

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ШАТЕНШТЕЙН и Я. М. ВАРШАВСКИЙ

**О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

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

Изучение реакционной способности органических веществ в зависимости от их строения и от особенностей среды, в которой протекает реакция, и в связи с поставленной А. М. Бутлеровым и В. В. Марковниковым проблемой взаимного влияния атомов в молекуле представляет **существенный интерес** для теоретической органической химии. Одним из методов, который может быть применен для этой цели, является измерение скорости реакций изотопного обмена водорода, осуществляемых в основной и в кислой средах.

Реакции изотопного обмена водорода, протекающие в растворе, следует рассматривать как протолитические реакции и учитывать также исключительно большую роль, которую играют протолитические свойства растворителя при установлении кислотно-основного равновесия в растворе (1).

Предполагается, что в щелочной среде необходимым условием обменной реакции является присоединение протона органического вещества к молекуле растворителя или к иону основания. В кислом же растворителе, наоборот, условием обменной реакции является присоединение дейтрона растворителя к молекуле органического вещества, проявляющего функции основания. Следовательно, повышение электронной плотности у атома углерода, связанного с водородом, должно затруднять обмен последнего при проведении реакции в щелочном растворителе и благоприятствовать обмену при работе с кислым растворителем.

Таким образом, измерение кинетики реакций изотопного обмена водорода в основном растворителе открывает путь для количественной характеристики подвижности атомов водорода в молекулах разных органических веществ и неравноценных атомов водорода в одной и той же молекуле. Изучение же кинетики обменных реакций изотопов водорода в кислом растворителе позволяет подойти к количественной оценке способности атомов водорода к реакциям замещения электрофильного типа.

Параллельное исследование обменных реакций с одними и теми же веществами в растворителях, противоположных по своей протолитической функции, должно дать более полное представление о реакционной способности вещества в неразрывной связи с особенностями среды и обеспечить взаимный контроль выводов о распределении электронной плотности в молекуле вещества и об ее изменении под влиянием растворителя.

В очень многих органических реакциях, идущих в растворах,

решающее значение имеет способность водорода к нуклеофильному или к электрофильному замещению. В органической химии все большее внимание уделяется карбаниевым и карбониевым ионам, возникающим в процессе реакции и определяющим ее течение. Это также говорит в пользу изучения обменных реакций изотопов водорода, реакций простейших, своего рода модельных, в условиях, благоприятствующих образованию карбаниевых и карбониевых ионов, т. е. в сильно щелочных и сильно кислых растворах.

В прежних работах нашей лаборатории (2, 3) изучалась подвижность водорода в органических веществах с использованием в качестве растворителя жидкого дейтероаммиака и растворов амида калия в нем. Настоящей работой мы начинаем систематическое исследование обменных реакций с применением кислых растворителей.

В качестве растворителя мы остановились на жидком бромистом дейтерии. Его преимуществом по сравнению с дейтеросерной кислотой, опыты с которой описаны в литературе, является отсутствие побочных химических реакций со многими углеводородами, растворимыми в нем\*.

1. Многие ароматические углеводороды и их замещенные образуют окрашенные растворы в жидком бромистом водороде\*\*. С понижением температуры окраска большинства исследованных растворов изменяется, причем эти изменения обратимы.

Ниже приведены данные по окраске изученных растворов. Сначала указан цвет раствора при комнатной, затем при низкой температуре.

Нафталин (бесцветный — красный), антрацен (желтый — зеленый), фенантрен (желтый — желто-зеленый), пирен (оранжевый — коричневый), толуол (бесцветный — желтый), дифенил (бесцветный — желтый), дибензил (желтый — оранжевый), трифенилметан (оранжевый — желтый), флуорен (малиновый — красный), 2-метилнафталин (лиловый — красный), 2-метоксинафталин (желтый — красный).

В литературе (4, 5) имеются данные, указывающие на возможность образования в кислых средах положительно заряженных ионов углеводородов. Описанные растворы заслуживают более подробного физико-химического исследования с целью выяснения причины окраски растворов углеводородов.

2. Величины коэффициентов распределения дейтерия ( $\alpha$ ) между ароматической C—H-связью и связью H—Br, определенные экспериментально для температур 20, 50 и 75° и вычисленные теоретически одним из нас (Я. М. Варшавским) совместно с С. Э. Вайсбергом, приведены в табл. 1\*\*\*.

Таблица 1

Т-ра в °	$\alpha_{\text{эксп}}$	$\alpha_{\text{теор}}$
20	2,9	2,8
50	2,6	2,5
75	2,4	2,2

3. Скорость обмена водорода растет с увеличением числа колец в ароматических углеводородах, т. е. с увеличением числа  $\pi$ -электронов в молекуле. Так, за 1 час при 20° в бензоле водород почти не обмени-

\* В опытах, результаты которых изложены ниже, принимали участие С. Вейсберг, Г. Кац и Н. Панкратова.

\*\* Интенсивность окраски обычно растет с течением времени. Поэтому не исключено, что ее причиной являются побочные процессы.

\*\*\* Опыты выполнены с нафталином и бензолом (при катализе  $\text{AlBr}_3$ ). Ориентировочные опыты по изотопному обмену водорода с насыщенными углеводородами (циклогексан) в присутствии бромистого алюминия обнаружили полный обмен водорода в углеводороде и дали для алифатической C—H-связи  $\alpha_{\text{экс}}^{20} = 1,9$ , тогда как теоретический расчет для системы  $\text{CH}_4$ —HBr дал  $\alpha_{\text{теор}}^{20} = 2,6$ .

вается на дейтерий ( $n = 0,3$ ), тогда как для нафталина при тех же условиях  $n = 5,0; 4,7; 5,3; 5,0; 5,8$ ; среднее 5,2; для фенантрена  $n = 8,6; 8,6; 10,0$ ; среднее 9,1, а для антрацена  $n = 9,1; 10,2$ ; среднее 9,7 ( $n = N \frac{C}{C_0}$ , где  $N$  — число атомов водорода в молекуле органического вещества,  $C_0$  и  $C$  — концентрации дейтерия в растворителе и в воде от сожжения органического вещества после опыта).

4. Как и ожидалось, введение в ароматическое кольцо электроотрицательного заместителя (нитро- или циан-группа) тормозит обмен, тогда как электроположительный заместитель (метильная или метокси-группа) способствует обмену (см. табл. 2).

Таблица 2

Вещество	$n$ через 1 час при 20°	$n$ через 4 часа при 25°
Нафталин . . . . .	5	15
2-нитронафталин . . . . .	0,1	0,2
1-нафтонитрил . . . . .	0	—
2-метилнафталин . . . . .	—	22
2-метоксинафталин . . . . .	9	—

При проведении обменной реакции в жидком дейтероаммиаке наблюдалось (3) противоположное влияние заместителей, что согласуется с высказанным выше представлением о механизме обменной реакции.

5. Дальнейшее подтверждение этих взглядов мы находим в опытах по изотопному обмену водорода в толуоле и в тетралине.

Определялось содержание дейтерия в названных веществах после проведения обменной реакции в жидком бромистом дейтерии и проводился дополнительно изотопный анализ бензойной кислоты и фталевого ангидрида, приготовленных путем окисления марганцовокислым калием продейтерированных толуола и тетралина.

Результаты ориентировочных опытов с толуолом приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температура в° . . . . .	17—18	70
Часы . . . . .	90	48
$n$ , толуол . . . . .	4,6	6,4
$n$ , бензойная кислота . . . . .	4,9	5,9

В то время как при проведении обменной реакции в жидком дейтероаммиаке в первую очередь обменивается водород метильной группы (3), в среде жидкого бромистого дейтерия обменивается водород в ароматическом кольце толуола\*.

Результаты ориентировочных опытов с тетралином приведены в табл. 4.

Таблица 4

Температура в° . . . . .	70	70
Часы . . . . .	24	48
$n$ , тетралин . . . . .	8,7	9,6
$n$ , фталевый ангидрид . . . . .	—	8,3

При проведении обменной реакции в жидком дейтероаммиаке в первую очередь быстро обмениваются четыре атома водорода  $\alpha$ -метиленовых групп гидрированного кольца, и только со скоростью примерно в

\* А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова и Г. П. Миклухин (6) ранее показали, что при проведении обменной реакции между тяжелой водой и 2-нитро- или 2,4-динитро-толуолом в присутствии щелочи обмен локализован в метильной группе.

100 раз меньшей обмениваются атомы водорода ароматического кольца тетралина (3).

При выполнении опыта с бромистым дейтерием обнаружен обмен атомов водорода в ароматическом кольце тетралина.

Поступило  
16 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, 1949. <sup>2</sup> А. И. Шатенштейн, ДАН, **70**, 1029 (1950); ЖФХ, **25**, 1296 (1951). <sup>3</sup> А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, Л. Н. Васильева и М. Файвуш, ДАН, **79**, 479 (1951). <sup>4</sup> L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 1940, p. 294. <sup>5</sup> D. A. McCaulay and A. P. Lien, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2013 (1951). <sup>6</sup> А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова и Г. П. Миклухин, ЖФХ, **24**, 968 (1950).