

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

О ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДА В НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 7 V 1952)

Ранее (1, 2) был предложен способ сравнения подвижности атомов водорода в углеводородах по скорости реакции изотопного обмена при действии жидкого дейтерированного аммиака или раствора амида калия в нем. Для более полной характеристики реакционной способности углеводородов в зависимости от их строения и от особенностей среды следует параллельно изучать обменные реакции также в кислом растворителе (3). В основном растворителе органическое вещество является донором, а в кислом — акцептором протона (дейтрона). Легкость, с которой перемещается протон (дейтрон), зависит от электронной плотности у соответствующего атома углерода, с которым связан водород. Поэтому измерение скорости обменных реакций в указанных условиях позволяет получить представление о распределении электронной плотности в молекулах в условиях реакции, о взаимном влиянии в них атомов и групп атомов.

В этой работе приводятся новые результаты о подвижности водорода в некоторых углеводородах.

1. Получены следующие значения коэффициента распределения дейтерия между углеводородом и аммиаком при 25°: бензол (0,92; 0,91; 0,88; 0,90), нафталин (0,89; 0,89; 0,92; 0,92; 0,92; 0,94; 0,94), пентен (0,85; 0,84; 0,89; 0,89), циклогексен (0,92), октен (0,95; 0,91). Средняя величина коэффициента распределения при 25° для ароматической C—H-связи $\alpha = 0,91 \pm 0,02$, для алифатической C—H-связи $\alpha = 0,90 \pm 0,03$.

2. Усовершенствование методики проведения кинетических опытов позволило определять константы скорости изотопного обмена водорода в бензоле с точностью ~ 20%. Последние вычислены по уравнению первого порядка и выражены в сек⁻¹. Концентрация дейтерия в растворителе составляла 3,8—5,0 мол.%. Отношение между числом молей аммиака и бензола варьировало в пределах от 50 до 80. Следующие результаты дают представление о воспроизводимости измерений:

KNH ₂ :	0,010 N	0,014 N	0,021 N	0,059 N	0,19 N
	4,37 · 10 ⁻⁵	5,59 · 10 ⁻⁵	8,53 · 10 ⁻⁵	1,86 · 10 ⁻⁴	4,15 · 10 ⁻⁴
	4,70 · 10 ⁻⁵	5,47 · 10 ⁻⁵	8,46 · 10 ⁻⁵	1,84 · 10 ⁻⁴	4,28 · 10 ⁻⁴
	4,26 · 10 ⁻⁵	—	8,72 · 10 ⁻⁵	1,82 · 10 ⁻⁴	—
	4,4 · 10 ⁻⁵	5,7 · 10 ⁻⁵	8,6 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻⁴	4,2 · 10 ⁻⁴

* Л. Н. Васильевой получены результаты, приведенные в пп. 1 и 5, И. М. Дыхно — в п. 4 (при участии С. Г. Бейлиной, Л. И. Петуховой и М. Файвуш) и частично в п. 5, Е. А. Израилевич (при участии М. И. Рихтер) — в пп. 1, 2, 3 и 6.

Средние из нескольких измерений значения констант скорости для других температур таковы:

KNH_2 :	0,010 <i>N</i>	0,021 <i>N</i>	0,43 <i>N</i>
0°	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
40°	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	—

Значения энергии активации, вычисленные из опытов, выполненных при концентрациях амида калия, равных 0,010 и 0,021 *N*, хорошо согласуются друг с другом:

0,010 <i>N</i> :	15640,	15750,	15950,	среди. 15800 кал
0,021 <i>N</i> :	15920,	15850,	15700,	среди. 15800 кал

Принимая, что энергия активации не зависит от концентрации амида калия, что, вероятно, правильно только применительно к разбавленным растворам катализатора (4), мы получили для разных концентраций амида калия такие значения показателя *A* в предэкспоненциальном факторе кинетического уравнения $k = 10^A e^{-\frac{15800}{1,986T}}$:

KNH_2 :	0,010 <i>N</i>	0,021 <i>N</i>	0,059 <i>N</i>	0,19 <i>N</i>	0,43 <i>N</i>
<i>A</i> :	7,25	7,53	7,85	8,22	8,62

В разбавленных растворах амида калия скорость обменной реакции примерно пропорциональна концентрации амида, но с ростом последней повышается медленнее, чем увеличивается концентрация амида; например, при повышении концентрации амида в 43 раза, константа скорости растет только в 23 раза. Это, по видимому, зависит от сильного межмолекулярного взаимодействия в жидком аммиаке и вызвано падением каталитической активности ионов амида при образовании ионных пар с ионами калия. Отметим, что данная работа является первой попыткой количественного изучения щелочного катализа в жидком аммиаке.

3. С несколько меньшей точностью измерена средняя скорость обмена водорода в нафталине, т. е. без учета положения водорода в кольце.

KNH_2 :	0,010 <i>N</i>	0,021 <i>N</i>
10,5°	$9,9 \cdot 10^{-5}$	—
25°	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$

При концентрации амида калия 0,010 *N* ориентировочное кинетическое уравнение $k = 10^{7,0} e^{-\frac{14200}{1,986T}}$

4. Измерена средняя скорость обмена водорода в ароматическом кольце и в метильной группе толуола, а также средняя скорость обмена водорода в ароматическом кольце и в α -метиленовых группах гидрированного кольца тетралина. Для раздельного измерения скорости обмена атомов водорода в кольце толуол окисляли до бензойной кислоты, а тетралин до фталевого ангидрида. Полученные результаты сопоставлены ниже со скоростью обмена водорода в бензоле и в нафталине при той же концентрации амида калия (0,05 *N*).

Вещество	Ароматические кольца	CH_3 - или CH_2 -группа
Бензол (25°)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—
Толуол (25°)	$\sim 4 \cdot 10^{-5}$	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$ (~ 50)
Нафталин (20°)	$8 \cdot 10^{-4}$	—
Тетралин (20°)	$\sim 1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$ (~100)

Средняя скорость обмена водорода в ароматическом кольце толуола и тетралина ниже скорости обмена водорода в бензоле и нафталине, соответственно, примерно в 4 и 100 раз. Это вызвано взаимным влиянием атомов в молекулах толуола и тетралина, проявляющемся в повышении электронной плотности у атомов углерода ароматического кольца

и ее снижении в С — Н-связях, углерод которых присоединен к ароматическому кольцу (эффект σ , π -сопряжения, см. (5)). По указанной причине присоединение протона из кольца к иону NH_2' , катализирующему обменную реакцию, затруднено, а присоединение протона из метильной или α -метиленовой группы облегчено, что приводит, соответственно, к замедлению и ускорению обменной реакции. При действии жидкого бромистого дейтерия, наоборот, облегчен обмен водорода в ароматическом кольце толуола и тетралина (3).

Опыты (выполненные Е. А. Израилевич) показывают, что при катализе амидом калия водород в метильных группах трет.-бутилбензола не обменивается благодаря присутствию четвертичного атома углерода, нарушающего сопряжение.

5. При катализе амидом калия в жидком дейтерированном аммиаке осуществим полный обмен водорода на дейтерий в этиленовых углеводородах с одной двойной связью — в пентене-1, пентене-2, гексене-1, циклогексене и октене-1*. При действии раствора амида калия в жидком аммиаке пентен-1, гексен-1 и октен-1 изомеризуются, о чем свидетельствует изменение констант веществ после опыта.

Вещество	До опыта		После опыта	
	т. кип.	n_D^{20}	т. кип.	n_D^{20}
Пентен-1	29,5°	1,3719	36,0°	1,3810
Гексен-1	63,5°	—	67,5°	—
Октен-1	121,5°	1,4095	123°	1,4145
Диаллил	59°	—	82°	—

Диаллил превращается в дипропенил, который в присутствии амида калия полимеризуется (анионная полимеризация, см. (6)).

В рассмотренных выше примерах (толуол, тетралин) эффект σ , π -сопряжения обусловлен π -электронами ароматического кольца. В этиленовых углеводородах в сопряжении участвуют π -электроны двойной связи. Взаимное влияние атомов в молекулах названных алкенов проявляется в том, что электронная плотность повышена у первого атома углерода, находящегося при двойной связи, и понижена у атома углерода в аллильном положении. Сближение молекулы углеводорода с ионом ND_2' , у атома азота которого имеются четыре несвязанных электрона, повышает поляризацию молекулы алкена. К иону ND_2' , обладающему большим сродством к протону, легче всего присоединяется водород, связанный с углеродом в аллильном положении, тогда как к атому углерода с повышенной электронной плотностью присоединяется дейтерий молекулы растворителя (ND_3), причем регенерируется ион ND_2' . При таком механизме реакции должна перемещаться двойная связь ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \rightarrow \text{CH}_2\text{D} - \text{CH} = \text{CH} -$).

Предположение о том, что обмен водорода в этиленовых углеводородах, в которых наблюдается эффект σ , π -сопряжения, осуществляется при миграции двойной связи, находит подтверждение в опытах, выполненных с 2,4,4-триметилпентеном-1 — углеводородом, содержащим четвертичный атом углерода, являющийся барьером для перемещения двойной связи (7). При нагревании 2,4,4-триметилпентена-1 с 0,5 N раствором амида калия в жидком дейтерированном аммиаке в течение 100 час. при 120° удалось обменять на дейтерий только 7 атомов водорода из 16, имеющихся в молекуле триметилпентена. Мы полагаем, что это те 7 атомов водорода, которые находятся в части молекулы, заключающей двойную связь и отделенной четвертичным атомом углерода. В параллельных опытах с цетеном при тех же условиях обменялось 27—31 атом водорода из 32, имеющихся в молекуле цетена.

* Препараты любезно предоставлены Б. А. Казанским, Р. Я. Левиной, С. Н. Каменской и И. В. Трофимовой.

Мы имели пока возможность измерить только среднюю скорость обмена неравноценных атомов водорода в алкенах *. Приводим соответствующие значения констант скорости, в большинстве случаев являющихся средней величиной из нескольких измерений (концентрация амида калия 0,05 N). Средняя скорость изотопного обмена уменьшается с увеличением числа атомов углерода, связанных с атомами водорода, участвующими в обмене. Отметим, что скорость обмена водорода в 2,4,4-триметилпентене-1, являющемся изомером октена-1, больше, чем в последнем, так как цепь атомов углерода, вдоль которой происходит обмен водорода, короче.

Вещество	K_{25°	K_{50°	Вещество	K_{25°	K_{50°
Пропилен	$1-6 \cdot 10^{-4}$	—	Гексен-1	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Бутилен*	$\sim 8,0 \cdot 10^{-5}$	—	Циклогексен	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
Пентен-1	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	Октен-1	—	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Пентен-2	$4,3 \cdot 10^{-5}$	—	2,4,4-триметилпентен	—	$3,2 \cdot 10^{-4}$

* Смесь изомеров нормального строения.

Однако в молекуле этилена, где отсутствует эффект σ , π -сопряжения, скорость обмена падает. Это обстоятельство также свидетельствует в пользу высказанного предположения относительно механизма обмена водорода в алкенах.

6. При очень жестких условиях опыта (концентрация амида калия $\sim 0,8 N$, температура 120° и продолжительность опыта 150—170 час.) удалось обнаружить обмен водорода в насыщенных углеводородах **: гептане (~ 2 атома), циклогексане и декалине ($\sim 0,7$ атома). Таким образом, применение жидкого дейтерированного аммиака и растворов амида калия в нем позволяет охватить почти всю шкалу подвижности водорода в углеводородах.

Поступило
8 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шатенштейн, ДАН, 70, 1029 (1950); ЖФХ, 25, 1206 (1951).
² А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, Л. Н. Васильева и М. Файвуш, ДАН, 79, 479 (1951). ³ А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский, ДАН, 85, № 1 (1952). ⁴ А. И. Шатенштейн и Г. С. Маркова, ЖФХ, 13, 1175 (1939). ⁵ А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, в. 132, 5 (1950).
⁶ M. G. Evans, W. Higginson and N. S. Wooding, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 68, 1069 (1949); J. Chem. Soc., 1952, 760, 774. ⁷ Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, 1949.

* Наблюдалось уменьшение константы скорости с течением времени. Например, для 2,4,4-триметилпентена-1 константа через 30 мин. равна $4,3 \cdot 10^{-4}$, а через 2 часа равна $2,5 \cdot 10^{-4}$. Неравноценность атомов водорода сильно выражена в молекуле пропилена. Через 15 мин. $k = 6 \cdot 10^{-4}$ (2,8); через 30 мин. $5 \cdot 10^{-4}$ (3,8); через 1 час $4 \cdot 10^{-4}$ (4,8); через 2 часа $2 \cdot 10^{-4}$ (5,0); через 5 час. $1 \cdot 10^{-4}$ (5,1); через 24 часа (5,2); через 640 час. (6,0). (в скобках указано число обменявшихся атомов).

** Чистые препараты любезно предоставлены нам Б. А. Казанским и А. Л. Либманом.