

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ШАТЕНШТЕЙН, Н. М. ДЫХНО, Е. А. ИЗРАИЛЕВИЧ,
и Л. Н. ВАСИЛЬЕВА и М. ФАЙВУШ

**О ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДА В АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 9 IV 1951)

В работе (1) был описан метод, позволяющий непосредственно оценивать подвижность атомов водорода в молекулах органических соединений. Метод состоит в измерении скорости реакций изотопного обмена водорода органических соединений в среде жидкого дейтероаммиака с добавлением амида калия, сильно ускоряющего эти реакции, или в его отсутствие.

Ниже излагаются дальнейшие результаты по применению этого метода, относящиеся к ароматическим углеводородам и к их замещенным. Эти результаты представлены в табл. 1.

n — число атомов водорода, обменявшихся на дейтерий, $n = \alpha N$, где N — число обменноспособных атомов водорода, α — коэффициент распределения — отношение концентрации дейтерия в веществе к концентрации дейтерия в растворителе в равновесной реакционной смеси; в наших опытах среднее значение $\alpha = 0,88$; k — константа скорости реакции изотопного обмена водорода, вычисленная по уравнению мономолекулярной реакции.

1. В жидком дейтероаммиаке в присутствии амида калия уже при комнатной температуре в течение короткого времени обменивается на дейтерий водород ароматических углеводородов. Скорость обмена и, следовательно, подвижность атомов водорода растет с увеличением числа колец от бензола к нафталину и от нафталина к фенантрону. Константа скорости обмена водорода в нафталине измерена с тремя независимо приготовленными растворами амида калия близкой концентрации.

2. Установлено, что обменноспособными являются все атомы водорода в следующих веществах: толуоле, *m*-ксилоле, мезитиле, метилнафталине, анизоле, метоксинафталине, диметиланилине, трифенилметане и флуорене.

Следовательно, в сильно щелочной среде подвижными являются как атомы водорода в ароматической С—Н-связи, так и атомы водорода в алифатической С—Н-связи, если к углероду последней присоединено ароматическое кольцо или если она принадлежит заместителю ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) в ароматическом кольце.

3. В исчерпывающе гидрированных ароматических соединениях обмен водорода очень затруднен, что видно из опытов с циклогексаном и декалином.

По опытам М. Файвуш в частично гидрированном нафталине обмен водорода наблюдается. Реакция обмена водорода на дейтерий в тетра-

Таблица 1

Вещество	Т-ра в° С	Продолжит. опыта	Концентр. амида калия N	n	k в сек ⁻¹	
C ₆ H ₆	25	30 м.	0,06	1,7	2,0 · 10 ⁻⁴	
	25	1 ч.	0,06	2,8	2,0 · 10 ⁻⁴	
	25	2 ч.	0,03	4,0	1,8 · 10 ⁻⁴	
	25	2 ч.	0,03	3,8	1,6 · 10 ⁻⁴	
	25	3 ч.	0,05	5,0		
	25	6 ч.	0,06	5,5		
	25	9 ч.	0,06	5,3		
	C ₁₀ H ₈	25	10 м.	0,021	1,88	5,1 · 10 ⁻⁴
25		10 м.	0,021	1,74	4,7 · 10 ⁻⁴	
25		30 м.	0,021	4,46	5,5 · 10 ⁻⁴	
25		30 м.	0,021	4,46	5,5 · 10 ⁻⁴	
25		40 м.	0,021	5,51	6,3 · 10 ⁻⁴	
25		40 м.	0,018	5,35	5,8 · 10 ⁻⁴	
25		1 ч.	0,018	5,62	4,4 · 10 ⁻⁴	
25		1 ч.	0,018	6,16	4,8 · 10 ⁻⁴	
25		24 ч.	0,024	7,08		
25		24 ч.	0,024	7,08		
25		10 м.	0,19	6,71		
25		10 м.	0,19	6,76		
C ₁₄ H ₁₀ *		25	11+20 м.	0,018	6,94	
		~20	50 ч.	0,021	8,60	
C ₆ H ₅ CH ₃		25	3 ч.	0,05	4,2	
	~20	147 ч.	0,05	7,2		
m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	120	120 ч.	0,14	7,2		
	25	3 ч.	0,05	6,3		
	~20	146 ч.	0,05	9,0		
	120	120 ч.	0,14	8,6		
C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120	120 ч.	0,14	8,9		
	~20	148 ч.	0,05	10,6		
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	~20	185 ч.	0,04	6,6		
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	120	142 ч.	0,55	0		
C ₆ H ₁₂	~20	168 ч.	0,035	0		
C ₁₀ H ₁₆	~20	168 ч.	0,035	0		
C ₁₀ H ₁₂	20	10 м.	0,025	1,07	6 · 10 ⁻⁴	
	20	20 м.	0,025	1,60	5 · 10 ⁻⁴	
	20	20 м.	0,025	1,70	6 · 10 ⁻⁴	
	20	20 м.	0,025	1,25	4 · 10 ⁻⁴	
	20	30 м.	0,025	1,78	4 · 10 ⁻⁴	
	20	30 м.	0,025	1,78	4 · 10 ⁻⁴	
	20	45 м.	0,025	2,85	6 · 10 ⁻⁴	
	20	933 ч.	0,05	8,9		
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	25	1 ч.	0,05	0,5		
	25	1 ч.	0,05	0,5		
	25	1 ч.	0,05	0,4		
	25	3 ч.	0,05	2,0		
	~20	498 ч.	0,05	9,4		
	~20	525 ч.	0,03	9,4		
	~20	666 ч.	0,03	9,3		

* Растворение продолжалось 11 мин. при 20°.

Таблица 1 (продолжение)

Вещество	Т-ра в °С	Продолжит. опыта	Концентр. амида калия N	n	k в сек ⁻¹
C ₆ H ₅ OCH ₃	25	1 ч.	0,05	4,0	
	25	1 ч.	0,05	4,0	
	25	2 ч.	0,03	4,9	
	~20	532 ч.	0,05	7,1	
	~20	906 ч.	0,05	7,1	
m-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	50	24 ч.	0	0,30	1,2 · 10 ⁻⁶
	50	24 ч.	0	0,28	1,1 · 10 ⁻⁶
n-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	50	24 ч.	0	0,08	3,7 · 10 ⁻⁷
C ₆ H ₅ · C ₆ H ₅	25	2 ч.	0,03	9,0	
	25	2 ч.	0,03	8,8	
	~20	980 ч.	0,05	8,9	
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	25	2 ч.	0,03	7,8	
	25	2 ч.	0,03	8,0	
	~20	283 ч.	0,03	12,5	
2-C ₁₀ H ₇ N(CH ₃) ₂	25	40 м.	0,02	0,90	
	25	40 м.	0,02	1,14	
	~20	47 ч.	0,02	6,63	
	~20	136 ч.	0,02	6,69	
	~20	624 ч.	0,02	6,95	
	120	82 ч.	0,02	8,09	
~20	960 ч.	0,03	8,08		
1-C ₁₀ H ₇ CH ₃	~20	96 ч.	0,02	8,93	
2-C ₁₀ H ₇ CH ₃	25	40 м.	0,02	3,58	
	25	40 м.	0,02	3,80	
	25	40 м.	0,02	3,86	
	~20	96 ч.	0,02	8,65	
2-C ₁₀ H ₇ OCH ₃	25	40 м.	0,02	5,10	
	~20	64 ч.	0,02	8,46	
	~20	72 ч.	0,02	8,54	
C ₅ H ₅ N	25	2 ч.	0,03	4,9	
(C ₆ H ₅) ₃ CH **	120	8 ч.	0,8	14,1	
	120	8 ч.	0,8	13,9	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH}_2 \text{ **}$	110	17 ч.	0,8	8,4	
2-C ₅ H ₁₀	120	110 ч.	0,53	10,0	
	50	3 ч.	0,06	7,2	
	~20	24 ч.	0,06	7,7	
2-C ₈ H ₁₆	120	120 ч.	0,53	15,6	

** Измерения выполнены А. Федуловой.

лине состоит из нескольких процессов. Через 1 час (20° С; C_{КНН} ≈ 0,03 N) n = 3,45; 3,56; 3,90; 3,74; 3,37; 3,63; 3,50 (среднее 3,6), т. е. в первую очередь обменоспособными являются четыре атома водорода. Опыты по окислению дейтерированного тетралина, выполненные Л. Петуховой, показали, что эти атомы принадлежат гидрированному кольцу. Дальнейший обмен водорода протекает гораздо медленнее. Реакция не доходит до конца даже через 900 часов.

4. Скорость обмена водорода в бензоле замедляется при введении электроположительной группы (диметиламино- или метильная группа) и ускоряется при введении электроотрицательной — нитрогруппы. В динитробензоле водород обменивается на дейтерий в отсутствие катализатора. Если принять, что в щелочной среде первым актом обменной реакции является присоединение к основанию протона из молекулы органического вещества, то именно таков должен быть эффект от вызванного заместителем изменения распределения электронной плотности у атомов водорода кольца.

Опыты, выполненные А. Бейлиной, показали, что атомы водорода метильной группы толуола обмениваются примерно в сто раз скорее атомов водорода кольца.

Для выяснения влияния других заместителей и гетероатомов на скорость обмена водорода в ароматическом кольце были поставлены опыты со следующими веществами: анизолом, 2-метоксинафталином, 2-диметилнафтиламином, бензонитрилом, 1-нафтонитрилом, 2-нафтонитрилом, пиридином и хинолином.

Опыты, выполненные в одинаковых условиях, дали воспроизводимые результаты. Однако из них пока нельзя сделать однозначных выводов, так как еще не дифференцирован обмен водорода в кольце и в заместителях и не исключено наличие побочных химических реакций, при которых возможно частичное разложение или связывание амида калия. Уменьшение же концентрации амида может очень сильно сказаться на скорости реакции изотопного обмена водорода.

Об исключительно высокой каталитической активности амида калия дает представление сопоставление следующих опытов. В $\sim 0,2 N$ растворе амида калия весь водород нафталина обменивается на дейтерий за 10 мин. при 25° , но водород в нафталине совершенно не обменивается, если последний растворить в чистом дейтероаммиаке и нагревать раствор при 120° в течение 100 час. *

5. В настоящее время мы перешли к исследованию подвижности водорода в алифатических соединениях с двойными связями. Наблюдался полный обмен водорода на дейтерий в пентене, гептене, октене, диаллиле и изопрене.

Приносим благодарность М. И. Рихтер, оказавшей существенную помощь при выполнении работы.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
26 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Шатенштейн, ДАН, 70, 1929 (1950).

* Незначительный обмен, отмеченный в работе (1), повидимому, вызван присутствием в аммиаке следов амида, применявшегося для осушки аммиака.