям, так что дважды меченный субстрат должен быть приготовлен из исходных веществ с высокой степенью изотопной чистоты (более 90%) для того, чтобы избежать загрязнения значительными количествами субстрата, меченного в одном положении (небольшие примеси можно учесть при расчетах [46]). Изотопный эффект, определенный обычными методами конкурирующих реакций с использованием такой искусственной смеси, выражается отношением $k_{AB}/k_{A'B'}$. Тогда отдельное определение отношения $k_{AB}/k_{A'B}$ (например, при использовании вещества с природным содержанием изотопов) позволяет вычислить отношение $k_{AB}/k_{AB'}$. В некоторых случаях можно с уверенностью допустить, что отношение $k_{AB}/k_{A'B}$ равно единице, как это бывает, когда в реакции не происходит изменения связи с меченым атомом в A'B. Таким способом О'Лири и Мальер определили изотопные эффекты карбонильного кислорода в реакциях метилбензоата, используя субстрат, меченный ^{18}O по карбонильному кислороду и ^{13}C по метильному углероду. Кажущееся отношение k_{12}/k_{13} (в действительности $k_{12, 16}/k_{13, 18}$) из изотопного анализа диоксида углерода, полученного из метанола, прямо дает отношение k_{16}/k_{18} , так как отдельные эксперименты показали, что истинное значение k_{12}/k_{13} для вещества, меченного в одном положении, равно единице в пределах ошибки эксперимента.

Рассмотренный метод имеет, конечно, определенные недостатки, связанные прежде всего с необходимостью синтеза субстрата, дважды меченого высокообогащенными тяжелыми изотопами, такой синтез, как правило, и трудоемкий, и дорогостоящий. Но с другой стороны, могут возникнуть ситуации, когда получаемая информация, несомненно, стоит и усилий и затрат.

9.4. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотрим вкратце еще несколько элементов, которые нашли или могут найти определенное применение в области изучения изотопных эффектов.

Сообщалось об изотопных эффектах бора в реакциях меркуриоборирования [47]. Строго говоря, бор не подлежит рассмотрению в этой главе, поскольку он не тяжелее углерода, но другого места, куда было бы логично поместить его обсуждение, нет. По-видимому, должны существовать значительные возможности использования изотопных эффектов бора для изучения механизмов реакций борорганических соединений.

Недавно были предприняты попытки измерения изотопного эффекта кремния в процессе перегруппировки [48]. В пределах ошибки эксперимента эффект $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ не наблюдался; это объясняют образованием связи с кремнием в лимитирующей стадии. Такой результат может возникать из-за сокращения обычного изотопного эффекта на отношение ν_L^+ обратным эффектом, возникающим за счет увеличения энергии нулевых колебаний в переходном состоянии по сравнению с реагентом.

Казалось бы, бром должен быть малоподходящим объектом для изучения изотопных эффектов, так как расчеты предсказывают, что максимальный эффект не превышает нескольких десятых процента [20]. Но с другой стороны, наличие почти равных количеств ^{79}Br и ^{81}Br в природном бrome создает очень благоприятную ситуацию для точного измерения изотопных отношений, причем можно ожидать, что точность измерения будет выше 0,01 — 0,02%, т.е. лучше, чем для отношения $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (разд. 9.1.1).

В единственном известном нам случае изучения изотопного эффекта брома при реакции замещения по ариновому типу в бромбензоле не было обнаружено заметного эффекта [49]. Однако предполагают, что в этой реакции лимитирующей стадией является скорее отрыв протона, а не брома.

Нам неизвестны исследования механизмов реакций с использованием изотопных эффектов других тяжелых элементов, кроме упомянутых здесь, хотя не исключено, что подобные исследования могли быть проведены. Привлекательным должен казаться фосфор, который имеет только один стабильный изотоп ^{31}P и не имеет долгоживущих радиоактивных изотопов. Однако изотопы ^{33}P ($t_{1/2} = 25$) дней и ^{32}P ($t_{1/2} = 14,3$ дня) следует использовать с поправками на распад в ходе эксперимента.

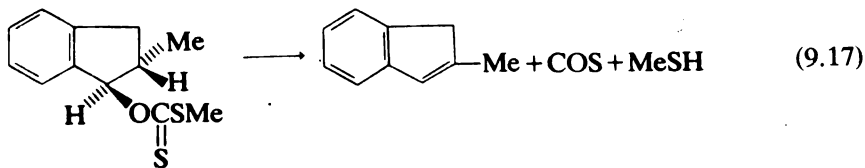
9.5. НЕСКОЛЬКО РАЗНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ В ОДНОЙ МОЛЕКУЛЕ

Одной из главных проблем при согласовании получаемых по моделям предсказаний с экспериментальными изотопными эффектами является погрешность, в пределах которой полученные согласования наиболее приемлемы. На первый взгляд, попытка сделать вывод по одному изотопному эффекту может показаться бесполезной, так как число параметров, подби-

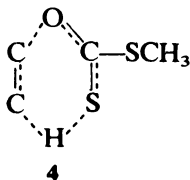
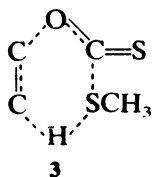
раемых в полной модели, настолько велико, что допускает в принципе множество моделей, дающих одинаковое предсказание. В действительности ситуация небезнадёжна, так как величина изотопного эффекта определяется главным образом несколькими силовыми постоянными, которые непосредственно связаны с изотопно замещенными атомами. Таким образом, число приемлемых моделей будет, как правило, невелико и может быть еще ограничено, если определяют два или несколько изотопных эффектов при изотопном замещении различных атомов, связи которых подвергаются изменениям в ходе реакции. Кроме того, если добавить данные из других источников, а также немного химической интуиции, шансы добиться единственной модели станут совсем неплохими.

Совершенно обычно сочетание изотопных эффектов водорода и изотопных эффектов тяжелых атомов, в частности во многих реакциях отщепления (разд. 9.2). Часто изотопные эффекты углерода проявляются в нескольких положениях одной и той же молекулы (гл. 8). Здесь будут просто проиллюстрированы преимущества множественного изотопного замещения на примере нескольких исследований, которые были особенно удачно спланированы и хорошо выполнены.

Одно из этих исследований было проведено сравнительно давно; в нем использовалось полуколичественное рассмотрение на основании очень простых моделей. Целью исследования было установление важных деталей механизма реакции Чугаева [50]:



Было известно, что эта реакция включает *син*-элиминирование, по-видимому, через циклическое переходное состояние, две возможные структуры которого представляются формулами 3 и 4. Сера тиольной группы в первом случае и тионовой группы во втором случае отрывает β -водородный атом.



Для того чтобы решить, какая из этих возможностей реализуется, были определены изотопный эффект ^{13}C тиокарбонильного углерода и изотопный эффект ^{34}S тиоэфирного и тионового атомов серы. Наблюдаемые изо-

топные эффекты и эффекты, предсказанные для обоих механизмов, представлены в табл. 9.1. Наиболее важным для доказательства является изотопный эффект атома серы тионовой группы, поскольку этот атом в переходном состоянии 3 практически не подвергается изменениям связей, тогда как в переходном состоянии 4 изменения его связей очень существенны. Очевидно, что наблюдаемый довольно большой изотопный эффект не согласуется со структурой 3. Величину этого эффекта для 4 нелегко предсказать, так как процесс сложнее, чем простое расщепление связи; однако предложенная авторами область значений эффекта не кажется неприемлемой. Наблюдаемый изотопный эффект серы в тиозфирной группе отличается от предсказанной для структуры 4 пренебрежимо малой величины, но со связями этого атома серы в переходном состоянии могут происходить некоторые изменения (такие, как уменьшение резонансного взаимодействия с тиокарбонильным углеродом).

Изотопный эффект углерода соответствует предсказанию авторов для структуры 4, так что это предсказание трудно подвергнуть критике. Интересно, что изменение связи углерод — сера от двойной к одинарной и связи углерод — кислород от одинарной к двойной, по-видимому, не вносит какого-либо заметного влияния массы углерода на отношение частот колебаний по координате реакции $\nu_{L(12)}^*/\nu_{L(13)}^*$. Либо углеродный атом не вовлечен в достаточной мере в движение по координате реакции, либо его эффект случайно компенсируется противоположным эффектом, связанным с энергией нулевых колебаний. Независимо от деталей интерпретации авторы рассмотренной работы достигли успеха, однозначно ответив на поставленный вопрос.

Несколько позже Зельцер и сотрудники использовали множественное изотопное замещение для того, чтобы решить, происходит ли реакция, в которой разрываются две связи, постадийно или синхронно [51 — 54]. Речь

Таблица 9.1

Предсказанные и наблюдаемые изотопные эффекты
в реакции Чугаева с *транс*-2-метил-1-инданилметилксантатом при 75 — 80°C

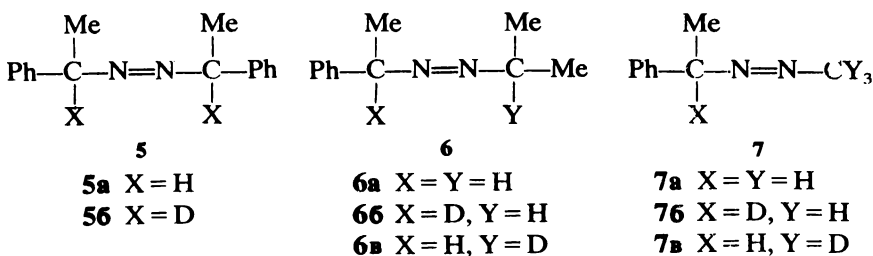
Изотопный эффект	k_{32}/k_{34} (SMe)	k_{32}/k_{34} (C=S)	k_{12}/k_{13} (C=S)
Наблюдаемый	1,0021 ± 0,0007	1,0086 ± 0,0016	1,0004 ± 0,0006
Предсказанный для 3	1,012	1,000	1,030 — 1,040
Предсказанный для 4	1,000	1,007 — 1,010	1,000

Таблица 9.2

Наблюдаемые изотопные эффекты при термическом разложении азосоединений

Реагент	Температура, °C	k_H/k_D	k_{14}/k_{15}	k_{12}/k_{13}
5a	105	-	$1,0229 \pm 0,0014$	-
5б	105	$1,27 \pm 0,03$	-	-
6a	143	-	$1,0152 \pm 0,0005$	-
6б	143	$1,16 \pm 0,01$	-	-
6в	143	$1,04 \pm 0,01$	-	-
7a	161	-	$1,0132 \pm 0,0008$	$1,0068 \pm 0,0006$
7б	161	$1,13 \pm 0,01$	-	-
7в	161	$0,97 \pm 0,01$	-	-

шла о термическом разложении азосоединений **5** — **7**, которое приводит к образованию азота и алкильных радикалов. Из практических соображений не удалось использовать во всех случаях одинаковые растворители и температуру, но поскольку скорость этой реакции не чувствительна к полярности растворителя, не должно возникать заметных изменений изотопного эффекта при замене растворителя. Были определены вторичный изотопный эффект дейтерия, первичный эффект азота и первичный изотопный эффект углерода $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ для метильного (CY_3) атома углерода соединения **7a**. Результаты представлены в табл. 9.2.



По этим данным можно сразу же сделать некоторые качественные выводы. Тот факт, что изотопный эффект азота и вторичный изотопный эффект дейтерия значительно больше для соединения **5** по сравнению с соединениями **6** и **7**, четко указывает на то, что соединение **5** разлагается синхронно с ослаблением обеих связей углерод — азот в переходном состоянии.

Механизм распада соединения 7 также кажется очевидным: связь азота с бензильным атомом углерода при образовании переходного состояния в лимитирующей стадии ослабевает, но обратный вторичный изотопный эффект дейтерия указывает на то, что связь с азотом может даже несколько усиливаться. Кажется, что изотопный эффект углерода должен противоречить этой интерпретации, но, как мы увидим далее, он согласуется с модельными расчетами, в которых учитывается некоторое усиление связи метил — азот в переходном состоянии. Весьма вероятно, что разложение соединения 7 является двухстадийным процессом с расщеплением связи метил — азот в быстрой второй стадии.

Механизм разложения соединения 6 не столь ясен. Возможно, это двухстадийный процесс, в котором легкость расщепления двух связей углерод — азот не отличается сколько-нибудь значительно. Однако более вероятным представляется, что соединение 6 распадается по синхронному механизму, причем в переходном состоянии связь с бензильным атомом углерода ослабляется значительно больше, чем связь с 2-пропильной группой. Реакционная способность соединения 6 значительно больше, чем соединения 7; такого различия нельзя было бы ожидать, если бы переходное состояние в лимитирующей стадии постадийного разложения соединения 6 было бы совершенно аналогичным переходному состоянию для соединения 7.

Расчеты выполнялись по почти полным моделям соединений 5 — 7, единственным упрощением явилась замена фенильной группы псевдоатомами с массой 77. В моделях учитывались качественные характеристики переходных состояний, выведенные на основании изотопных эффектов. Валентные силовые постоянные разрывающихся связей углерод — азот в переходных состояниях были занижены на 2% по сравнению с их полными значениями для обеих связей в соединении 5 и для связей с бензильными атомами углерода в соединениях 6 и 7. Связь с углеродным атомом 2-пропильной группы в соединении 6 получилась ослабленной на 20%, а связь с метильным атомом углерода в соединении 7 была усилена на 13%. Допускалось, что связи азот — азот в переходных состояниях усиливаются на 20 — 25%. Деформационные силовые постоянные в переходных состояниях подбирались таким образом, чтобы они соответствовали вторичным изотопным эффектам дейтерия. Получающиеся при этом изменения качественно соответствовали изменениям валентных силовых постоянных, но были менее заметны. Для того чтобы движение по координате реакции включало одновременные валентные колебания связей углерод — азот, были использованы очень небольшие отрицательные недиагональные элементы F-матрицы, связывающие два валентных колебания этих связей.

Расчитанные изотопные эффекты дейтерия (вторичный), азота и углерода хорошо согласовались в пределах ошибки эксперимента с наблюдаемыми значениями, приведенными в табл. 9.2. Следует особо отметить, что вычисленный изотопный эффект углерода в соединении 7 составляет 1,0061, а экспериментальное значение равно 1,0068, хотя при расчете предполагалось некоторое усиление связи метил — азот. Очевидно, решающим

фактором является вклад валентных колебаний связи метил — азот в движение по координате реакции. Заслуживает внимания и другой момент, а именно то, что изотопные эффекты тяжелых атомов определяются главным образом величиной валентных силовых постоянных, в то время как вторичные изотопные эффекты дейтерия определяются преимущественно деформационными силовыми постоянными в переходных состояниях. Таким образом, с помощью обоих изотопных эффектов можно получить значительно более подробную картину переходного состояния, чем при использовании одного из эффектов.

Количество экспериментальных данных еще меньше, чем количество подходящих силовых постоянных, так что нельзя считать эти модели единственными моделями, которые могут объяснить наблюдаемые результаты. Однако трудно поверить, чтобы другие удовлетворительные модели сильно отличались от этих.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Saunders W. H.*, Chem. Scr., **10**, 82 (1976).
2. *Burton G. W.*, *Sims L. B.*, *McLennan D. J.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1847 (1977).
3. *Bartholomew R. M.*, *Brown F.*, *Lounsbury M.*, Can. J. Chem., **32**, 979 (1954).
4. *Hill J. W.*, *Fry A.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2763 (1962).
5. *Taylor J. W.*, *Grimsrud E. P.*, Anal. Chem., **41**, 805 (1969).
6. *Grimsrud E. P.*, *Taylor J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 739 (1970).
7. *Hammond G. S.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 334 (1955).
8. *Thornton E. R.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2915 (1967).
9. *Turnquist C. R.*, *Taylor J. W.*, *Grimsrud E. P.*, *Williams R. C.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 4133 (1973).
10. *Julian R. L.*, *Taylor J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 5238 (1976).
11. *Williams R. C.*, *Taylor J. W.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 3721 (1974).
12. *Burton G. W.*, *Sims L. B.*, *Wilson J. C.*, *Fry A.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 3371 (1977).
13. *Cromartie T. H.*, *Swain C. G.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 545 (1976).
14. *Cromartie T. H.*, *Swain C. G.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 2962 (1976).
15. *Thornton E. R.*, Solvolysis Mechanisms, Ronald, New York, 1964, pp. 205-206.
16. *Saunders W. H., Jr.*, *Cockerill A. F.*, *Asperger S.*, *Klasinc L.*, *Stefanović D.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 848 (1966).
17. *Hargreaves R. T.*, *Katz A. M.*, *Saunders W. H., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 2614 (1976).
18. *Saunders W. H., Jr.*, *Asperger S.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1612 (1957).
19. *Saunders W. H., Jr.*, Chem. Ind. (London), 1661 (1963).
20. *Saunders W. H., Jr.*, Chem. Scr., **8**, 27 (1975).
21. *Saunders W. H., Jr.*, *Zimmerman S. E.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3789 (1964).
22. *Friedberger M. P.*, *Thornton E. R.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 2861 (1976).
23. *Swain C. G.*, *Thornton E. R.*, J. Org. Chem., **26**, 4808 (1961).
24. *Ayrey G.*, *Bourne A. N.*, *Vyas V. A.*, Can. J. Chem., **41**, 1759 (1963).
25. *Romano F. J.*, *Harbison K.*, *Saunders W. H., Jr.*, unpublished results.
26. *Smith P. J.*, *Bourne A. N.*, Can. J. Chem., **48**, 125 (1970).

27. Smith P. J., Bourns A. N., Can. J. Chem., **52**, 749 (1974).
28. Bourns A. N., Frosst A. C., Can. J. Chem., **48**, 133 (1970).
29. Saunders W. H., Jr., Acc. Chem. Res., **9**, 19 (1976).
30. Frosst A. C., Thesis Ph. D., McMaster University, 1968.
31. Ahlberg P., J. Am. Chem. Soc., **99**, 7926 (1977).
32. Grout A., McLennan D. J., Spackman I. H., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1758, (1977).
33. Saunders W. H., Jr., Cockerill A. F., Mechanisms of Elimination reactions, Wiley-Interscience, New York, 1973, Chap. 2.
34. Cockerill A. F., Saunders W. H., Jr., J. Am. Chem. Soc., **89**, 4985 (1967).
35. Hargreaves R. T., Saunders W. H., Jr., unpublished results.
36. Romano F. J., Saunders W. H., Jr., unpublished results.
37. Dyson G. S., Smith P. J., Can. J. Chem., **54**, 2339 (1976).
38. Schmid P., Bourns A. N., Can. J. Chem., **53**, 3513 (1975).
39. Smith P. J., Pollock C. A., Bourns A. N., Can. J. Chem., **53**, 1319 (1975).
40. Baliga B. T., Bourns A. N., Can. J. Chem., **44**, 363 (1966).
41. Hart C. R., Bourns A. N., Tetrahedron Lett., 2995 (1966).
42. Sawyer C. B., Kirsch J. F., J. Am. Chem. Soc., **95**, 7375 (1973).
43. Mitton C. G., Schowen R. L., Tetrahedron Lett., 5803 (1968).
44. Gorenstein D. G., Lee Y.-G., Kar D., J. Am. Chem. Soc., **99**, 2264 (1977).
45. O'Leary M. H., Marlier J. F., J. Am. Chem. Soc., **100**, 2582 (1978).
46. O'Leary M. H., Marlier J. F., J. Am. Chem. Soc., **101**, 3300 (1979).
47. Matteson D. S., Waldbillig J. O., Peterson S. W., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3781 (1964).
48. Kwart H., Barnette W. E., J. Am. Chem. Soc., **99**, 614 (1977).
49. Harbison K., private communication.
50. Bader R. F. W., Bourns A. N., Can. J. Chem., **39**, 348 (1961).
51. Seltzer S., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2625 (1961).
52. Seltzer S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 14 (1963).
53. Seltzer S., Dunne F. T., J. Am. Chem. Soc., **89**, 6584 (1976).
54. Seltzer S., Mylonakis S. G., J. Am. Chem. Soc., **89**, 6584 (1967).

ГЛАВА 10

Изотопные эффекты в реакциях со сложными механизмами

Большинство наших обсуждений величин изотопных эффектов основывалось на допущении, что рассматриваемые реакции являются либо одностадийными, либо более сложными процессами, в которых интересующее нас переходное состояние принадлежит лимитирующей стадии. В тех случаях, когда изотопный атом не участвовал в лимитирующей стадии, даже как атом, способный проявить вторичный изотопный эффект, предполагалось, что изотопный эффект должен быть пренебрежимо малым. В настоящей главе рассмотрены изотопные эффекты в некоторых сложных случаях, которые могут встречаться при изучении механизмов реакций. В том числе рассмотрены изотопные эффекты в ферментативных реакциях, представляющих в настоящее время значительный интерес.

10.1. ПРОСТЫЕ МНОГОСТАДИЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Если механизм реакции включает последовательность элементарных стадий от исходных реагентов до конечных продуктов без разветвленных стадий, предсказания сделать нетрудно. Величина изотопного эффекта определяется различиями между переходным состоянием лимитирующей стадии и реагентами. Если в этой стадии происходит разрыв и(или) образование связи с изотопнозамещенным атомом, наблюдается первичный изотопный эффект. Изменения связей изотопнозамещенного атома в лимитирующей стадии без разрыва старых и образования новых связей будут приводить к вторичным изотопным эффектам. Третья возможность состоит в том, что некоторое изменение связей изотопнозамещенного атома происходит в предравновесии. В этом случае наблюдаемый общий изотопный эффект должен быть близок к равновесному изотопному эффекту этой стадии. Если ни один из упомянутых выше типов изменения связей не происходит до переходного состояния лимитирующей стадии, изотопный эффект должен быть пренебрежимо малым.

Следует подчеркнуть, что приведенные рассуждения применимы и в том случае, если механизм реакции включает больше чем одну стадию, в которой имеется заметный изотопный эффект. Имеется еще только одно различие между переходным состоянием лимитирующей стадии и реагентами, которое учитывают независимо от характера предшествующей стадии

(или стадий). Если каждая из двух стадий является частично определяющей скорость, наблюдаемый изотопный эффект будет средним изотопных эффектов, ожидаемых для индивидуальных переходных состояний. В этом случае не будет наблюдаться умножения, или «накопления», первичных кинетических изотопных эффектов, как это иногда предполагается [1].

Другой подход заключается в применении условия стационарности к механизму, включающему последовательный перенос протона:



Этот пример взят из рассмотрения переноса протона от нитроалканов [1], но здесь нет необходимости вникать в специфические детали. Можно считать, что Z и Y отличаются по внутренней структуре и(или) по положениям, с которыми связан протон. Приближение в условиях стационарности дает выражение

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_3 k_2 k_1}{(k_3 + k_{-2})(k_{-1} + k_2) - k_2 k_{-2}} \quad (10.4)$$

для наблюдаемой константы скорости.

Если лимитирующей является стадия (10.3), предшествующие стадии становятся предравновесными (k_3 меньше любой другой константы k) и тогда

$$k_{\text{набл}} = k_3 \left(\frac{k_2}{k_{-2}} \right) \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)$$

где первичный кинетический изотопный эффект по k_3 должен давать вклад в изотопный эффект по $k_{\text{набл}}$, а в стадиях (10.1) и (10.2) должен наблюдаться лишь слабый равновесный изотопный эффект (разд. 5.6). Если стадии (10.1) и (10.2) вместе являются лимитирующими, то $k_{-2} \approx k_3$ и $k_{-1} \gg k_2$ и тогда

$$k_{\text{набл}} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) \left[\frac{1}{1 + (k_{-2}/k_3)} \right]$$

Очевидно, что только один первичный изотопный эффект может давать вклад в изотопный эффект по $k_{\text{набл}}$, так как член в квадратных скобках показывает, что любой изотопный эффект по k_3 будет компенсироваться ана-

логичным изотопным эффектом по k_{-2} . Подобные аргументы применимы к любому числу постулированных промежуточных соединений. Если в реакции нет разветвленных стадий (разд. 10.4), невозможно получить наблюдаемый изотопный эффект в виде произведения двух полных первичных эффектов.

10.2. КОНКУРИРУЮЩИЕ РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОДИНАКОВЫМ ПРОДУКТАМ

Если конкурирующие реакции дают два различных продукта, измерение изотопного эффекта одной или обеих реакций не представляет принципиальных трудностей. Простейшая методика заключается в том, чтобы следить по отдельности за появлением каждого продукта. Если конкурирующие реакции имеют одинаковый кинетический порядок относительно реагентов, можно определить общую скорость и разделить ее на парциальные скорости для каждой отдельной реакции, проанализировав смесь продуктов, состав которой будет оставаться постоянным в ходе реакции.

Проблемы в интерпретации наблюдаемых изотопных эффектов могут возникнуть, если две или более конкурирующих реакций дают одинаковые продукты. Такая ситуация наблюдается при переносе протона к двум различным основаниям от одного донора протонов. Примером служат реакции с основанием и с растворителем или основанием, сопряженным растворителю, а также реакции со свободным основанием, включенным в ионную пару. Другим примером служит конкурентное отщепление по механизмам $E2$ и $E1cB$. Наличие таких осложнений обычно можно показать тщательным кинетическим исследованием, включающим рассмотрение соответствующих предравновесий. Если эти осложнения не учитываются, могут возникнуть трудности в интерпретации величины изотопного эффекта и его температурной зависимости.

Если изотопные эффекты имеются в обеих конкурирующих реакциях, они должны представлять собой просто среднее изотопных эффектов этих реакций и иметь обычную величину. Изменения структуры субстрата или состава растворителя могут вызывать кажущееся изменение изотопного эффекта, которое отражает просто различие в количественном соотношении конкурирующих реакций (при условии, что они происходят с различными изотопными эффектами). Интерпретация таких изменений с точки зрения различия связей в предполагаемом переходном состоянии, очевидно, ошибочна.

Аналогичная проблема возникает при определении температурной зависимости изотопного эффекта. Если $k_{\text{набл}}$ является суммой констант скоростей для двух парциальных скоростей k и k' при некоторой данной температуре, температурная зависимость $k_{\text{набл}}$ будет выражаться уравнением

$$k_{\text{набл}} = Ae^{-E_a/RT} + A'e^{E'_a/RT} \quad (10.5)$$

Если E'_a не равно E_a , количественное соотношение двух конкурирующих реакций будет меняться с температурой, и температурная зависимость не будет следовать обычному линейному аррениусовскому графику. Может оказаться трудным экспериментально установить отклонение от линейности, если разница между E_a и E'_a недостаточно велика. Для двух конкурирующих реакций, происходящих с различными изотопными эффектами, изменение количественного соотношения этих реакций с температурой может вызвать аномалии в температурной зависимости кажущегося изотопного эффекта, если исходят из допущения простого аррениусовского поведения (что некорректно).

Можно построить искусственный пример такого поведения. Допустим, что $k_H = 10^{-3}$ л/(моль · с) и $k_H/k_D = 6$ при 30°C , а $E_a^H = 80$ кДж/моль (19,1 ккал/моль). Тогда можно вычислить A_H и, если допустить, что $A_D = A_H$, также E_a^D . Предположим далее, что $k'_H = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с) и $k'_H/k'_D = 4$ при 30°C , а $E_a^{H'} = 100$ кДж/моль (23,9 ккал/моль). Теперь снова, как и ранее, будем считать, что $A'_D = A'_H$. Вычисляем $k_{\text{набл}}^H = k_H + k'_H$ и $k_{\text{набл}}^D = k_D + k'_D$ при температурах 30, 40, 50 и 60°C . Подставляя $k_{\text{набл}}^H/k_{\text{набл}}^D$ в уравнение Аррениуса, находим, что $(A_H/A_D)_{\text{набл}} = 0,496$ и $(E_a^D - E_a^H)_{\text{набл}} = 5,9$ кДж/моль (1,4 ккал/моль).

Даже если для каждого из двух конкурирующих процессов допускаются обычные аррениусовские параметры, они дают явное подтверждение наличия туннелирования, по крайней мере если оно имеется в умеренной степени. Следует иметь в виду, что при условии $(A_H/A_D)_{\text{набл}} < 1$ конкурирующий процесс с *меньшим* отношением k_H/k_D имеет большую E_a , давая таким образом преувеличенную температурную зависимость $(k_H/k_D)_{\text{набл}}$. Если процесс с *меньшим* k_H/k_D имеет меньшую E_a , температурная зависимость $(k_H/k_D)_{\text{набл}}$ ослабляется и отношение $(A_H/A_D)_{\text{набл}}$ становится больше единицы. Для того чтобы в любой из этих двух ситуаций проявлялись наблюдаемые изотопные эффекты, необходимо, чтобы оба конкурирующих процесса давали заметный вклад во всем температурном интервале, с тем чтобы разница в E_a между двумя процессами компенсировалась бы разницей в A .

Следует подчеркнуть, что неизвестны специфические случаи, когда было бы показано, что необычные величины A_H/A_D и $E_a^D - E_a^H$ возникали бы в результате конкурирующих процессов. Ситуация маловероятная, так как она требует довольно случайного набора обстоятельств для того, чтобы она могла проявиться. Тем не менее она может служить причиной некоторых случаев необычной температурной зависимости изотопного эффекта, особенно если A_H/A_D значительно больше величины, допускаемой теорией (разд. 5.2.3.). Даже когда $A_H/A_D < 1$, ситуация объясняется обычно наличием туннелирования, и это альтернативное объяснение следует учитывать.

10.3. ОБРАТИМОСТЬ КАК ВОЗМОЖНАЯ «ЛОВУШКА»

ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ СКОРОСТЕЙ ИЗОТОПНЫХ РЕАКЦИЙ

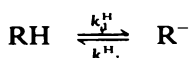
В разд. 5.6 было показано, что внутренний возврат в промотируемом основаниями обмене водорода может быть причиной неожиданно слабых

кинетических изотопных эффектов водорода, наблюдаемых в таких реакциях. Причина заключалась просто в том, что катион водорода переносился в стадии, которая предшествовала лимитирующей, а в лимитирующей стадии он уже был связан основанием. В настоящем разделе показано, что в некоторых обстоятельствах термодинамически невыгодное положение равновесия переноса может привести к ошибочным наблюдениям скорости переноса дейтерия в легкую среду, если не обратить внимания на кинетические осложнения. Если не учитывать эту «ловушку», может оказаться, что кажущийся кинетический изотопный эффект при переносе будет больше, чем реальный эффект. Рассмотрим сначала модельную реакцию.

Субстрат RH реагирует с основанием B с образованием свободного карбаниона:



Допустим, что концентрацию карбаниона R^- можно измерить, например спектрофотометрически. Положение равновесия зависит от концентраций основания и сопряженной кислоты; предполагается, что концентрация SH -кислоты и карбаниона пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями основание — сопряженная кислота. Для простоты реакцию можно записать в виде



где k — константы скорости псевдопервого порядка. Наблюдаемая константа скорости для приближения к равновесию в этой легкой системе будет

$$k_{\text{набл}}^H = k_1^H + k_{-1}^H$$

а константа равновесия будет

$$\frac{k_1^H}{k_{-1}^H} = K$$

Если начальные концентрации RH и R^- равны $[RH]_0$ и нулю соответственно, то обычная кинетика первого порядка дает выражение

$$\frac{[R^-]}{[RH]_0} = \frac{k_1^H}{k_1^H + k_{-1}^H} [1 - e^{-(k_1^H + k_{-1}^H)t}] \quad (10.6)$$

Для определения $k_{\text{набл}}^H$ удобно исследовать функцию

$$\Gamma_H = \frac{[R^-]_{\infty} - [R^-]}{[R^-]_{\infty}} = e^{-(k_1^H + k_{-1}^H)t} \quad (10.7)$$

где $[R^-]_\infty$ — концентрация R^- после бесконечно большого периода времени. Очевидно, что

$$k_{\text{набл}}^H = - \frac{d \ln \Gamma_H}{dt} \quad (10.8)$$

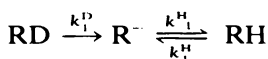
Индивидуальные константы скоростей k_1^H и k_{-1}^H получают из $k_{\text{набл}}^H$ и константы равновесия

$$K = \frac{[R^-]_\infty}{[RH]_0 - [R^-]_\infty}$$

Чтобы получить константу скорости первого порядка k_1^D для отрыва дейтерия от RD, можно было бы вовлечь эту тяжелую частицу в реакцию точно в такой же системе. Тот факт, что имеется избыток способных к обмену протонов, должен быть несущественным на ранних стадиях реакции, до того как в результате обратной реакции образуется заметное количество RH.

Однако, как будет показано в приводимом ниже анализе, этот начальный период может быть довольно коротким, и наблюдения на более поздней стадии могут привести к ошибочным значениям k_1^D .

Когда концентрация способных к обмену протонов велика по сравнению с $[RD]_0$, обратная реакция, в результате которой образуется RD, может быть незначительной. Тогда упрощенная схема реакции в терминах констант скоростей первого порядка принимает вид



Суммарное выражение для скорости, соответствующее (10.6), можно получить, например, методом, описанным в очень полезной статье Бергсона [2]:

$$\begin{aligned} \frac{[R^-]}{[RD]_0} = \frac{k_1^H}{k_1^H + k_{-1}^H} \left\{ 1 - \frac{1}{k_1^H(k_1^H + k_{-1}^H - k_1^D)} \times \right. \\ \left. \times [(k_1^H - k_1^D)(k_1^H + k_{-1}^H)e^{-k_1^D t} + k_{-1}^H k_1^D e^{-(k_1^H + k_{-1}^H)t}] \right\} \quad (10.9) \end{aligned}$$

Графически эта зависимость может быть довольно близка простой экспоненциальной кривой, подобной (10.6). Производная от (10.9) по времени при $t = 0$ будет, конечно, равна k_1^D , которое соответствует k_1^H для (10.6). Однако для очень быстрых реакций может быть трудно или невозможно измерить начальную скорость, тогда исследуют функцию Γ_D , соответствующую Γ_H (10.7). Из выражения (10.9) можно получить

$$\frac{[R^-]_{\infty}}{[RD]_0} = \frac{k_1^H}{k_1^H + k_{-1}^H}$$

откуда

$$\begin{aligned} \Gamma_D &= \frac{[R^-]_{\infty} - [R^-]}{[R^-]_{\infty}} = \\ &= \frac{1}{k_1^H(k_1^H + k_{-1}^H - k_1^D)} [(k_1^H - k_1^D)(k_1^H + k_{-1}^H) e^{-k_1^D t} + k_{-1}^H k_1^D e^{-(k_1^H + k_{-1}^H)t}] \end{aligned} \quad (10.10)$$

В отличие от Γ_H функция Γ_D не является простой экспоненциальной функцией от времени, и если по аналогии с (10.8) определить

$$k_{\text{набл}}^D = - \frac{d \ln \Gamma_D}{dt} \quad (10.11)$$

то мы не получим постоянную величину. В течение короткого периода $\ln \Gamma_D$ может быть почти линейной функцией от времени, но наклон будет зависеть от стадии реакции, в которой проводится наблюдение. При $t = 0$

$$\begin{aligned} (k_{\text{набл}}^D)_{t=0} &= - \left(\frac{d \ln \Gamma_D}{dt} \right)_{t=0} = - \left(\frac{1}{\Gamma_D} \times \frac{d\Gamma_D}{dt} \right)_{t=0} = \\ &= \frac{k_1^D(k_1^H + k_{-1}^H)}{k_1^H} = k_1^D + \frac{k_1^D}{K} \end{aligned}$$

Поскольку окончательный равновесный состав реакционной смеси будет таким же, как если бы исходным реагентом был RH, K — это константа равновесия, найденная также экспериментально с помощью RD. Таким образом, исследование функции Γ в самом начале реакции вместе с определением константы равновесия дает константы скорости первого порядка для прямой (k_1^D) и обратной (k_1^D/K) реакций. Тогда изотопный эффект при отщеплении протия/дейтерия можно получить сравнением констант скоростей прямых реакций для RH и RD. Однако, как отмечалось ранее, для быстрых реакций такие наблюдения на ранней стадии могут оказаться невыполнимыми.

Как можно видеть в уравнении (10.10), функция Γ_D содержит две экспоненты. Для обычного изотопного эффекта величина $(k_1^H + k_{-1}^H)$ по крайней мере в семь раз больше, чем k_1^D , и второй член в квадратных скобках будет уменьшаться намного быстрее, чем первый. После исчезновения второго члена в функции Γ_D остается одна экспонента, и она будет вести себя точно таким же образом, как Γ_H [уравнение (10.7)]. Тогда из Γ_D можно получить независимую от времени наблюдаемую константу скорости

$$(k_{\text{набл}}^D)_{t \text{ велико}} = - \left(\frac{d \ln \Gamma_D}{dt} \right)_{t \text{ велико}} = k_1^D$$

и таким образом непосредственно получить k_1^D . Однако если эта сумма не-точно взята как сумма констант скоростей прямой и обратной реакций, $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{пр}}/K$ соответственно, то

$$k_1^D = k_f + \frac{k_f}{K}$$

или

$$k_f = \frac{K}{K+1} k_1^D$$

Такого рода рассмотрение дает точное равенство $k_{\text{пр}} = k_1^D$ только в том случае, если K очень велика, т.е. когда обратная реакция незначительна. Пренебрежимо малая величина k_{-1}^H означает также, что второй экспоненциальный член в (10.10) отсутствует с самого начала. При $K = 1$ $k_{\text{пр}} = k_1^D/2$, а при $K \ll 1$ $k_{\text{пр}} \approx K k_1^D$. На рис. 10.1 представлена зависимость $\ln \Gamma_D$ от времени при $k_1^D = 1$, $k_1^H = 5$ и $k_{-1}^H = 20$. Таким образом, K равно $5/20 = 0,25$, а $(k_{\text{набл}}^D)_{t=0} = 5$, поскольку $k_1^D = 1$ и $k_1^D/K = 4$. Кроме того, $(k_{\text{набл}}^D)_{t \text{ велико}} = 1$, и ошибочное использование этой величины как суммы констант скоростей прямой и обратной реакций приводит к такому значению скорости отрыва дейтерия, которое составляет только одну пятую часть истинной величины, и к значению k_H/k_D в пять раз больше истинного.

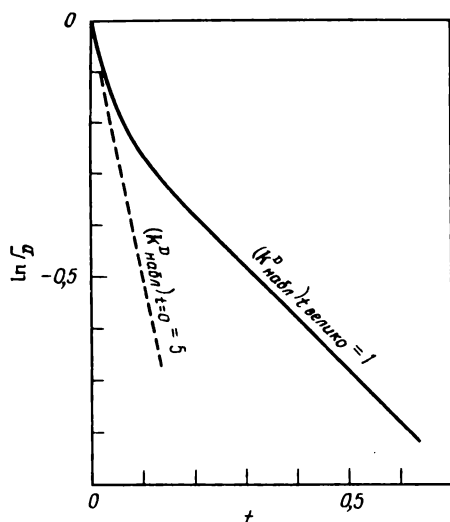
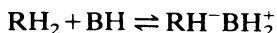


Рис. 10.1. Зависимость $\ln \Gamma_D$ от времени (жирная сплошная линия). Функция Γ_D определена выражением (10.10); $k_1^H = 5$, $k_1^D = 1$, $k_{-1}^H = 20$.

Обратная экстраполяция $\ln \Gamma_D$ из этого последнего периода показывает, что прямая не проходит через начало координат. К сожалению, такую проверку, которая может предупредить о кривизне на ранней стадии, нельзя выполнить, если точно неизвестно начальное время.

Тот факт, что $(k_{\text{набл}}^D)_t$ велико получается как k_1^D , можно понять следующим образом. Равновесие между R^- и RH устанавливается настолько быстро, что, за исключением первого короткого периода реакции, кинетика реакции будет соответствовать необратимому превращению RD в равновесную смесь R^- и RH . Таким образом, истинную константу скорости отрыва дейтерия получают, если реакцию рассматривают как необратимую в течение этого последнего периода.

Важность учета изотопного обмена, возникающего при обратимом отрыве катиона водорода, была продемонстрирована в работах Рона и сотрудников. В статье Бланша и Рона [3] представлен кинетический анализ реакции 4-нитрофенилнитрометана $O_2NC_6H_4CD_2NO_2$, дейтерированного по двум алифатическим положениям, с избытком N,N -диэтил- n -бутиламида $C_4H_9C(NH)N(C_2H_5)_2$ в толуоле; продуктом реакции является ионная пара. Был применен метод остановленной струи. Способный к обмену протон в основании будет постепенно замещать дейтерий в CH -кислоте. Если обозначить CH -кислоту через RH_2 , а основание — через BH , реакцию между легкими молекулами можно записать как



Три изотопные формы CH -кислоты: RD_2 , RDH и RH_2 ; RDH может реагировать с потерей либо дейтерия, либо протона. Кроме того, имеется две изотопные формы основания, BD и BH , так что в целом получится $4 \cdot 2 = 8$ констант скоростей прямых реакций. Точно так же имеется три изотопные формы сопряженного кислоте основания (BD_2 , BDH^+ и BH_2^+) и два карбаниона (RD^- и RH^-), так что получится восемь констант скоростей обратных реакций. Благодаря избытку легкого основания можно пренебречь четырьмя реакциями BD и двумя реакциями ионных пар, содержащих BD_2^+ , тогда остается десять констант скоростей, которые должны быть приняты во внимание.

Исходя из экспериментальных значений констант скоростей прямой и обратной реакций в нейдетерированной системе, которая подчиняется кинетике первого порядка и проявляет, по-видимому, первичный изотопный эффект, общий для прямой и обратной реакций, Бланш и Рон нашли величины остальных констант скоростей, приняв во внимание числа симметрии. Незначительные вторичные изотопные эффекты были отброшены как не имеющие значения. Сумма концентраций четырех ионных пар $RD^- BDH^+$, $RD^- BH_2^+$, $RH^- BDH^+$ и $RH^- BH_2^+$ была вычислена как функция времени для сравнения с измеренной спектрофотометрически концентрацией ионных пар.

Экспериментальная кривая для концентрации ионных пар, полученных

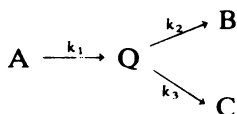
при 10°C из дидейтерированной СН-кислоты в определенных условиях концентрации, заметно отклоняется от кривой первого порядка, но хорошо согласуется с расчетной кривой, полученной, как описано выше, при отношении первичных кинетических изотопных эффектов, равном 14. Изменение этого отношения на ± 2 приводит к менее удовлетворительному согласию. Когда кривая первого порядка не соответствовала экспериментальным данным, кажущаяся константа скорости, полученная для первой половины реакции, была в три раза больше константы, полученной для второй половины реакции, а количественное поведение вычисленных данных было почти одинаковым. Это напоминает поведение приведенной выше простой модели. В том случае концентрация основания была такой, что конечное равновесное соотношение $[\text{RN}^-\text{BH}_2]/[\text{RN}_2]$ имело величину 2,3. Существенно, что и расчетная и экспериментальная кривые показывали меньшее отклонение от закономерности первого порядка при увеличении концентрации основания, т.е. при подавлении обратной реакции.

Обработка экспериментальных результатов, полученных для тяжелой СН-кислоты, согласно кинетике, не соответствующей первому порядку, может оказаться непригодной для определения изотопного эффекта, поскольку кажущаяся скорость для тяжелого соединения будет получаться слишком низкой, особенно если реакцию изучают на поздней стадии. Так, используя такую обработку и наблюдая изменение поглощения во второй половине реакции, Бланш и Рон определили кинетический изотопный эффект равным 26 вместо 14. Из-за высокой скорости реакции обычный спектрофотометрический метод позволяет проводить наблюдения только в течение последних 10 — 20% времени реакции. Здесь отклонения от кинетики первого порядка довольно малы, и обработка данных в соответствии с кинетикой первого порядка дает величину кажущегося кинетического изотопного эффекта около 100. Очевидно, что этот источник ошибок необходимо принимать во внимание при изучении возможных вкладов туннелирования в скорости и изотопные эффекты (разд. 5.2).

10.4. РЕАКЦИИ С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ СТАДИЯМИ

В разд. 10.1 было показано, что первичные кинетические изотопные эффекты последовательных стадий реакции не могут усиливать друг друга в отсутствие разветвления реакционного пути. В настоящем разделе показано, как может возникать такое усиление в многостадийных процессах с разветвлением. Сначала рассмотрим простую модель.

Допустим, что соединение А образует промежуточное соединение Q на первой стадии реакции, а Q подвергается двум конкурирующим процессам с образованием В или С. Для простоты предполагается, что реакции практически необратимы, а условия реакции таковы, что применима обработка в соответствии с кинетикой псевдопервого порядка. Такую реакцию можно представить схемой



где над стрелками указаны константы скоростей первого порядка. Если промежуточное соединение обладает довольно высокой энергией и потому присутствует лишь в незначительной концентрации, применимо условие стационарности. Тогда наблюдаемая константа скорости для образования В из А будет

$$k_{AB} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3}$$

При сравнении двух изотопных систем предполагается, что k_1 и k_2 зависят от изотопных эффектов, тогда как на k_3 изотопное замещение не влияет. Обозначив штрихом константы скоростей тяжелых частиц, получим

$$\frac{k'_{AB}}{k_{AB}} = \frac{k_1 k_2}{k'_1 k'_2} \times \frac{k'_2 + k_3}{k_2 + k_3}$$

поскольку $k'_3 = k_3$. Если соотношение разветвлений таково, что $k_2, k'_2 \gg k_3$, то

$$\frac{k'_{AB}}{k_{AB}} = \frac{k_1}{k'_1}$$

Таким образом, изотопным эффектом по k_{AB} будет просто изотопный эффект на первой стадии реакции. С другой стороны, если $k_2, k'_2 \ll k_3$, то

$$\frac{k'_{AB}}{k_{AB}} = \frac{k_1}{k'_1} \left(\frac{k_2}{k'_2} \right)$$

Если две реагирующие системы изотопны по водороду, и стадия 1, так же как и стадия 2, имеет обычный первичный изотопный эффект, отношение k_{AB}^H/k_{AB}^D может достигать величины порядка $7^2 = 49$ при условии, что С является главным продуктом.

Интересно также изучить влияние изотопного замещения на константу скорости для образования С из А. Поскольку

$$k_{AC} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

получаем

$$\frac{k'_{AC}}{k_{AC}} = \frac{k_1}{k'_1} \times \frac{k'_2 + k_3}{k_2 + k_3}$$

при условии, что k_3 не подвержено влиянию изотопного замещения, как это предполагалось выше. Для $k_2, k'_2 \gg k_3$

$$\frac{k_{AC}}{k'_{AC}} = \frac{k_1/k'_1}{k_2/k'_2}$$

Если изотопные эффекты по k_1 и k_2 одинаковы по величине, эффект по k_{AC} наблюдаться не будет. Для $k_2, k'_2 \ll k_3$

$$\frac{k_{AC}}{k'_{AC}} = \frac{k_1}{k'_1}$$

и тогда k_{AC} указывает на изотопный эффект на первой стадии.

Тиблин, Бенгтсон и Альберг [4] исследовали реальный случай, в котором усиление изотопного эффекта на последующей стадии реакции вызвало наблюдаемый сильный общий изотопный эффект. В рассмотренной системе катализируемый основанием 1,3-перенос протона сопровождался 1,2- или 1,4-отщеплением. Изомерные производные индена А и В подвергались необратимому 1,2- и 1,4-отщеплению соответственно, с образованием соединения С (схема 10.1). Реакцию проводили в метаноле при температуре, близкой к комнатной, в качестве оснований использовали третичные амины. Основание присутствовало в избытке, и указанные над стрелками константы скоростей можно считать константами псевдопервого порядка. Изомер В намного устойчивее, чем А, и константа равновесия $[B]/[A]$ имеет величину порядка 20.

Сравнение скоростей реакций дейтерированных соединений, показанных на схеме 10.1, и соответствующих легких соединений дало кинетические изотопные эффекты $k_{AB}^H/k_{AB}^D = 14,7^{+2,0}_{-2,3}$ в случае использования в качестве

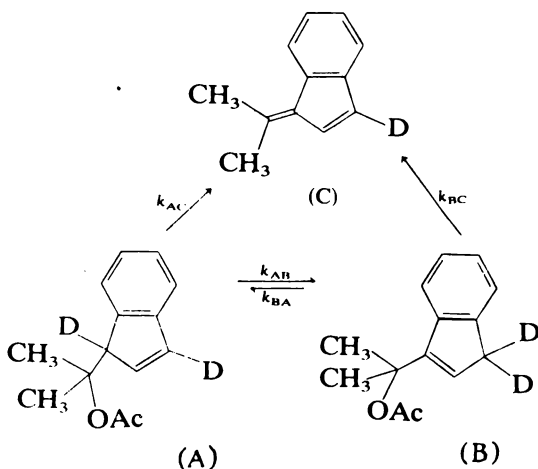


Схема 10.1. Изомеризация и отщепление от (1-ацетокси-1-метилэтил)инденов. Феноменологическая схема.

основания N-этилпиперидина, $18,1 \pm 1,1$ в случае хинуклидина и $7,9^{+1,0}_{-0,8}$ в случае диазабицикло[2.2.2]октана. Соответствующие отношения k_{AC}^H/k_{AC}^D составляли $2,6 \pm 0,8$, $4,0 \pm 0,3$ и $1,9^{+0,6}_{-0,5}$, а отношения k_{BC}^H/k_{BC}^D имели величины $1,33 \pm 0,03$, $1,63 \pm 0,05$ и $1,0 \pm 0,1$ соответственно. Столь сильные изотопные эффекты можно, конечно, объяснить туннелированием, но авторы предпочитают иное объяснение, которое кажется вполне правдоподобным. Тот факт, что соединение, очень близкое по строению соединению А, но неспособное подвергаться отщеплению, показывает обычный изотопный эффект, возможно, менее убедителен, чем способность предполагаемого механизма объяснить также слабые изотопные эффекты по k_{AC} и k_{BC} .

Предполагается, что превращение происходит через общее промежуточное соединение, обладающее большой энергией, — ионную пару или, что более естественно, две ионные пары. Если две ионные пары претерпевают достаточно быстрое взаимопревращение, в приблизительном кинетическом анализе их можно рассматривать как один промежуточный продукт (схема 10.2). Используя условие стационарности, получают следующие соотношения между представленными на схеме 10.1 феноменологическими константами скоростей и константами скоростей, представленными на схеме меха-

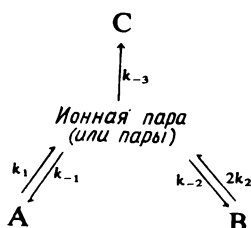


Схема 10.2 Изомеризация и отщепление от (1-ацетокси-1-метилэтил)инденов. Схема механизма. (Структуры, обозначенные символами А, В и С, см. на схеме 10.1.)

низма реакции (схема 10.2):

$$k_{AB} = \frac{k_1 k_{-2}}{k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \quad (10.12)$$

$$k_{AC} = \frac{k_1 k_{-3}}{k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \quad (10.13)$$

$$k_{BC} = \frac{2k_2 k_{-3}}{k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \quad (10.14)$$

Кинетический изотопный эффект для k_{AB} получают из (10.12):

$$\frac{k_{AB}^H}{k_{AB}^D} = \frac{k_1^H}{k_1^D} \times \frac{\frac{k_{-1}^D}{k_{-2}^D} + \frac{k_{-3}^D}{k_{-2}^D} + 1}{\frac{k_{-1}^H}{k_{-2}^H} + \frac{k_{-3}^H}{k_{-2}^H} + 1} \quad (10.15)$$

Константы скоростей k_1 и k_2 относятся к реакциям переноса протон/дейтерий, точно так же как и константы k_{-1} и k_{-2} . Все они, как можно ожидать, имеют обычные первичные изотопные эффекты. Представляется также естественным предположить, что $k_{-1}^H/k_{-1}^D \approx k_{-2}^H/k_{-2}^D$ или $k_{-1}^H/k_{-2}^H \approx k_{-1}^D/k_{-2}^D$. С другой стороны, константа скорости k_{-3} относится к расщеплению связи углерод — кислород и не должна зависеть от массы водорода. Таким образом, есть все основания предположить, что $k_{-3}^D/k_{-2}^D > k_{-3}^H/k_{-2}^H$ в (10.15); в то же время можно допустить, что k_{-1}^D/k_{-2}^D приблизительно равно k_{-1}^H/k_{-2}^H . Это означает, что если отношение k_{-3}/k_{-2} не является пренебрежимо малым, k_{AB}^H/k_{AB}^D будет больше k_1^H/k_1^D , т.е. изотопный эффект, возникающий на стадии 1, усиливается конкуренцией между изотопно чувствительной реакцией (–2) и нечувствительной к изотопному составу реакцией (–3). Без конкуренции такое усиление наблюдаться не будет.

Слабые изотопные эффекты по k_{AC} и k_{BC} можно объяснить на основании тех же допущений. Считая, что $k_{-3}^H = k_{-3}^D$, из уравнений (10.13) и (10.14) получаем

$$\frac{k_{AC}^H}{k_{AC}^D} = \frac{k_1^H}{k_1^D} \times \frac{k_{-1}^D + k_{-2}^D + k_{-3}}{k_{-1}^H + k_{-2}^H + k_{-3}} \quad (10.16)$$

$$\frac{k_{BC}^H}{k_{BC}^D} = \frac{k_2^H}{k_2^D} \times \frac{k_{-1}^D + k_{-2}^D + k_{-3}}{k_{-1}^H + k_{-2}^H + k_{-3}} \quad (10.17)$$

Поскольку $k_{-1}^D < k_{-1}^H$ и $k_{-2}^D < k_{-2}^H$, можно ожидать, что вторая дробь в правой части выражений (10.16) и (10.17) будет меньше единицы и, таким образом, будет стремиться ослабить изотопные эффекты по k_1 и k_2 соответственно.

Оказывается, что с помощью приведенного выше механизма можно объяснить также некоторые более тонкие различия между изотопными эффектами. Согласно кинетическим данным, представленным Тиблином, Бенгтсоном и Альбергом для реакции соединения А, относительное количество продуктов отщепления оказывается наименьшим при использовании в качестве основания диазабицикло[2.2.2]октана; это указывает на то, что отношение k_{-3}/k_{-2} наименьшее в случае данного основания. Это приводит к тому, что важное для выражения (10.15) отношение становится менее значимым, и в результате изотопный эффект меньше усиливается. В действительности наблюдаемое отношение $k_{AB}^H/k_{AB}^D = 7,9^{+1,0}_{-0,8}$ незначительно больше величины обычного первичного изотопного эффекта. Относительно

низкое значение k_{-3} в случае этого основания приводит также к большему ослаблению первичных изотопных эффектов по k_{AC} и k_{BC} , как показывают выражения (10.16) и (10.17). Наблюдаемые изотопные эффекты по k_{AC} и k_{BC} действительно слабее в случае этого основания, чем двух других.

Из гл. 2 следует, что едва ли можно прогнозировать важность туннелирования. Поэтому исключительно сильный изотопный эффект сам по себе не является надежным доказательством разветвленного пути реакции. С другой стороны, если такая модель подтверждается несколькими наблюдениями, изотопный эффект может, конечно, служить дополнительным доказательством. Тиблин и Альберг [5] предложили независимое доказательство существования общего промежуточного соединения в перегруппировках и реакциях отщепления, подобных рассмотренным выше.

10.5. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ РЕАКЦИИ

Мы ограничимся общим рассмотрением влияния изотопного замещения на измеряемые скорости и производные параметры ферментативных реакций и выводами, которые на основании таких исследований можно сделать о механизме реакций. Более детальное обсуждение и специфические примеры можно найти в опубликованных обзорах [6,7].

Все катализируемые ферментами реакции включают образование фермент-субстратного комплекса до начала самой реакции, после чего следуют другие стадии. Среди них возможны комплексование второго реагента фермент-субстратным комплексом, комплексование ингибитора, конформационные изменения в ферменте и (или) в комплексах с ферментом и выделение продукта из комплекса фермент — продукт. В результате измеренные скорости довольно редко связаны со скоростями отдельных стадий простыми зависимостями. Как правило, стадия, в которой происходит истинная химическая реакция (в отличие от образования или распада комплексов), является в лучшем случае частично определяющей скорость.

Интересное объяснение этого явления выдвинули Ноулз и Олбери [8]. Они заключили, что скорость ферментативной реакции не может быть больше скорости, с которой фермент и субстрат (субстраты) диффундируют вместе. Если фермент выделился к моменту, когда переходное состояние с наибольшей энергией вдоль пути реакции соответствует такой стадии диффузии, дальнейшее понижение свободной энергии любого другого переходного состояния не может оказать влияния на общую скорость. Тогда фермент можно назвать «совершенным» в том смысле, что уже нельзя достигнуть дальнейшего увеличения каталитической активности, и любые возможные изменения структуры фермента не могут дать никакого преимущества.

Следует иметь в виду, что процессы, происходящие в катализируемых ферментами реакциях, не отличаются фундаментально от процессов, имеющих место в обычных химических реакциях. Хотя этот момент не всегда очевиден, сейчас нет причин сомневаться в том, что основные принципы

одинаково применимы к механизмам как ферментативных, так и обычных органических реакций. Таким образом, на данной стадии ферментативной реакции не будет проявляться заметный изотопный эффект, если на этой стадии не происходит изменения связи с изотопным атомом, точно так же как и в неферментативных процессах. Иногда для ферментативных реакций предполагались необычные явления, такие, например, как серьезное нарушение структуры субстрата в фермент-субстратном комплексе, однако очень маловероятно, что столь эффективные катализаторы, какими являются ферменты, могут использовать такие энергетически невыгодные пути. На стадии комплексования заметное влияние на силовые постоянные следует ожидать только у тех атомов субстрата, которые непосредственно вовлечены в связь с ферментом (включая и водородные связи).

10.5.1. КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

Прежде чем обсуждать данные, полученные при изучении изотопных эффектов в ферментативных реакциях, необходимо вывести ряд кинетических уравнений. Большинство ферментативных реакций обнаруживает сходные кинетические закономерности независимо от степени сложности механизма реакции, хотя значение эмпирических констант зависит, конечно, от особенностей механизма. Достаточно рассмотреть несколько относительно простых примеров, чтобы охарактеризовать общий круг возможных случаев:

Простейший механизм ферментативной реакции можно представить следующим образом:



где E — фермент, S — субстрат, ES — фермент-субстратный комплекс, а P — продукты. Применение условия стационарности к $[ES]$ дает

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1([E] - [ES])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (10.20)$$

Эксперименты проводят обычно так, чтобы измерить начальные скорости; в этом случае можно пренебречь возможной обратной реакцией на стадии, представленной (10.19). Решая уравнение (10.20) относительно $[ES]$ и комбинируя результат с

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (10.21)$$

получаем

$$v = \frac{k_2[E][S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad (10.22)$$

Поскольку $[E] \ll [S]$ при обычном проведении реакции (когда E — катализатор), увеличение $[S]$ в конце концов приведет к такому положению, когда весь фермент связан в виде ES , и тогда скорость реакции будет иметь максимальную величину:

$$V = k_2[ES] = k_2[E]$$

Нужно отметить, что $[E]$ задается как первоначальная стехиометрическая концентрация фермента.

Определив далее

$$K = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

получаем выражение Михаэлиса — Ментен [9]:

$$v = \frac{V[S]}{K + [S]} \quad (10.23)$$

Из этого выражения можно сделать несколько общих выводов. Можно получить V и K по отдельности, определяя v как функцию от $[S]$ и построив по этим данным различные графики [9]. В то время как на V влияют только скорости тех стадий (в данном случае одной стадии), которые следуют после начальной стадии комплексования, K отражает обычно не только тенденцию к образованию комплекса, но также и константу (константы) скорости последующей стадии (стадий). Только в том случае, если $k_{-1} \gg k_2$, K есть простая константа равновесия. Таким образом, изотопные эффекты по k_2 могут влиять на K точно так же, как и на V .

Механизм реакций (10.18) и (10.19) слишком простой для того, чтобы проиллюстрировать все моменты, которые хотелось бы отметить. Простейший механизм, пригодный для наших целей, можно представить следующим образом:



где новое промежуточное соединение EP есть комплекс фермент — продукт, а истинная химическая реакция субстрата S происходит в стадии

(10.25). Во многих случаях стадия, включающая присоединение второго реагента (например, донора или акцептора водорода в окислительно-восстановительных реакциях) к E и (или) ES, также будет иметь место, но в нашем рассмотрении нет необходимости останавливаться на ней подробно. Допустим, как и ранее, что скорость определяют в таких условиях, когда можно пренебречь обратными реакциями на второй и третьей стадиях.

Применяя приближение стационарного состояния к [ES] и [EP], получим

$$k_1([E] - [ES] - [EP])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

и

$$k_2[ES] - k_3[EP] = 0$$

Комбинируем эти два уравнения с тем, чтобы исключить [EP], и решим полученное уравнение относительно [ES]:

$$[ES] = \frac{k_1 k_3 [E][S]}{k_3(k_{-1} + k_2) + k_1(k_3 + k_2)[S]}$$

Деление числителя и знаменателя на $k_1(k_2 + k_3)$ дает

$$[ES] = \frac{k_3[E][S]/(k_2 + k_3)}{\frac{k_3(k_{-1} + k_2)}{k_1(k_2 + k_3)} + [S]}$$

Теперь определим

$$K = \frac{k_3(k_{-1} + k_2)}{k_1(k_2 + k_3)} \quad (10.27)$$

Тогда

$$[ES] = \frac{k_3[E][S]}{(k_2 + k_3)(K + [S])}$$

Поскольку $v = k_3[EP] = k_2[ES]$,

$$v = \frac{k_2 k_3 [E][S]}{(k_2 + k_3)(K + [S])} \quad (10.28)$$

Как и в случае более простого механизма (10.18) — (10.19), субстрат S в более высоких концентрациях будет связывать весь фермент, при этом скорость будет максимальная. Если $[S] \gg K$, то

$$V = \frac{k_2 k_3 [E]}{k_2 + k_3}$$

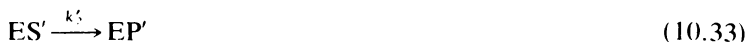
Подставляя (10.29) в (10.28), получим

$$v = \frac{V[S]}{K + [S]} \quad (10.30)$$

Отметим, что по форме выражение (10.30) идентично (10.23), хотя параметры V и K задаются различным образом. Как и ранее, V и K можно оценить по отдельности, определяя v как функцию от $[S]$. Определим также величину V/K , которая будет использована позднее:

$$\frac{V}{K} = \frac{k_1 k_2 [E]}{k_{-1} + k_2} \quad (10.31)$$

Для проводимой отдельно реакции с изотопно замещенным реагентом S' получаем совершенно аналогичный набор выражений:



$$v' = \frac{V'[S']}{K' + [S']} \quad (10.35)$$

$$V' = \frac{k'_2 k'_3 [E]}{k'_2 + k'_3} \quad (10.36)$$

$$\frac{V'}{K'} = \frac{k'_1 k'_3 [E]}{k'_{-1} + k'_2} \quad (10.37)$$

Таким образом, отдельные измерения по двум изотопным соединениям дают возможность оценить отношения V/V' , и, конечно, $(V/K)/(V'/K')$.

Чтобы получить выражения для скорости реакции смеси двух изотопных соединений, необходимо развить и уточнить рассмотренную ранее схему, так как активные положения в ферменте, занятые субстратом S , недоступны для S' , и наоборот. Следовательно, S и S' ведут себя по отношению друг к другу подобно конкурирующим ингибиторам. Разница заключается в том, что истинные конкурирующие ингибиторы предотвращают любую реакцию в том положении, которое они занимают, тогда как изотопные соединения едва ли предотвратят реакцию с другими изотопными соединениями в том же положении. Тогда соответствующие выражения для $[ES]$ и $[ES']$ в условиях стационарности будут иметь вид

$$k_1([E] - [ES] - [ES'] - [EP] - [EP'])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

и

$$k'_1([E] - [ES] - [ES'] - [EP] - [EP'])[S'] - (k'_{-1} + k'_2)[ES'] = 0$$

Из этих уравнений можно вывести выражения для v и v' в той же форме, в какой они были получены для обычного конкурирующего ингибирования [7, 9]. Но поскольку нас интересует *отношение* v/v' , мы можем следовать несколько более простым путем. Если решить каждое из уравнений относительно $([E] - [ES] - [ES'] - [EP] - [EP'])$ и приравнять полученные выражения, то после преобразования получим

$$\frac{[ES]}{[ES']} = \frac{\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [S]}{\frac{k'_1}{k'_{-1} + k'_2} [S']}$$

Тогда отношение v/v' будет

$$\frac{v}{v'} = \frac{k_2[ES]}{k'_2[ES']} = \frac{\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S]}{\frac{k'_1 k'_2}{k'_{-1} + k'_2} [S']}. \quad .$$

Метод, описанный в разд. 4.2.1 для определения изотопных эффектов при межмолекулярной конкуренции, дает отношение констант скоростей. Если $k = v/[S]$ и $k' = v'/[S']$, то

$$\frac{k}{k'} = \frac{\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}}{\frac{k'_1 k'_2}{k'_{-1} + k'_2}} \quad (10.38)$$

Сравнение последнего выражения с (10.31) и (10.37) показывает, что

$$\frac{k}{k'} = \frac{V/K}{V'/K'} \quad (10.39)$$

Таким образом, определение изотопного эффекта методами конкурирующих реакций дает только эффект по V/K . Для отдельной оценки изотопных эффектов по V и по K необходимо провести по отдельности прямое измерение скоростей. Это невозможно сделать в случае следовых концентраций тяжелого изотопа, поскольку в пределах ошибки эксперимента общие скорости реакций меченого и немеченого образцов будут одинаковы.

Удобное выражение для обсуждения результатов измерений конкурентных процессов можно получить из (10.38), если предположить, что единственной стадией, в которой проявляется изотопный эффект, является истинно химическое превращение ES в EP [реакция (10.25), константа скорости

k_2]. Тогда k_1 и k'_1 сокращаются и (10.38) можно записать в виде

$$\frac{k}{k'} = \frac{(k_2/k'_2) + (k_2/k_{-1})}{1 + (k_2/k_{-1})} \quad (10.40)$$

Измеренная величина k/k' будет соответствовать изотопному эффекту на стадии, определяющей скорость образования продукта, только при условии, что $k_{-1} \gg k_2$. Для механизмов с дополнительными стадиями применимы уравнения аналогичного вида, если k_2/k_{-1} заменить более сложным набором констант. О'Лири [10] предложил уравнения для общего случая n последовательных стадий с изотопным эффектом на стадии i .

10.5.2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

В большинстве случаев комплексы фермент — субстрат и фермент — продукт удерживаются электростатическими и водородными связями, так что при их образовании и диссоциации нельзя ожидать заметных первичных изотопных эффектов. Существуют и исключения из этого правила, к ним относятся ферменты, катализирующие образование и гидролиз пептидных и сложноэфирных связей. В этом случае фермент и субстрат образуют ковалентные комплексы. Однако, кроме этих особых случаев, измеримый первичный изотопный эффект будет наблюдаться только в стадии, включающей истинно химическую реакцию субстрата [реакция (10.25) в механизме (10.24) — (10.26)]. Тогда вопрос сводится к тому, чтобы связать экспериментально определенные изотопные эффекты по V , K и (или) V/K с изотопным эффектом k_2/k'_2 в этой стадии.

Уравнения (10.27), (10.29) и (10.31) содержат наборы констант, соответствующих скоростям более чем одной стадии. Только в том случае, когда (10.25) является лимитирующей стадией, изотопные эффекты по V и V/K будут равны изотопному эффекту по k_2 (разд. 10.5.1). В противном случае измеренные изотопные эффекты будут меньше, чем k_2/k'_2 . Часто нет уверенности в том, является ли небольшой наблюдаемый изотопный эффект истинным эффектом в стадии, включающей изотопно замещенный атом, или истинный эффект больше, но стадия, в которой он наблюдается, только частично определяет скорость реакции.

Преимуществом определения изотопных эффектов посредством прямого измерения скоростей реакций отдельных изотопных соединений является то, что V и V/K дают различную и взаимно дополняющую информацию. В выражение для V (10.29) не входят константы скорости, связанные с образованием фермент-субстратного комплекса [k_1 и k_{-1} в механизмах (10.24) — (10.26)], тогда как выражение для V/K (10.31) включает эти константы скорости, но не содержит констант для стадий, следующих после первой необратимой стадии [см. (10.25)]. Таким образом, сравнение наблюдаемых изотопных эффектов по V и V/K может помочь решить вопрос о том, является ли стадия, включающая изотопно замещенный атом, лимитирующей.

тирующей, а если нет, то являются ли лимитирующими стадии непосредственно перед или после нее. Практически методом прямого измерения скоростей можно определить только изотопные эффекты водород — дейтерий. Все изотопные эффекты в случае радиоактивных изотопов и большинство эффектов в случае стабильных тяжелых изотопов можно определить только методами конкурирующих реакций, так что доступен только эффект по V/K .

Для того чтобы сделать выводы о природе переходного состояния в стадии, включающей изотопно замещенный атом, необходимо знать изотопный эффект в этой стадии. Является ли эта стадия целиком или только главным образом лимитирующей, можно иногда решить, сравнивая наблюдаемые изотопные эффекты по V и (или) V/K с изотопными эффектами для аналогичных неферментативных реакций. Если стадия не является в достаточной мере лимитирующей, изотопный эффект в этой стадии можно установить другими методами.

Одним из таких методов служит химическая модификация фермента, а другим, родственным методом — использование другого субстрата для того же фермента [11]. В обоих случаях ферментативная реакция должна становиться менее эффективной. А именно: истинно химическое превращение субстрата должно замедлиться [константа k_2 в уравнении (10.31) станет меньше], а связь субстрата с ферментом должна стать слабее (константа k_{-1} возрастет). Таким образом, можно достигнуть положения, где $k_{-1} \gg k_2$, и изотопный эффект по V/K будет целиком состоять из изотопного эффекта по k_2 (при допущении, что изотопный эффект по k_1/k_{-1} отсутствует). Рассматривая аналогичным образом уравнение (10.29), можно заключить, что при уменьшении k_2 и значительном увеличении k_3 изотопный эффект по V станет равным изотопному эффекту по k_2 . Подобные подходы рискованны, так как слишком большое изменение эффективности реакции может вызвать также изменение переходного состояния в рассматриваемой стадии. По крайней мере частичную уверенность в отсутствии нежелательных изменений может дать использование серии модифицированных субстратов или ферментов, которое позволяет установить наличие или отсутствие тенденции наблюдаемых изотопных эффектов к достижению постоянной максимальной величины.

Один из специфических методов, применимый к изотопным эффектам водорода, упоминался в разд. 5.6. Он основан на той же идее, что и метод Стрейтвизера для определения внутреннего возврата при переносе протонов, а именно на том, что отклонения от ожидаемого отношения между изотопными эффектами трития и дейтерия можно наблюдать, когда стадия переноса водорода является только частично лимитирующей. Приводимый ниже вывод Нортропа для механизма (10.24) — (10.26) применим также и к более сложным механизмам [12].

Вычитанием единицы из обеих частей уравнения (10.40) получаем выражение для изотопного эффекта водород/дейтерий:

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{набл}} - 1 = \frac{k_2^H/k_2^D + k_2^H/k_{-1} - 1}{1 + k_2^H/k_{-1}} = \frac{k_2^H/k_2^D - 1}{1 + k_2^H/k_{-1}}$$

Вывод аналогичного уравнения для изотопного эффекта водород/тритий и последующее деление дает

$$\frac{(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{набл}} - 1}{(k_{\text{H}}/k_{\text{T}})_{\text{набл}} - 1} = \frac{k_2^{\text{H}}/k_2^{\text{D}} - 1}{k_2^{\text{H}}/k_2^{\text{T}} - 1} \quad (10.41)$$

Поскольку отношения протий/дейтерий и протий/тритий в правой части (10.41) относятся к единственной стадии, включающей перенос водорода, они должны подчиняться уравнению (2.25). Следовательно, для любой данной величины $k_2^{\text{H}}/k_2^{\text{D}}$ можно предсказать общее отношение, выраженное всей правой частью уравнения (10.41). Все, что необходимо, это построить график или составить таблицу зависимости этого отношения от $k_2^{\text{H}}/k_2^{\text{D}}$, из которых можно найти соответствие между величиной $k_2^{\text{H}}/k_2^{\text{D}}$ и экспериментально определенной величиной этого отношения в левой части уравнения. Отметим, что наблюдаемые величины относятся к конкурентным изотопным эффектам (V/K), поскольку изотопный эффект трития можно измерить только методами конкурирующих реакций.

В разд. 5.6 указывалось, что подобные методы ограничены случаями, в которых скорости стадии переноса водорода и конкурирующих стадий достаточно хорошо уравновешены, и для того чтобы получаемые эффекты имели смысл, необходима высокая точность. Однако с учетом этих ограничений данная методика должна быть очень удобной.

Последний момент, который следует рассмотреть, — это возможное использование внутримолекулярной конкуренции (разд. 4.1). К сожалению, оно ограничено ситуациями, когда положения, содержащие два изотопа, действительно эквивалентны, т.е. они недиастереотопны и неэнантиотопны. Первое ограничение, конечно, применимо и к ферментативным реакциям. Второе ограничение относится к ферментативным процессам: поскольку фермент сам по себе хирален, фермент-субстратные комплексы двух энантиотопных реагентов будут диастереотопны. В таких случаях можно наблюдать поразительную специфичность; при ферментативном окислении этанола-1-D для одного энантиомера субстрата наблюдается только перенос протона, тогда как для другого энантиомера наблюдается только перенос дейтерия [13]. Поэтому возможен только один тип внутримолекулярного сравнения для изотопных эффектов водорода в ферментативных реакциях, происходящих при атоме углерода, который остается ахиральным даже в случае, когда атакующий реагент отдает один из своих атомов водорода. Этому требованию удовлетворяют молекулы типа RCH_2D и RCHDR .

10.5.3. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Эта тема рассмотрена в блестящем обзоре Шоуэна [14], здесь будет показано только отличие изотопных эффектов растворителя в ферментативных и в обычных химических реакциях. Применение изотопных эффектов растворителя в обычных химических реакциях обсуждалось в гл. 7.

Изотопные эффекты растворителя проявляются главным образом в тех случаях, когда вода или какое-то меченое положение в субстрате, участвующее в быстром обмене с водой, непосредственно вовлечены в реакцию. В ферментах имеется, конечно, множество атомов водорода, способных к обмену. В отличие от большинства простых органических молекул, в которых атомы водорода связаны с кислородом, азотом или серой, в ферментах редко наблюдается быстрый (по отношению к скоростям реакций, которые они катализируют) обмен водорода с растворителем во всех таких положениях. Это связано с тем, что способные к обмену атомы водорода в ферменте защищены от растворителя самой молекулой фермента. Такая ситуация, с одной стороны, вызывает определенные проблемы, но с другой стороны, открывает и ряд возможностей.

Особенно серьезные проблемы могут возникнуть, если те положения фермента, которые участвуют в катализе химической реакции, одновременно участвуют и в обмене со скоростью, сравнимой со скоростью реакции. В этом случае изотопный состав такого положения меняется по ходу реакции, что приводит к усложнению кинетической картины. Если обмен в таком положении происходит намного медленнее или намного быстрее, чем сама реакция, будет наблюдаться обычное кинетическое поведение. Имеется несколько методов контроля для случаев медленного обмена. Один из них состоит в том, чтобы предварительно провести изучение скорости обмена атомов водорода фермента с растворителем; другой метод заключается в сравнении скоростей реакций только что растворенного фермента и фермента, находящегося в состоянии равновесия с изотопно меченым растворителем.

Водородные связи фермента участвуют в сохранении его структуры, и вполне вероятно, что дейтерирование может влиять на силу этих связей настолько, что изменит структуру фермента, а следовательно, и его каталитическую активность. Согласно Шоуэну, значительные эффекты наблюдаются редко, так что обычно дейтерирование мало влияет на структуру фермента.

Относительно медленный обмен в некоторых положениях фермента был использован в остроумном методе, разработанном Ямада и О'Лири [15]. Они рассмотрели два возможных крайних случая для протонодонорного положения фермента, имеющего один атом водорода, при проведении реакции в 1:1-смеси H_2O и D_2O . При условии, что водород в этом положении находится в быстром равновесии с растворителем и что образующийся в результате переноса протона продукт не подвергается дальнейшему обмену, вполне возможен значительный изотопный эффект на стадии переноса протона, и этот изотопный эффект будет сказываться на изотопном составе продукта. Если фактор фракционирования для каталитической группы близок к единице (как в случае карбоксильной и имидазольной групп), отношение протий/дейтерий в продукте даст непосредственно отношение k_H/k_D .

С другой стороны, если обмен в том положении, которое участвует в катализе, происходит очень медленно или вообще не происходит за время

жизни фермент-субстратного комплекса, в котором осуществляется перенос протона, изотопных различий при образовании продукта наблюдаться не будет, так как субстрату могут передаваться только те атомы водорода или дейтерия, которые присутствуют при образовании комплекса. В смеси H_2O и D_2O (1:1) предварительно включенное в равновесие донорное положение с фактором фракционирования, близким к единице, будет дейтерировано приблизительно на 50%, так же как и продукт, образующийся при переносе протона в этих условиях. Таким образом, незначительный изотопный эффект при образовании продукта указывает на то, что донор протонов является относительно защищенной однопротонной группой с фактором фракционирования, близким к единице; это ценные сведения для рассмотрения детального механизма реакции. Следует отметить, что для того, чтобы получился этот результат, донор протонов должен быть однопротонным, поскольку частично дейтерированное многопротонное положение (например, $-\text{NH}_2\text{D}^+$ или $-\text{NHD}_2^+$) может иметь внутримолекулярные изотопные различия даже в условиях медленного обмена.

Сама процедура вывода заключений о механизме реакции на основании данных о скоростях реакций в обычной воде по сравнению с тяжелой водой (или смесью легкой и тяжелой воды) по существу одинакова и для ферментативных, и для неферментативных реакций: наблюдаемые изотопные эффекты сравнивают с эффектами, предсказываемыми по различным моделям с использованием уравнения (7.5), и определяют факторы фракционирования, которые отличаются для реагентов и для переходного состояния. На первый взгляд задача кажется неразрешимой, так как представления о природе или числе участвующих в катализе положений фермента либо недостаточны, либо вообще отсутствуют. Однако, как показал Шоуэн, ситуация часто оказывается проще, чем можно ожидать. Зависимость кажущегося изотопного эффекта k_x/k_0 от состава смеси обычной и тяжелой воды, используемой в качестве растворителя, может налагать довольно строгие ограничения на характеристики моделей, поддающихся согласованию с наблюдаемыми результатами [14]. Например, график зависимости k_x/k_0 от x (мольная доля D_2O) будет линейным только в том случае, когда изотопный эффект проявляется почти исключительно в одном положении переходного состояния; некоторые ферментативные реакции действительно следуют этому простому поведению. Если график представляет собой кривую, по ее форме можно установить число положений, которые связаны с изотопными эффектами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kosower E.M., J. Phys. Chem., **81**, 807 (1977).
2. Bergson G., Chem. Scr., **8**, 145 (1975).
3. Blanch J.H., Rogne O., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **74**, 1254 (1978).
4. Thibblin A., Bengtsson S., Ahlberg P., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 11, 1569 (1977).
5. Thibblin A., Ahlberg P., J. Am. Chem. Soc., **99**, 7926 (1977).

6. *Cleland W.W., O'Leary M.H., Northrop D.B.*, Eds., *Isotope Effects on Enzyme-Catalyzed Reactions*, University Park Press, Baltimore, 1977.
7. *Simon H., Kraus A.*, Chap. 5 in *Buncel E., Lee C.C.*, Eds., *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 2, *Isotopes in Hydrogen Transfer Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
8. *Knowles J.R., Albery W.J.*, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 105 (1977).
9. *Диксон М., Узбб Э.* Ферменты, М., Издательство, 1961, гл. 4. *
10. *O'Leary M.H.*, p. 237 in Ref. 6.
11. *Klimman J.P.*, pp. 189 — 192 in Ref. 6.
12. *Northrop D.B.*, pp. 123 — 138 in Ref. 6.
13. *Loewus F.A., Westheimer F.H., Vennesland B.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5018 (1953).
14. *Schowen R.L.*, pp. 64 — 99 in Ref. 6.
15. *Yamada H., O'Leary M.H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1660 (1977).

* На русский язык переведено также последнее издание: Диксон М., Узбб Э. Ферменты. — М.: Мир, 1982. — *Прим. перев.*

Приложения

А. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ МОД ЛИНЕЙНОГО ТРЕХЦЕНТРОВОГО ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В КОСОУГОЛЬНЫХ КООРДИНАТАХ

Поскольку линейное трехцентровое переходное состояние играет очень важную роль и в теории химических реакций, и в теории изотопного эффекта, целесообразно выяснить динамику этого состояния. Две деформационные моды представляют движения в направлениях, перпендикулярных друг другу и оси молекулы, и, следовательно, сами по себе это нормальные моды. Однако обе валентные моды являются продольными и накладываются одна на другую. Их природу труднее понять, и нередко она толкуется ошибочно. В настоящем приложении обсуждается простой способ представления этих мод.

В хорошо известной книге Глесстона, Лейдлера и Эйринга «Теория абсолютных скоростей реакций» [1] широко используется представление динамики линейных трехатомных систем в косоугольных координатах. Лежащие в основе его принципы изложены в книге очень простым и прямым путем. Читатель, не знакомый с этой удобной схемой, может найти ее в упомянутой книге; особенно полезно это может оказаться для тех, кто пользуется графическими представлениями. Последние, к сожалению, все реже используются в наши дни. В настоящем приложении модели в косоугольных координатах обсуждаются в терминах современных методов матричной диагонализации, и надо надеяться, такое рассмотрение поможет до какой-то степени уяснить общий характер нормальных мод.

Поскольку представление о реальном пространстве ограничивается тремя измерениями, функцию типа потенциальной энергии можно выразить только как функцию двух независимых переменных в трехмерной модели. Этого максимального числа измерений совершенно достаточно, чтобы изобразить потенциальную энергию линейной трехатомной молекулы как функцию двух расстояний между соседними атомами. Действительно, при определенных условиях построение поверхности потенциальной энергии можно использовать для того, чтобы показать продольные движения молекулы с помощью динамики частиц некоторой массы, скользящих без трения по поверхности потенциальной энергии под влиянием силы тяжести. Ось потенциальной энергии должна быть вертикальна, а ось молекулы горизонтальна. Разница в высоте должна быть невелика по сравнению с горизонтальными расстояниями, и тогда можно считать, что кинетическая энергия частицы распределяется только по двум степеням свободы соот-

ветственно движению в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Вопрос заключается в том, как это двумерное движение, дающее вклад двух членов типа $mv^2/2$ в кинетическую энергию, можно привести в соответствие с продольными внутренними движениями трехатомной молекулы. Для двумерного движения отдельной частицы характерно, что масса инерции m одинакова для обеих степеней свободы. Следовательно, прежде всего нужно выразить кинетическую энергию трехатомной системы в форме диагональной матрицы постоянных.

Диагонализация кинетической энергии

Ось x внешней системы декартовых координат помещают на прямой, проходящей через три атома с массами m_1 , m_2 и m_3 , и считают, что их координаты соответствуют x_1 , x_2 и x_3 . Обозначим расстояние между атомами 1 и 2 через r_1 , а расстояние между атомами 2 и 3 — через r_2 , считая, что атом 2 расположен между атомами 1 и 3. Тогда две внутренние координаты будут определяться как

$$r_1 = x_2 - x_1; \quad r_2 = x_3 - x_2$$

В матричной форме это можно представить как

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{x} = \mathbf{B}\mathbf{x}$$

где \mathbf{r} и \mathbf{x} — матрицы из одного столбца, а \mathbf{B} — матрица, которая преобразует декартовы координаты во внутренние. Для этой очень простой системы одинаковое преобразование применимо как к самим координатам x и r , так и к смещениям ($x - x_0$, $r - r_0$) и скоростям (\dot{x} , \dot{r}). В соответствии с (3.7) и (3.4) получаем

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}' = \mathbf{B} \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3} \end{pmatrix} \mathbf{B}' =$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} & -\frac{1}{m_2} \\ -\frac{1}{m_2} & \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \end{pmatrix}$$

Поскольку $\mathbf{G} = \mathbf{T}^{-1}$, кинетическую энергию T трехатомной системы мож-

но получить с помощью внутренних координат:

$$2T = \dot{\mathbf{r}}' \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{M} [m_1(m_2 + m_3)\dot{r}_1^2 + 2m_1m_3\dot{r}_1\dot{r}_2 + m_3(m_1 + m_2)\dot{r}_2^2]$$

где $M = m_1 + m_2 + m_3$. Это выражение для кинетической энергии содержит перекрестное произведение $\dot{r}_1\dot{r}_2$. Поэтому представление потенциальной энергии как функции двух прямоугольных координат r_1 и r_2 не привело бы к удобной общей модели, поскольку кинетическую энергию нельзя выразить в r_1 и r_2 посредством двух независимых квадратичных членов. С другой стороны, матрица \mathbf{A}

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{\frac{m_1m_3}{m_2M}} \\ 0 & (m_2 + m_3)\sqrt{\frac{m_1}{m_2m_3M}} \end{pmatrix}$$

способна диагонализировать \mathbf{G}^{-1} с помощью конгруэнтного преобразования

$$\mathbf{A}' \mathbf{G}^{-1} \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} & 0 \\ 0 & \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m & 0 \\ 0 & m \end{pmatrix}$$

Отсюда кинетическую энергию можно записать как

$$2T = \dot{\mathbf{r}}' \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{s}}' \mathbf{A}' \mathbf{G}^{-1} \mathbf{A} \dot{\mathbf{s}} = m\dot{s}_1^2 + m\dot{s}_2^2$$

посредством двух прямоугольных координат s_1 и s_2 и обобщенной массы

$$m = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} \quad (\text{A.1})$$

Прямоугольные координаты связаны с внутренними координатами преобразованием

$$\mathbf{s} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{r} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{m_3}{m_2 + m_3} \\ 0 & \frac{1}{m_2 + m_3} \sqrt{\frac{m_2m_3M}{m_1}} \end{pmatrix} \mathbf{r} = \begin{pmatrix} 1 & f \cos \varphi \\ 0 & f \sin \varphi \end{pmatrix} \mathbf{r}$$

где сравнение между двумя последними членами определяет f и φ . Это можно также записать в виде

$$s_1 = r_1 + fr_2 \cos \varphi$$

$$s_2 = fr_2 \sin \varphi$$

Построение поверхности потенциальной энергии, на которой двумерное движение частицы с массой m будет иметь вид продольных движений трехатомной молекулы, проводится в соответствии с рис. А.1. Две линейные координаты r_1 и r_2 образуют между собой угол φ , и масштаб r_2 увеличивают с помощью коэффициента f . Две прямоугольные координаты s_1 и s_2 имеют то же начало, что и r_1 и r_2 , и направления s_1 и r_1 совпадают. Потенциальную энергию откладывают по оси, перпендикулярной плоскости пространственных координат.

Угол φ между косоугольными координатами r определяют по приведенному выше выражению так, что справедливо соотношение

$$\operatorname{tg} \varphi = \left(\frac{m_2 M}{m_1 m_3} \right)^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

и, таким образом, угол был бы меньше 90° , за исключением тех случаев, когда m_2 намного больше, чем m_1 и m_3 . Коэффициент f для увеличения масштаба определяется просто как

$$f = \left[\frac{m_3(m_1 + m_2)}{m_1(m_2 + m_3)} \right]^{1/2} \quad (\text{A.3})$$

Этот коэффициент становится равным единице, когда два концевых атома имеют одинаковые массы или когда m_2 пренебрежимо мало по сравнению с m_1 и m_3 . Очевидно, что для двух изотопных систем угол φ , коэффициент f , а также масса частицы m будут отличаться.

Диагонализация потенциальной энергии

Если структура молекулы несколько отличается от равновесного расположения атомов, увеличение потенциальной энергии можно приблизительно

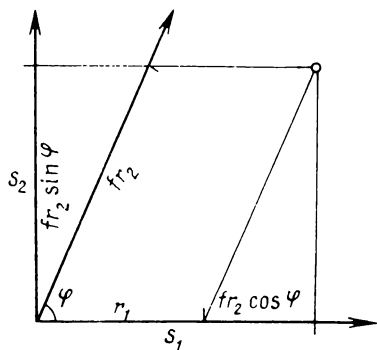


Рис. А.1. Построение поверхности потенциальной энергии в косоугольных координатах.

но представить функцией второй степени от смещения внутренних координат. Такое приближение является обычной предпосылкой при рассмотрении функции в нормальных координатах. Смещение внутренней координаты r от равновесного значения r_0 обозначим через $\rho = r - r_0$. Тогда увеличение потенциальной энергии, $V - V_0$, для трехатомной молекулы можно записать в виде

$$2(V - V_0) = \rho' \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} \end{pmatrix} \rho = \rho' F \rho$$

где F — силовые постоянные.

Когда r и r преобразуют в s и s с помощью матрицы A^{-1} , ρ преобразуется в σ

$$A^{-1} \rho = A^{-1}(r - r_0) = A^{-1}r - A^{-1}r_0 = s - s_0 = \sigma$$

и выражение для увеличения потенциальной энергии принимает вид

$$2(V - V_0) = \sigma' A' F A \sigma = \sigma' F' \sigma$$

При переходе к s -системе координат F -матрица начальной потенциальной энергии подвергается такому же конгруэнтному преобразованию, что и G^{-1} -матрица кинетической энергии. При переходе к косоугольным координатам пропорции построения поверхности потенциальной энергии, имевшиеся в прямоугольных координатах r_1 и r_2 , меняются, хотя высота по оси, соответствующей энергии, остается прежней. Общий характер поверхности сохраняется, и центр седловины остается на той же высоте.

Если $V - V_0$ выразить через элементы F^σ новой матрицы F^σ , получим

$$2(V - V_0) = F_{11}^\sigma \sigma_1^2 + 2F_{12}^\sigma \sigma_1 \sigma_2 + F_{22}^\sigma \sigma_2^2$$

Если $F_{12}^2 > F_{11}F_{22}$, то справедливо также и неравенство $(F_{12}^\sigma)^2 > F_{11}^\sigma F_{22}^\sigma$, и это уравнение представляет гиперболический параболоид в координатах σ_1 , σ_2 , V . Сечения этой поверхности при постоянном V являются гиперболами, за исключением случая, когда $V = V_0$. В этом случае сечение проходит через центр седловины и имеет форму двух пересекающихся прямых. Обычно набор сечений, взятых через одинаковые интервалы V , проецируют на общую плоскость, как на топографическую карту, вместе с осями r_1 и r_2 (см., например, рис. 2.2 и 2.5, на которых, однако, показана область в намного большей, чем вторая, степени в непосредственной близости от центра седловины).

Представление с помощью подобной карты имеет то преимущество, что характер нормальных мод становится очевидным уже при простом просмотре, который, таким образом, заменяет также формальную диагонализацию матрицы F^σ . Вопрос сводится к тому, чтобы определить местонахождение главных осей конуса. Чаше всего такой картины совершенно

достаточно для качественного рассмотрения отношения между нормальными и внутренними координатами r_1 и r_2 (см. разд. 2.2.2).

Математически оставшаяся процедура заключается в диагонализации \mathbf{F}^σ посредством ортогонального преобразования, которое соответствует повороту прямоугольной системы координат до совпадения ее осей с главными осями гиперболы. Если обозначить новые координаты через τ_1 и τ_2 , окончательное выражение для $V - V_0$ будет

$$2(V - V_0) = \boldsymbol{\tau}' \mathbf{R}' \mathbf{F}' \mathbf{R} \boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}' \mathbf{F}'' \boldsymbol{\tau} = F''_{11} \tau_1^2 + F''_{22} \tau_2^2$$

Здесь \mathbf{R} есть ортогональная матрица, которая диагонализует \mathbf{F}^σ ; очевидно, что $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{R}^{-1} \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{R}' \boldsymbol{\sigma}$. Матрица кинетической энергии уже ранее была преобразована в форму диагональной матрицы постоянных, она остается в том же виде и при ортогональном преобразовании. Очевидно, что τ_1 и τ_2 — нормальные координаты трехатомной молекулы, а нормальные моды — движения молекулы, соответствующие движениям, параллельным осям $\boldsymbol{\tau}$ в нашей модели. Движение в направлении τ_1 , например, зависит от силовой постоянной

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \tau_1^2} = F''_{11}$$

которая независима от координаты τ_2 , и наоборот. Одна из двух силовых постоянных F''_{11} и F''_{22} будет отрицательна для переходного состояния в центре седловины. Это соответствует мнимой частоте, и нормальной координатой будет координата реакции. Скользящая частица в нашей модели будет выполнять неперiodическое движение и удаляться от переходного состояния в любом направлении, соответствующем распаду переходного состояния в одном из направлений, которое может иметь реакция. Отношение между нормальными координатами и внутренними координатами r_1 и r_2 можно наглядно представить с помощью карты, а точная зависимость между ними имеет выражение:

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{A}^{-1} \boldsymbol{\rho} = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{A}^{-1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

Если \mathbf{F} -матрица силовых постоянных, связанная с внутренними координатами, известна, можно изобразить карту ближайшего окружения переходного состояния, пользуясь принципами построения рис. А.1. (Под «ближайшим окружением» подразумевается область, внутри которой имеет смысл понятие силовой постоянной.) Определение местоположения главных осей не представляет трудности. Движение, параллельное одной из этих осей, соответствует нормальной моде. Это движение так же, как и любое другое движение, можно интерпретировать в терминах внутренних координат молекулы, если соответствующий вектор спроектировать на оси r с помощью линий, параллельных последним. Этот простой прием проясняет ситуацию, по крайней мере качественно. Если форма кривой потенци-

альной энергии известна для более широкой области, по карте можно представить также, как будет двигаться частица на большем расстоянии по трехмерной модели поверхности потенциальной энергии. Таким образом, эту схему можно использовать для предсказания поведения трехатомной системы. Следует, однако, иметь в виду, что разложение общего движения на независимые нормальные моды возможно только в областях, близких к минимуму или к центру седловины на поверхности, где потенциальную энергию можно описать функцией второй степени от координат.

Наконец, полезно иметь в виду, что приведенное выше рассмотрение эквивалентно диагонализации произведения матриц \mathbf{GF} , точно так же как в (3.6). То, что было нами проделано, можно обобщить как отдельные конгруэнтные преобразования матриц \mathbf{G}^{-1} и \mathbf{F} с помощью произведения матриц \mathbf{AR} (где \mathbf{R} — ортогональная матрица):

$$\mathbf{R}'\mathbf{A}'\mathbf{G}^{-1}\mathbf{AR} = \mathbf{R}' \begin{pmatrix} m & 0 \\ 0 & m \end{pmatrix} \mathbf{R} = m \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}'\mathbf{A}'\mathbf{FAR} = \begin{pmatrix} F_{11}^* & 0 \\ 0 & F_{22}^* \end{pmatrix}$$

Теперь второе уравнение умножают на обратную величину первого:

$$(\mathbf{AR})^{-1}\mathbf{G}(\mathbf{R}'\mathbf{A}')^{-1}\mathbf{R}'\mathbf{A}'\mathbf{FAR} = m^{-1} \begin{pmatrix} F_{11}^* & 0 \\ 0 & F_{22}^* \end{pmatrix}$$

или

$$(\mathbf{AR})^{-1}\mathbf{GFAR} = \begin{pmatrix} \frac{F_{11}^*}{m} & 0 \\ 0 & \frac{F_{22}^*}{m} \end{pmatrix}$$

Последнее уравнение можно сравнить с (3.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Издательство литературы, 1948.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ЧАСТОТ РАСПАДА ДЛЯ ТРЕХЦЕНТРОВОГО ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

В выражение (2.20) входит отношение $\nu_{L(1)}^*/\nu_{L(2)}^*$ между частотами распада двух изотопных переходных состояний. Для двухцентровых реакций его можно приблизительно найти с помощью корня квадратного из обратного

отношения приведенных масс участвующих в реакции пар атомов или фрагментов. Для трехцентровых реакций ситуация менее ясна, и для надежного приближения необходимы данные о силовом поле. Однако для предварительной оценки может оказаться полезным приближенное выражение с одним параметром, зависящее только от «степени симметрии» переходного состояния. Одно такое выражение было дано Бигеляйзенем и Вольфсбергом [1], другое можно вывести из строгого рассмотрения линейной трехцентральной реакции (приложение А).

Как правило, для изотопных трехатомных систем нужны различные значения массы скользящей частицы m [уравнение (А.1)], угла между осями координат φ [уравнение (А.2)] и увеличивающего масштаб коэффициента f [уравнение (А.3)]. Это означает, что расстояние между двумя точками на координатной плоскости, каждая из которых определяется двумя координатами (r_1, r_2) , в общем случае будет отличаться для каждого вида частиц в изотопных системах точно так же, как и масса рассматриваемой частицы. Из построения рис. А.1 следует, что направление линейного расстояния определяет и влияние этого построения на длину расстояния. Длина и направление такого вектора расстояния задаются его компонентами вдоль осей r_1 и r_2 .

Пусть Δl — длина такого вектора на рис. А.1, а Δs_1 и Δs_2 — длины его компонент вдоль прямоугольных осей s_1 и s_2 . Согласно матрице преобразования \mathbf{A}^{-1} ,

$$\Delta s_1 = \Delta r_1 + \Delta r_2 \times f \cos \varphi$$

$$\Delta s_2 = \Delta r_2 \times f \sin \varphi$$

Отсюда

$$(\Delta l)^2 = (\Delta s_1)^2 + (\Delta s_2)^2 = (\Delta r_1)^2 + \Delta r_1 \Delta r_2 \times 2f \cos \varphi + (\Delta r_2)^2 f^2$$

Угол φ и коэффициент f определяются выражениями (А.2) и (А.3), тогда

$$(\Delta l)^2 = (\Delta r_1)^2 + \Delta r_1 \Delta r_2 \frac{2m_3}{m_2 + m_3} + (\Delta r_2)^2 \frac{m_3(m_1 + m_2)}{m_1(m_2 + m_3)}$$

Предполагается, что Δl есть толщина на некотором энергетическом уровне барьера потенциальной энергии с параболическим профилем. (Нужно подчеркнуть, что приведенные выше величины Δ не следует понимать как описание смещений частицы. Они служат только для оценки измерений барьера.) Когда форма поверхности нарушается при переводе в косоугольные координаты, высота потенциальной энергии остается прежней, но расстояния, параллельные плоскости r_1, r_2 , как, например, Δl , меняются. Таким образом, кривизна параболического барьера меняется пропорционально $(\Delta l)^{-2}$. Мнимая частота определяется этой кривизной и массой скользящей частицы m [уравнение (А.1)]. Для двух изотопных систем (при написании отличаются наличием и отсутствием штриха) получаем

$$\left(\frac{v_{L'}^{\dagger}}{v_{L'}^{\ddagger}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta l'}{\Delta l}\right)^2 \frac{m'}{m} =$$

$$= \frac{M}{M'} \times \frac{(\Delta r_1')^2 m'_1 (m'_2 + m'_3) + \Delta r_1' \Delta r_2' \times 2 m'_1 m'_3 + (\Delta r_2')^2 m'_3 (m'_1 + m'_2)}{(\Delta r_1)^2 m_1 (m_2 + m_3) + \Delta r_1 \Delta r_2 \times 2 m_1 m_3 + (\Delta r_2)^2 m_3 (m_1 + m_2)}$$

(Здесь M и M' — суммы трех атомных масс.)

Как правило, координата реакции будет отличаться для изотопных систем. Это справедливо для любой нормальной координаты и зависит от того, что при переводе в косоугольные координаты форма поверхности потенциальной энергии будет искажаться по-разному для изотопных систем. Однако при определенных условиях симметрии разницы наблюдаться не будет; для упрощения приведенного выше выражения введем приближение, согласно которому толщина барьера вдоль координаты реакции на некотором уровне потенциальной энергии определяется одинаковым вектором расстояния, а следовательно, и одинаковыми Δr_1 и Δr_2 независимо от различия изотопных масс. Тогда можно записать $\Delta r_1' = \Delta r_1$ и $\Delta r_2' = \Delta r_2$ и ввести параметр $p = \Delta r_2'/\Delta r_1' = \Delta r_2/\Delta r_1$. При этом

$$\frac{v_{L'}^{\dagger}}{v_{L'}^{\ddagger}} = \left[\frac{M}{M'} \times \frac{m'_1 (m'_2 + m'_3) + 2 p m'_1 m'_3 + p^2 m'_3 (m'_1 + m'_2)}{m_1 (m_2 + m_3) + 2 p m_1 m_3 + p^2 m_3 (m_1 + m_2)} \right]^{1/2} \quad (\text{Б.1})$$

Чтобы вывести (Б.1), мы рассмотрели систему координат, в которой кинетическая энергия диагонализирована. Тот же результат можно получить при рассмотрении недиагонализированного выражения для кинетической энергии T , основанного на скоростях \dot{r}_1 и \dot{r}_2 . Полное выражение для $2T = \dot{\mathbf{r}}' \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}}$ было дано в приложении А. Отношение приведенных масс двух изотопных систем выражается как $\mu'/\mu = T'/T$, когда две системы движутся с одинаковыми скоростями, т.е. при $\dot{r}_1' = \dot{r}_1$ и $\dot{r}_2' = \dot{r}_2$. Теперь введем параметр p : $\dot{r}_2'/\dot{r}_1' = \dot{r}_2/\dot{r}_1 = p$. Наконец, $v_{L'}^{\dagger}/v_{L'}^{\ddagger} = (\mu'/\mu)^{1/2}$. (Подобное составление уравнения для скоростей двух изотопных частиц вводит то же приближение, что и указанное выше, поскольку оно основано на допущении общей координаты реакции.)

Представляют интерес некоторые особые случаи. Так, $p = -1$ или $\Delta r_1 = -\Delta r_2$ описывает координату реакции в симметричном случае, для которого

$$\frac{v_L^{\dagger}}{v_L^{\ddagger}} = \left[\frac{M}{M'} \times \frac{m'_2 (m'_1 + m'_3)}{m_3 (m_1 + m_3)} \right]^{1/2} = \left[\frac{\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1 + m_3}}{\frac{1}{m'_2} + \frac{1}{m'_1 + m'_3}} \right]^{1/2}$$

т.е. движение есть относительное движение между центральным атомом, с

одной стороны, и двумя конечными атомами — с другой. Такому случаю соответствует рис. 2.2.

Другой особый случай, когда $p = 0$, дает

$$\frac{\nu_L^\ddagger}{\nu_L^{\ddagger'}} = \left[\frac{M}{M'} \times \frac{m'_1(m'_2 + m'_3)}{m_1(m_2 + m_3)} \right]^{1/2} = \left[\frac{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2 + m_3}}{\frac{1}{m'_1} + \frac{1}{m'_2 + m'_3}} \right]^{1/2}$$

Это соответствует относительному движению между конечным атомом 1, с одной стороны, и молекулой, состоящей из атомов 2 и 3, с другой стороны (см. рис. 2.5).

(Анализ в условиях приближения, приведенный выше, можно использовать также и для реальных частот, поскольку величины Δ могут быть также мерой ширины параболической потенциальной ямы.)

В том случае, когда внутренне тесно связанные фрагменты движутся как одно целое, возможна замена атомных масс массами фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bigeleisen J., Wolfsberg M., J. Chem. Phys., **21**, 1972 (1953); **22**, 1264 (1954).

В. АНАЛИЗ ОШИБОК ПРИ РАСЧЕТАХ ПО УРАВНЕНИЯМ (4.8) И (4.12)

В этом приложении исследуется влияние погрешностей в измерении относительного изотопного состава непрореагировавшего субстрата или продукта, а также в определении степени реакции одного из изотопных субстратов на вычисленное отношение удельных скоростей реакций двух изотопных субстратов. Предполагается, что только один атом субстрата изотопен и реакционноспособен и этот атом оказывается в одном виде молекул продукта. Для этих условий отношение удельных скоростей k_1/k_2 рассчитывают с помощью уравнений

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln(1 - F_1)}{\ln[(1 - F_1)R/R_0]} \quad (4.8)$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln(1 - F_1)}{\ln[1 - (F_1 R_p/R_0)]} \quad (4.12)$$

В таком варианте этих уравнений для упрощения используют натуральные логарифмы; F_1 — относительная степень реакции соединения 1 (обычно это

легкое соединение), R/R_0 и R_p/R_0 — соотношения изотопных отношений непрореагировавшего субстрата и исходного субстрата или продукта и исходного субстрата соответственно.

При работе с двумя стабильными изотопами все три величины R часто бывают доступны по отдельности путем прямого масс-спектрометрического измерения. В случае радиоактивных изотопов R/R_0 и R_p/R_0 получают как отношения между молярными радиоактивностями. В дальнейшем будем предполагать, что для отношений R/R_0 и R_p/R_0 относительная ошибка составляет $\pm 0,3\%$, когда изотопный эффект тяжелого атома равен 4% (т.е. $k_1/k_2 = 1,04$), и $\pm 0,5\%$, когда отношение скоростей реакций протий/тритий k_H/k_T равно 20.

Как объяснялось в гл. 4, F_1 получают с помощью химического анализа и иногда с помощью изотопного анализа. Последний может внести некоторое взаимодействие между возможными ошибками в отношениях R и F_1 , но ради простоты мы пренебрежем этим взаимодействием, которое имеет место только в присутствии макроколичеств обеих изотопных частиц, и будем рассматривать ошибки в исходных данных как независимые друг от друга. Допустим также, что абсолютная погрешность в F_1 составляет $\pm 0,2$.

Для выяснения влияния упомянутых выше погрешностей на вычисленное отношение k_1/k_2 используем частные производные. В соответствии с (4.8)

$$\frac{\partial(k_1/k_2)}{\partial(R/R_0)} = -\frac{1}{R/R_0} \times \frac{\ln(1-F_1)}{\ln^2[(1-F_1)R/R_0]} \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial(k_1/k_2)}{\partial F_1} = -\frac{1}{1-F_1} \times \frac{\ln(R/R_0)}{\ln^2[(1-F_1)R/R_0]} \quad (\text{B.2})$$

и согласно (4.12)

$$\frac{\partial(k_1/k_2)}{\partial(R_p/R_0)} = \frac{F_1}{1-(F_1 R_p/R_0)} \times \frac{\ln(1-F_1)}{\ln^2[1-(F_1 R_p/R_0)]} \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial(k_1/k_2)}{\partial F_1} = \frac{\frac{R_p/R_0}{1-(F_1 R_p/R_0)} \ln(1-F_1) - \frac{1}{1-F_1} \ln[1-(F_1 R_p/R_0)]}{\ln^2[1-(F_1 R_p/R_0)]} \quad (\text{B.4})$$

Относительное отклонение $\Delta(k_1/k_2)/(k_1/k_2)$ в величине k_1/k_2 , вызванное относительным отклонением $\Delta(R/R_0)/(R/R_0)$ в величине R/R_0 при использовании (4.8), рассчитывается теперь по формуле

$$\varepsilon_R = \frac{\Delta(k_1/k_2)}{k_1/k_2} = \frac{1}{k_1/k_2} \times \frac{\partial(k_1/k_2)}{\partial(R/R_0)} \times \frac{\Delta(R/R_0)}{R/R_0} (R/R_0)$$

с помощью (В.1); R/R_0 получают по уравнению (4.7) при заданной величине k_1/k_2 . Относительное отклонение в k_1/k_2 , вызванное абсолютным отклонением ΔF_1 в F_1 при использовании (4.8), рассчитывают по формуле

$$\varepsilon_F = \frac{\Delta(k_1/k_2)}{k_1/k_2} = \frac{1}{k_1/k_2} \times \frac{\partial(k_1/k_2)}{\partial F_1} \Delta F_1$$

с помощью (В.2); R/R_0 получают, как описано выше. Относительные отклонения ε'_R и ε'_F в k_1/k_2 , вызванные отклонениями в R_p/R_0 и F_1 при использовании (4.12), получают аналогичным образом с помощью (В.3) и (В.4). R_p/R_0 получают по уравнению (4.11) при заданном значении k_1/k_2 . Все результаты представлены в табл. В.1 — В.4 и прокомментированы в разд. 4.2.1 при обсуждении уравнений (4.8) и (4.12).

Таблица В.1

Изотопный эффект тяжелого атома, $k_1/k_2 = 1,04$; R/R_0 измеренное; $\Delta(R/R_0)/(R/R_0) = 0,003$; $\Delta F_1 = 0,02$

F_1	$\partial(k_1/k_2)/\partial(R/R_0)$	$ \varepsilon_R \times 10^2$	$\partial(k_1/k_2)/\partial F_1$	$ \varepsilon_F \times 10^2$
0,05	21,05	6,1	-0,85	1,6
0,25	3,72	1,1	-0,19	0,4
0,50	1,52	0,5	-0,12	0,2
0,75	0,74	0,2	-0,12	0,2
0,95	0,32	0,1	-0,28	0,5

Таблица В.2

Изотопный эффект тяжелого атома, $k_1/k_2 = 1,04$; R_p/R_0 измеренное; $\Delta(R_p/R_0)/(R_p/R_0) = 0,003$; $\Delta F_1 = 0,02$

F_1	$\partial(k_1/k_2)/\partial(R_p/R_0)$	$ \varepsilon'_R \times 10^2$	$\partial(k_1/k_2)/\partial F_1$	$ \varepsilon'_F \times 10^2$
0,05	-1,11	0,3	0,021	0,04
0,25	-1,24	0,3	0,028	0,05
0,50	-1,52	0,4	0,044	0,08
0,75	-2,22	0,6	0,096	0,18
0,95	-6,11	1,8	0,549	1,1

Таблица В.3

Изотопный эффект протий/третий, $k_H/k_T = 20$; R/R_0 измеренное;
 $\Delta(R/R_0)/(R/R_0) = 0,005$; $\Delta F_H = 0,02$

F_H	$\partial(k_H/k_T)/\partial(R/R_0)$	$ \varepsilon_R \times 10^2$	$\partial(k_H/k_T)/\partial F_H$	$ \varepsilon_F \times 10^2$
0,05	7427	195	-7798	780
0,25	1058	35	-1761	176
0,50	299	14	-1096	110
0,75	77	7	-1096	110
0,95	8	3	-2537	254

Таблица В.4

Изотопный эффект протий/третий, $k_H/k_T = 20$; R_p/R_0 измеренное;
 $\Delta(R_p/R_0)/(R_p/R_0) = 0,005$; $\Delta F_H = 0,02$

F_H	$\partial(k_H/k_T)/\partial(R_p/R_0)$	$ \varepsilon'_R \times 10^2$	$\partial(k_H/k_T)/\partial F_H$	$ \varepsilon'_F \times 10^2$
0,05	-391	0,5	9,9	1,0
0,25	-353	0,5	12,1	1,2
0,50	-299	0,5	17,0	1,7
0,75	-232	0,5	30,1	3,0
0,95	-147	0,5	110,8	11

Предметный указатель

- Абсолютных скоростей реакций теория
1, 12, 13, 15, 19, 202, 213
- Азосоединения
термическое разложение 195, 287
- Азота изотопные эффекты
в реакциях *E*2 84
вычисленные 273
определение 273
при разложении азосоединений 287
- Активационного равновесия константа
16, 19
эффективная 214
- Активационное равновесие 15, 25, 48, 213
- Активированный комплекс *см.* Переходное состояние
- Алкилгалогениды
реакции *E*2 153, 154
сольволиз 255
- Алкилсульфонаты
изотопные эффекты при сольволизе
вторичные 180, 183, 187 — 189, 191, 193
— — — углерода в перегруппировках 256
— — — — реакциях замещения 253
- Алкилтозилаты, реакции *E*2 159
- Алкилхлориды
изотопные эффекты при сольволизе
вторичные 181, 183, 184, 187, 188
— — — углерода 256
— — — хлора 270
- Аллиловые производные, сольволиз 190
- Альдегиды, изотопные эффекты углерода в реакциях присоединения 259
- Аминоксиды, реакции отщепления 164
- Аммония соли
изотопные эффекты азота в реакциях *E*2 275, 277
- реакции *E*2 143, 144, 155, 161
- Амплитуда колебаний 197
- Анализ ошибок при определении соотношений констант скоростей 326
- Ангармоничности эффект 207
- Ангармоничность 197, 206
- Анхимерное содействие
и изотопный эффект β -дейтерия 187
— — — углерода 256
- Арилфосфатов гидролиз, изотопные эффекты кислорода 282
- 1-Арилэтилбромиды, изотопные эффекты углерода при сольволизе 254
- Арильной группы участие
и изотопные эффекты вторичные 192
— — — углерода 256
- Ароматические кислоты, декарбоксилирование 239
- Ароматического водорода обмен 121
- Ароматическое замещение 116, 171 *см. также* Бромирование, Диазосочетание, Меркурирование, Нитрование, Сульфирование
нуклеофильное, изотопный эффект кислорода 281
- Аррениусовская энергия активации *см.* Энергия активации
- Аррениусовские параметры
для конкурентных реакций 294
туннелирование 24, 45, 83, 90, 152, 156
- Аррениусовский график и туннелирование 24, 45, 83
- (1-Ацетокси-1-метилэтил)индены, изомеризация и реакции отщепления 302
- Аутопротолиз воды 219
- Барьера кривизна и туннельный эффект
21, 60, 158

- Барьера параметры и туннельный эффект 21, 156
- Безопасность при работе с радиоактивными изотопами 131
- Белла* уравнение для поправки на туннелирование 22, 90, 155
- Бензизоксазолы, реакции отщепления 146
- Бензиларилсульфонаты, изотопные эффекты углерода 254
- Бензилнитраты, изотопные эффекты азота в реакциях отщепления 279
- Бензилхлорид, изотопные эффекты углерода 248
- Бензилхлориды замещенные изотопные эффекты углерода 252
- — хлора 268
- Бензоаты, изотопные эффекты кислорода при метанолизе 282
- — углерода при гидролизе 261
- Бимолекулярное отщепление, изотопные эффекты 83 *см. также* Реакции E2
- Бора* изотопные эффекты 130, 284
- Борна* — *Оппенгеймера* принцип 15
- Бренстеда* уравнение катализа 48, 226 и гидролиз виниловых эфиров 147
- Брома изотопный эффект 284 в реакциях E2 84
- Бромирование ароматических соединений 172
- трет*-Бутилхлорид, изотопные эффекты водорода при сольволизе вторичные 183
- — углерода при сольволизе 254
- — хлора 268
- Бэджера* правила 75, 76
- Валентные углы выбор 71 деформации 65
- Вековое уравнение, колебательное 66, 67
- Вигнера* поправка 23, 60 *см. также* Поправка на туннелирование
- Виниловых эфиров гидролиз и изотопные эффекты водорода 147
- Винильные производные, сольволиз 189
- Внутренний барьер свободной энергии 49
- Внутренний возврат и изотопные эффекты дейтерий/тритий 167, 168
- Внутренняя координата 64, 318
- Внутримолекулярная конкуренция 101, 110, 118, 127
- Внутримолекулярный изотопный эффект, при декарбоксилировании малоновой кислоты 233
- Внутримолекулярный перенос 52
- Водорода изотопные эффекты 31, 32, 147 *см. также* Дейтерия изотопные эффекты, Трития изотопные эффекты
- величина pK 139, 143
- в реакциях E2 84
- вторичные 178, 210
- интерпретация 165
- и туннелирование 44, 45, 83, 148
- необычно высокие 149, 301
- прямое измерение скорости реакции 125
- связь между различными полуклассическими эффектами 36
- слабые первичные 50
- Водорода обмен 212, 213
- Водорода перенос изотопный, в теории Маркуса 49
- как трехцентровая реакция 37, 77
- к свободным радикалам 145
- нелинейный 52, 79, 165, 166
- определяющий скорость реакции 223
- степень 79, 226
- Водородные связи и изотопные эффекты хлора 270
- Водородный ион в катализе кислотами 225
- фактор фракционирования 219
- Вторичные изотопные эффекты кислорода 282
- тяжелых элементов 275
- углерода 243, 264
- Вторичный изотопный эффект водорода 33, 178 *см. также* Водорода изотопные эффекты
- при разложении азосоединений 287
- Вторичный изотопный эффект, определение 178
- Вырождения фактор электронный 17, 26
- ядерно-спиновый 17, 19
- Гармонический осциллятор, функция распределения 198

- Гвинна* метод, расчет частот колебаний 70
- Геометрия переходного состояния в реакциях *E2* 86, 87
- Гибридизация и изотопные эффекты 178, 180
- Гибрид-иона перенос 162, 163
- Гидроксила ион, фактор фракционирования 219
- Гиперконъюгация и изотопный эффект β -дейтерия 182, 183 и ориентация C-связи 184
- Дважды меченные соединения 130, 275, 283
- Движение по координате реакции в трехцентровом переходном состоянии 38, 41, 322 для переноса протона 72, 164, 165 при присоединении по карбонильной группе 259, 260
- Дейтерия изотопные эффекты, область значений 137, 138
- α -Дейтерия изотопный эффект 180, 181 максимальный 180
- β -Дейтерия изотопный эффект 182 конформационная зависимость 184
- Дейтерия и трития изотопные эффекты, соотношение 36, 82, 151, 168, 169, 312, 313
- Декарбоксилирование ароматических кислот 240 катализируемое кислотами 240 малоновой кислоты 233 механизм, с β -кетокислотами 238 постадийное 239
- Деформационные моды и изотопные эффекты водорода 138, 147
- Диазабицикло(2.2.2)октан в качестве основания 303, 304
- Диазосочетание 173
- Диарилкарбинолы, ионизация в серной кислоте 180
- Диастереомерные переходные состояния 102
- Диастереотопные положения 101
- β -Дикетонь, отщепление протона 143
- Дикмана* конденсация, изотопные эффекты углерода 262
- Дильса* — *Альдера* реакция и вторичные изотопные эффекты 196
- Диметилсульфат, реакция с хлорид-ионом 270
- 1,1'-Динафтила инверсия 202
- Динитрофенилгидразона образование, изотопные эффекты углерода 260
- Диполярные апротонные растворители, влияние на изотопные эффекты водорода 142, 161
- Дифенилы, инверсия стерически затрудненных производных 201, 230
- Диффузии контроль 100
- N,N-Диэтил-*n*-бутиламин, отщепление протона 299
- Жидкой сцинтилляции метод 131, 132
- Замещение максимальные изотопные эффекты углерода 248, 252, 253 нуклеофильное в алифатическом ряду см. Реакции S_N1 ; Реакции S_N2 ; Сольволиз — — ароматическом ряду 281 пограничные механизмы 250 электрофильное в ароматическом ряду 171
- Изобутен, гидратация 227
- Изотопная чистота 125, 126
- Изотопная чувствительность мода распада 42, 55, 56, 166 колебательные моды 42, 52, 53, 166
- Изотопное отношение, масс-спектрометрическое определение 128, 129
- Изотопные эффекты в реакциях со сложными механизмами 291
- Изотопные эффекты V/K в ферментативных реакциях 310
- Изотопный обмен изменение свободной энергии 215, 216 изотопный эффект 120, 166, 167 константа равновесия 28, 123, 169, 212 равновесие 212
- Изотопный эффект дейтерия, удаленного от реакционного центра 188
- Изотопов разделение 211 слабое 216
- Ингибиторы ферментативных реакций 305 конкурентные 309

- Индолы, обмен водорода 146
Индуктивный изотопный эффект 188, 205, 206
Ионизационная камера 131
Ионная пара
 как основание 293
 — промежуточная 179, 245, 302
 контактная 179, 245
 разделенная растворителем 179, 245
- Карбониевые ионы
 механизм сольволиза 179, 244
 неклассические 194
Карбонильная группа, реакции присоединения 259, 281
Карбоновые кислоты, эффект замещения лейтерием 206
Катализ кислотами, изотопные эффекты растворителя 223
Катализ основаниями, изотопные эффекты растворителя 227
Квантовая поправка 18, 23, 53, 54, 57, 60
Квантовохимические расчеты изотопных эффектов 96
Кетоны, изотопные эффекты углерода в реакциях присоединения 259
 β -Кетозфирь сложные, перенос протона 141
Кинетическая энергия, диагонализация 318
Кинетической энергии матрица 67, 318
 обратная 68, 319
Кислорода изотопные эффекты 280
Кислотности функция 143
Кислоты, сила кислот в тяжелой воде 222
СН-Кислоты, отщепление протона 111, 170, 227, 295
Колдина — *Матео* программа для туннельного эффекта 155
Комплекс соударения 48
Конденсации реакции, изотопные эффекты углерода 262
Конкурентные реакции 99
Конкуренция
 меж- и внутримолекулярная 101, 102, 103, 110, 127
 со стабильными изотопами 127
 с радиоактивными изотопами 131
 в ферментативных реакциях, внутримолекулярная 313
 — — — межмолекулярная 310
Константа равновесия, эффективная 219
Констант скоростей отношение
 анализ ошибок 326
 для изотопных реакций 25
 оценка по экспериментальным данным 99
 полуклассическое см. Полуклассическое отношение скоростей
Конформационные изменения в ферментах 305
Конформация и изотопный эффект β -дейтерия 184, 186
Координата распада см. Координата реакции
Координата реакции 18, 19, 34, 52, 322
Координаты
 внеплоскостные деформационные 65
 внутренние 64, 65
 декартовы 65
 для реакций E2 84
 избыточные 66
 линейные деформационные 65
 масс-взвешенные 70
 торсионные 65
Косоугольные координаты, представление потенциальной энергии 39, 41, 317
Коэффициент активности 20, 31
Кремния изотопные эффекты 284
Кривизны параметр 74
- Лигат-ион
 в изотопных растворителях 218
 фактор фракционирования 219
Лионий-ион
 в изотопных растворителях 218
 фактор фракционирования 219, 222
- Максимальные величины изотопных эффектов водорода 137, 138, 148
Максимум
 изотопных эффектов водорода 44, 141
 — — — углерода при замещении 249, 254, 255
Малоновая кислота
 декарбоксилирование 116, 234

- меченная по карбоксильной группе 233
Маркуса теория 47, 140, 145
 Масс-спектрометр
 и отношение изотопных масс 127, 128
 ручное сканирование 129
 с двойным коллектором 128, 129
 управляемый ЭВМ 129
 Масс-спектрометрические измерения
 105, 127 — 130, 327
 Матрица F 67, 321
 недиагональные элементы 72, 73, 74, 89
 Матрица G 68, 318, 319
 Матрица GF 68, 323
 Матрица L 68
 Матрица M 68
 Матрица T 67, 318
 Матрица V 70
 Матрицы диагонализация 68; 69, 70, 318
 Межмолекулярная конкуренция 102, 110, 127
 Межмолекулярный изотопный эффект,
 при декарбоксилировании малоно-
 вой кислоты 233
 Меркурирование ароматических соедине-
 ний 173
 Метилат-ион
 отщепление протона 227
 фактор фракционирования 222
 Метилгалогениды
 модельные расчеты 247, 248
 реакции замещения с цианид-ионом
 251
 факторы фракционирования 91, 246
 Метилиодид, изотопные эффекты угле-
 рода в реакциях замещения 250
 Метилового эфира муравьиной кислоты
 гидролиз, изотопные эффекты кис-
 лорода 281
 3-Метил-1-фенилбутилфенилкетон, раце-
 мизация 228
 2-Метил-3-фенилпропионитрил, рацеми-
 зация 228
 Метильные производные, сольволиз 181
 4-Метоксиантраниловая кислота
 изотопные эффекты углерода при де-
 карбоксилировании 240
 механизм декарбоксилирования 241
 Механизм
 декарбоксилирования 238
 присоединения по карбонильной груп-
 пе 259
 сольволиза 179
 Механизм E1 сВ 293
 Механизм E2 293
 Механизм E2C 164
Михаэлиса — Ментен выражение 307
 Мнимая частота 18, 21, 39, 42, 45, 46,
 72, 250, 322, 324 *см. также* Частота
 распада; Частота по координате ре-
 акции
 Многостадийные процессы
 простые 291
 с разветвленными стадиями 300
 Множественное изотопное замещение
 285
 Мода распада 18, 19, 40, 42, 50, 52, 54,
 322
 изотопная чувствительность 42, 55, 56
 Модельные расчеты 64
 бимолекулярных реакций отщепления
 83
 декарбоксилирования 236
 изотопных эффектов кислорода 281,
 282
 нуклеофильного замещения 247, 248
 разложения азосоединений 288
 сольволиза *трет*-бутилхлоридов 95
 Молярная радиоактивность 105, 106,
 107, 327
 Момент инерции, главный 17
 Мономолекулярные реакции 13
 Ненасыщенные кислоты, декарбоксили-
 рование 96
 Неофиларилсульфонаты, изотопные эф-
 фекты углерода при сольволизе 256
 Несвязывающие взаимодействия 198,
 199, 202, 205,
 Нитроалканы, перенос протона 140, 141,
 149, 150, 152, 161
 Нитрование ароматических соединений
 172
 2-Нитропропан, ионизация 126, 149, 228
 4-Нитрофенилнитрометан, отщепление
 протона 149, 150, 299
 Норборнильные производные, сольво-
 лиз 192, 193
 Нормальная координата переходного со-
 стояния 38, 40, 322

- Нормальная мода колебаний 18, 38, 40, 52, 317, 321
вдоль координаты реакции 18, 19, 50, 53, 321
Нормальная частота колебаний 18
- Обратимость как «ловушка» 294
Ослабление изотопного эффекта
в реакциях с разветвленными стадиями 302, 304
за счет внутреннего возврата 167
при переносе водорода 165
Относительная степень превращения 104
син-Отщепление 163, 274
Ошибки в методах конкурентных реакций с использованием радиоактивных и стабильных изотопов 133
- Первичный изотопный эффект водорода 33 *см. также* Водорода изотопный эффект; Дейтерия изотопный эффект; Трития изотопный эффект
Переходного состояния симметрия, критерий Белла и ΔK 139 *см. также* Переходное состояние
Переходного состояния структура в реакциях E_2 277
Переходного состояния теория *см.* Абсолютных скоростей реакций теория
Переходное состояние 9, 13, 15, 37
лимитирующей стадии 10
несимметричное 40, 41, 42
предельной асимметрии 50
симметричное 38, 42
Перециклические реакции и вторичные изотопные эффекты 196
Пиридин и его производные, эффект замещения дейтерием 207
Побочные реакции, влияние на изотопные эффекты 279
Полная модель, декарбоксилирование малоновой кислоты 237
Полуклассический изотопный эффект *см. также* Полуклассическое отношение скоростей
при переносе водорода 39, 43, 50, 156, 157
температурная зависимость 28, 29
тяжелых атомов 53, 60
- Полуклассическое отношение скоростей 26 *см. также* Полуклассический изотопный эффект
высокотемпературный предел 29, 30
для изотопов водорода 32
— — тяжелых элементов 53
Поляризуемость изотопных углерод-водородных связей 207
Поправка на туннелирование
Белла 23, 79
Вигнера 23, 60
из температурной зависимости изотопного эффекта 155, 156
к изотопному эффекту углерода 257
к изотопным эффектам тяжелых атомов 58, 258
Поправка на тушение, метод отношения внешних стандартов каналов 132
Потенциальная энергия
диагонализация 69, 320, 321
представление в косоугольных координатах 39, 317
Потенциальной энергии барьер 21, 324
кривизна барьера 21, 24, 45, 60, 158
Потенциальной энергии матрица 67, 321
Потенциальной энергии поверхность
инвариантность 14, 15, 206
нормальные моды 317
представление в косоугольных координатах 39, 317
Потенциальной энергии профиль 30, 34
Правило среднего геометрического 217
Правило удаления на две связи 80, 85
Предравновесие быстрое, при катализе кислотами 229
Приведенная масса вдоль координаты реакции 22, 30, 54, 325 *см. также* Эффективная масса вдоль координаты реакции
Присоединение по карбонильной группе 259, 281, 282
Программа BEBOVIB-IV для расчета частот колебаний 70
Продуктоподобное переходное состояние 50
Проницаемость барьера потенциальной энергии 22
Протона отщепление от CH -кислот 140, 171, 227, 295
Протона перенос 9, 10, 302

- и изотопные эффекты углерода 256, 257
- между кислородом и азотом 145
- от β -дикетонов 141
- кетонов 143, 161
- нитроалканов 141, 149, 150, 152, 161, 292
- последовательный 292
- Протонный растворитель 211
- Радиоактивные изотопы, анализ 105, 131, 327
- Радиоактивный индикатор 106, 110
- Разветвление пути реакции 300
- Растворенного вещества —
растворителя взаимодействие 94, 211, 230
- Растворителя изотопные эффекты 210
в ферментативных реакциях 313
- Растворителя эффекты
и изотопные эффекты 93
- модель сплошной среды 93
- структурированной среды 94
- туннелирование 24, 25, 160
- Расчеты методом MINDO/2 96
- Расчеты методом MINDO/3 96
- Расщепление C—C-связи, двухатомная
модель 54, 59, 237
- Реагентоподобное переходное состояние
50
- Реагирующие связи в реакциях E2 87
- Реакции E2
влияние дейтерия на соотношение
продуктов 130
- изотопные эффекты углерода 257
- — уходящей группы 273
- модельные расчеты 84, 161
- проверка согласованности механизма
274
- стереохимия и изотопные эффекты
уходящих групп 274
- Реакции S_N1 179, 244, 245
- изотопные эффекты дейтерия 95, 182, 184, 189
- — углерода 95, 244, 254
- — хлора 95, 269
- факторы фракционирования 246
- Реакции S_N2 179, 244, 245
- изотопные эффекты вторичные 180
- — серы 272
- — углерода 247, 250, 251, 253
- — хлора 268
- факторы фракционирования 247
- Реакционная способность, влияние на
изотопный эффект водорода 140
- Свободная энергия
активации 47, 48, 216
- переноса 230
- реакции 47, 48, 145
- Свободнорадикальные процессы и вто-
ричные изотопные эффекты 194
- Свободные радикалы и перенос водоро-
да 146
- Связи длина
выбор 71, 77
- соотношение с порядком связи 71
- Связи порядок 71, 75, 76, 95
- Связи растяжение 64
- Связи расщепление
соотношение с порядком связи 75
- степень 75, 86, 87
- Седловины центр 18, 38, 321
- Семикарбазона образование, изотопный
эффект углерода 260
- Серы изотопные эффекты
в реакции Чугаева 285
- реакциях E2 84, 277
- для солей сульфокислот 271
- определение 271
- расчет 272
- Силовая постоянная 66, 321
- взаимодействие 66, 73, 74, 89
- деформационная, в реакциях E2 87
- единицы измерения 72
- изменение 75
- отрицательная 40, 322
- торсионная 76
- Силовое поле
валентное 64
- диагональное 67
- Скорости измерения прямое, по изотоп-
ным соединениям 125, 130
- Скрытые изотопные эффекты 175
- Собственные векторы, колебательное
вековое уравнение 68
- Собственные значения, колебательное
вековое уравнение 67

- Сольватации эффект, влияние изотопного растворителя на скорость реакции 230
- Сольватация 211, 212, 213
и изотопные эффекты хлора 95, 269
неспецифическая 216
- Сольволиза механизм 179, 244
- Сольволитические реакции
и вторичные изотопные эффекты 179
стерические изотопные эффекты 189, 205
- Соседних групп участие
и изотопные эффекты вторичные 191
— — — углерода 255, 256
- Стабильные изотопы, анализ 105, 127, 327
- Стандартная свободная энергия активации 47, 48, 216
реакции 47, 48
- Степень (глубина) реакции 104
- Степень превращения 104
- Степень свободы
вращательная 77
колебательная 77
поступательная 77
торсионная 77
- Стереохимия реакций отщепления 86, 87
и изотопные эффекты азота 274
- Стерический изотопный эффект 178, 189, 197
теория возмущений 198
- Стерическое затруднение и туннелирование 160
- Субстраты неприродные в ферментативных реакциях 312
- Сульфирование ароматических соединений 172
- Сульфокислот соли
в реакциях S_N2 273
изотопные эффекты серы в реакциях $E2$ 277
при сольволизе 272
реакции $E2$ 143
- Теллера — Редлиха правило произведения 27, 43, 55, 91, 166
- Температурная зависимость изотопного эффекта 29, 81
— — для конкурентных реакций 294
— — и уравнение Белла 155
- изотопных эффектов α -дейтерия 182
— — β -дейтерия
— — углерода 237
— — хлора 268
- Точность определения изотопных эффектов 125
вторичных 178
методом жидкой сцинтилляции 132
и температурная зависимость 159
- Трансмиссионный коэффициент 14, 20, 30
- Трехцентровая модель см. Трехцентровое переходное состояние
- Трехцентровое переходное состояние: изогнутое 52, 162
линейное 38, 52, 55, 77, 138, 166, 317, 324
- Третья изотопные эффекты 143, 149, 158, 159, 168, 172
область значений 138
- Трифенилметилхлорид, изотопный эффект углерода при ионизации 254
- Туннелирование см. также Поправка на туннелирование, Туннельный эффект
вклад в изотопный эффект 26, 40, 42 — 45, 58, 300, 305
влияние различных факторов 160
и изотопные эффекты дейтерий/третий 151
— температурная зависимость изотопного эффекта 44, 152
поправочный фактор 14, 20, 22
- Туннельный эффект 148
влияние на изотопные эффекты углерода 90, 257
в модельных расчетах 83
— реакциях $E2$ 90, 153, 154
- Тушение в методе жидкой сцинтилляции 132
- Тяжелая вода как растворитель 210
- Тяжелых атомов изотопные эффекты 53, 233, 266
- Тяжелых атомов участие в движении вдоль координаты реакции 24, 46, 51, 74, 91, 161, 166
- Углеводороды и промотируемый основаниями обмен водорода 170
- Углерода изотопные эффекты 233

- в реакции Чугаева 285
- реакциях *E* 2 84, 257
- при декарбоксилировании (вторичные 243
- нуклеофильном замещении 244
- при разложении азосоединений 287
- эффект $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ 60, 82, 134, 236
- Удельных скоростей отношение *см.*
- Констант скоростей отношение
- Уксусная кислота
 - в катализе кислотами 225
 - изотопный эффект при замещении дейтерием 206
 - сила кислоты в тяжелой воде 222
 - фактор фракционирования 221
- Усеченная модель 79, 95
- Усиление изотопного эффекта 300, 304
- Уходящей группы изотопные эффекты в реакциях *E* 2 273
- Фенилгидразона образование, изотопные эффекты углерода 260
- 2-Фенилпропионитрил, рацемизация 228
- 1-Фенилэтилбромид
 - изотопные эффекты углерода при сольволизе 255
 - реакции замещения 253
- 2-Фенилэтилдиметилсульфониевый ион, изотопные эффекты углерода в реакциях *E* 2 257
- 2-Фенилэтилтриметиламмониевый ион, изотопные эффекты углерода в реакциях *E* 2 257
- Фенониевый ион 256
- Ферментативные реакции 305
 - в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 315
 - интерпретация изотопных эффектов 311
 - кинетика 306
- Фермент-субстратный комплекс 305
- Ферменты
 - обмен водорода с растворителем 314
 - совершенные 305
 - химические модифицированные 312
 - эволюция 305
- Фотохимия и вторичные изотопные эффекты дейтерия 197
- Фракционирования теория 211
- Фракционирования фактор 91, 212
- водородного иона 219
- в ферментативных реакциях 315
- гидроксильного иона 219
- и изотопные эффекты вторичные 91, 92, 190
- — — углерода 93, 246
- метилат-иона 222
- определение 218
- при переносе водорода 223, 227, 228
- Функция *G* 56
- Функция распределения 16, 17, 26, 217
- Хинуклидин как основание 303
- Хиральность субстрата 102, 313
- Хлора изотопные эффекты 267
 - внутримолекулярные 275
 - в реакциях *E* 2 84, 275
 - вычисленные 87, 88, 271
 - определение 267
 - равновесные 270
- 2-Хлорэтанол, изотопные эффекты хлора 269
- Частота по координате реакции 72, 74, 78, 80, 91 *см. также* Мнимая частота, Частота распада
- Частота распада 16, 58, 213, 224 *см. также* Мнимая частота, Частота по координате реакции
- Частот распада отношение 28, 50, 54, 323
- Число симметрии 17, 26, 28
- Чугаева реакция 285
- Шахтинайдера* метод, расчет частот колебаний 68
- Экзоэнергетическая реакция 43, 44, 50
- 1,2- и 1,4-Элиминирование 302
- Энантиотопные положения 101, 102, 313
- Эндоэнергетическая реакция 43, 50
- Энергетический барьер *см.* Потенциальной энергии барьер
- Энергии нулевых колебаний множитель 27
- Энергии нулевых колебаний эффект 34, 54
- Энергия активации
 - в изотопных реакциях 29, 45

и туннелирование 25, 45, 153
Этанол-1-D, окисление 102, 313
Этилбензоат, изотопные эффекты углерода при гидролизе 261
N-Этилпиперидин в качестве основания 303

Эфиров сложных гидролиз
изотопные эффекты кислорода 281
— — углерода 261
Эффективная масса вдоль координаты реакции 158, 162

Содержание

Предисловие редактора перевода.....	5
Предисловие.....	7
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ.....	9
Глава 2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОТНОШЕНИЙ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПО ДАННЫМ О СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ.....	12
2.1. Теория абсолютных скоростей реакций применительно к изотопным реагентам.....	15
2.1.1. Абсолютная скорость реакции.....	15
2.1.2. Соотношение констант скоростей для изотопных реагентов.....	25
2.2. Изотопные эффекты водорода.....	31
2.2.1. Полуклассическое соотношение констант скоростей для реагентов, изотопных по водороду.....	32
2.2.2. Перенос водорода как трехцентровая реакция.....	37
2.2.3. Туннелирование.....	44
2.2.4. Теория Маркуса.....	47
2.2.5. Слабые первичные изотопные эффекты водорода.....	50
2.3. Изотопные эффекты тяжелых атомов.....	53
2.3.1. Полуклассическое соотношение констант скоростей.....	53
2.3.2. Туннелирование.....	58
2.3.3. Отношение между различными изотопными эффектами углерода.....	60
Литература.....	62
Глава 3. РАСЧЕТЫ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ.....	64
3.1. Подготовка к расчетам. Внутренние координаты.....	64
3.2. Колебательное вековое уравнение.....	66
3.2.1. Метод Шахтшнайдера.....	68
3.2.2. Метод Гвинна.....	70
3.3. Выбор параметров.....	71
3.3.1. Длины связей и валентные углы.....	71

3.3.2. Силовые постоянные.....	71
3.3.3. Частота колебаний вдоль координаты реакции.....	72
3.3.4. Изменение силовых постоянных в переходном состоянии.....	75
3.4. Трехцентровая модель переноса водорода.....	77
3.5. Полные модели в сравнении с усеченными моделями.....	79
3.5.1. Температурная зависимость.....	81
3.5.2. Соотношение между различными изотопными эффектами водорода и углерода.....	82
3.5.3. Туннельный эффект.....	83
3.6. Изотопные эффекты в бимолекулярных реакциях отщепления.....	83
3.7. Факторы фракционирования.....	91
3.8. Эффекты растворителя.....	93
3.9. Модели, основанные на квантовохимических расчетах.....	96
Литература	97
Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЙ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ.....	99
4.1. Внутримолекулярная конкуренция.....	101
4.2. Конкуренция между изотопными соединениями.....	102
4.2.1. Межмолекулярная конкуренция.....	102
4.2.2. Межмолекулярная и внутримолекулярная конкуренция.....	110
4.2.3. Приближение для небольших степеней превращения.....	118
4.3. Изотопные эффекты в реакциях изотопного обмена.....	120
4.4. Методы получения экспериментальных данных.....	125
4.4.1. Непосредственное измерение скорости.....	125
4.4.2. Методы конкурентных реакций с использованием стабильных изотопов.....	126
4.4.3. Методы конкурентных реакций с использованием радиоактивных изотопов.....	131
4.4.4. Источники ошибок в методах конкурентных реакций.....	133
Литература.....	135
Глава 5. ПЕРВИЧНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДА.....	137
5.1. Область обычных изотопных эффектов.....	137
5.1.1. Предсказания величины изотопных эффектов.....	137
5.1.2. Критерий Белла для симметрии переходного состояния.....	138
5.1.3. Обоснование критерия Белла. Максимальная величина изотопного эффекта.....	140
5.1.4. Роль деформационных мод.....	147
5.2. Туннельный эффект.....	148
5.2.1. Туннелирование и величина изотопного эффекта.....	148
5.2.2. Туннелирование и соотношение между изотопными эффектами дейтерия и трития.....	151

5.2.3. Туннелирование и температурная зависимость изотопного эффекта.....	152
5.2.4. Факторы, влияющие на туннелирование.....	160
5.3. Вклад движения тяжелых атомов в координату реакции.....	161
5.4. Нелинейный перенос водорода.....	162
5.5. Интерпретация наблюдаемых изотопных эффектов вод.....	165
5.6. Внутренний возврат.....	167
5.7. Электрофильное ароматическое замещение.....	171
Литература.....	175
Глава 6. ВТОРИЧНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДА.....	178
6.1. Сольволитические реакции.....	179
6.1.1. α -Дейтерий.....	180
6.1.2. β -Дейтерий.....	182
6.1.3. Дейтерий, удаленный от реакционного центра.....	188
6.1.4. Дейтерий в ненасыщенных системах.....	189
6.1.5. Участие соседних групп.....	191
6.2. Другие реакции.....	194
6.3. Стерические изотопные эффекты.....	197
6.3.1. Трактовка Бартелла с использованием теории возмущений.....	198
6.3.2. Проверка теории на примере инверсии стерически затрудненных диариллов.....	202
6.3.3. Некоторые дополнительные экспериментальные результаты.....	204
6.5. Индуктивные изотопные эффекты.....	205
Литература.....	208
Глава 7. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЯ.....	210
7.1. Теория фракционирования.....	211
7.1.1. Применение к скоростям реакций.....	213
7.1.2. Правило среднего геометрического.....	217
7.2. Лионий- и лиат-ионы в изотопных растворителях.....	217
7.2.1. Определение факторов фракционирования.....	218
7.2.2. Формулы и факторы фракционирования лионий- и лиат-ионов.....	219
7.2.3. Сила кислот.....	222
7.3. Кислотно-основной катализ.....	223
7.3.1. Перенос водорода на стадии, определяющей скорость реакции.....	223
7.3.2. Быстрое предравновесие.....	229
7.4. Чистые эффекты сольватации.....	230
Литература.....	232

Глава 8. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ УГЛЕРОДА.....	233
8.1. Декарбоксилирование малоновой кислоты.....	233
8.1.1. Экспериментальные результаты.....	234
8.1.2. Теоретические предсказания изотопных эффектов.....	236
8.1.3. Температурная зависимость.....	237
8.1.4. Механизм.....	238
8.2. Постадийное декарбоксилирование.....	239
8.2.1. Декарбоксилирование ароматических кислот.....	239
8.2.2. Вторичные изотопные эффекты.....	243
8.3. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.....	244
8.3.1. Механизмы реакций.....	244
8.3.2. Факторы фракционирования.....	246
8.3.3. Модельные расчеты.....	247
8.3.4. Результаты изучения реакций S_N1 и S_N2	250
8.3.5. Участие соседних групп.....	255
8.4. Перенос протона от углерода.....	256
8.5. Реакции присоединения по карбонильной группе.....	259
8.5.1. Альдегиды и кетоны.....	259
8.5.2. Сложные эфиры и другие производные кислот.....	261
Литература.....	264

Глава 9. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ЭЛЕМЕНТОВ ТЯЖЕЛЕЕ УГЛЕРОДА.....	266
9.1. Изотопные эффекты хлора, серы и азота в реакциях замещения и отщепления.....	266
9.1.1. Хлор.....	267
9.1.2. Сульфониевые соли.....	271
9.2. Изотопные эффекты уходящих групп в реакциях отщепления.....	273
9.2.1. Проверка согласованности механизма.....	274
9.2.2. Возможность вторичных изотопных эффектов.....	275
9.2.3. Структура переходного состояния.....	277
9.3. Изотопные эффекты кислорода.....	280
9.4. Изотопные эффекты других тяжелых элементов.....	284
9.5. Несколько разных изотопных эффектов в одной молекуле.....	284
Литература.....	289

Глава 10. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ СО СЛОЖНЫМИ МЕХАНИЗМАМИ.....	291
10.1. Простые многостадийные процессы.....	291
10.2. Конкурирующие реакции, приводящие к одинаковым продуктам.....	293
10.3. Обратимость как возможная «ловушка» при измерениях скоростей изотопных реакций.....	294

10.4. Реакции с разветвленными стадиями.....	300
10.5. Ферментативные реакции.....	305
10.5.1. Кинетика ферментативных реакций.....	306
10.5.2. Интерпретация изотопных эффектов.....	311
10.5.3. Изотопные эффекты растворителя.....	313
Литература.....	315
 ПРИЛОЖЕНИЯ	 317
А. Представление нормальных мод линейного трехцентрового переходного состояния в косоугольных координатах.....	317
Б. Определение отношения частот распада для трехцентрового переходного состояния.....	323
В. Анализ ошибок при расчетах по уравнениям (4.8) и (4.12).....	326
 Предметный указатель.....	 330

Л. Меландер, У. Сондерс

СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНЫХ МОЛЕКУЛ

Научный редактор И. С. Беленькая

Мл. научный редактор Н. Н. Устякова

Художник Н. И. Василевская

Художественный редактор М. Н. Кузьмина

Технические редакторы Л. П. Чуркина и Л. А. Тихомирова

Корректор К. Л. Водяницкая

ИБ 3037

Подписано к печати 10.11.82. Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага офсетная № 1. Гарнитура таймс.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,50. Усл. кр.-отт. 21,50. Уч.-изд. л. 22,85. Изд. № 3/1748.

Тираж 1700 экз. Зак. 919 Цена 3 р. 70 к.

Набрано на фотонаборном комплексе в издательстве «Мир»,
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Отпечатано в Тульской типографии Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Тула, проспект им. В. И. Ленина, 109.

