

В. Н. СЕТКИНА, Д. Н. КИРСАНОВ, О. Д. СТЕРЛИНГОВ и А. Л. ЛИБЕРМАН
**О ВОДОРОДНОМ ОБМЕНЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ
ДЕЙСТВИИ НА НИХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 VI 1952)

Изучение обменоспособности насыщенных углеводородов представляет несомненный интерес прежде всего для познания реакционной способности этого важнейшего и наиболее простого класса органических соединений, в молекулах которых явления взаимного влияния атомов свободны от усложняющего действия непредельных связей и гетероатомов. Однако обменоспособность атомов водорода в насыщенных углеводородах с кислотами, в частности, в условиях контакта их с обогащенной дейтерием серной кислотой, до последнего времени не подвергалась систематическому изучению.

Отдельные описанные в литературе примеры приводят к противоречивым выводам об обменоспособности углеводородов (1). На этом основании мы считали полезным исследовать обменоспособность атомов водорода в насыщенных углеводородах различного строения при взаимодействии их с дейтеросерной кислотой.

Опыты по изучению обменоспособности углеводородов мы обычно проводили в следующих условиях: навеска обогащенной дейтерием серной кислоты (моногидрата), приготовленной из серного ангидрида и обогащенной дейтерием воды, смешивалась с углеводородом, тщательно очищенным перегонкой на колонке (эффективностью в 40—75 теоретических тарелок) и, как правило, пропусканием через слой силикагеля. Молярные соотношения углеводорода и серной кислоты составляли 1:1—1:3. Реакционная смесь обычно взбалтывалась при 22—25° на качалке, работавшей со скоростью 150—160 качаний в минуту. После окончания опыта углеводород отделялся, освобождался от следов серной кислоты и перегонялся.

Интересно отметить, что в опытах с обменоспособными углеводородами серная кислота приобретала вишнево-красную или красно-оранжевую окраску, которая при прибавлении воды в значительной мере исчезала. В некоторых опытах с обменоспособными углеводородами было замечено образование небольших количеств сернистого ангидрида.

В дальнейшем углеводород сжигался над раскаленной окисью меди в токе сухого воздуха. Плотность полученной воды, после ее соответствующей очистки, определялась поплавковым методом (2). Воспроизводимость результатов лежит в пределах 1,5—2% от значения избыточной плотности исследуемой воды. В наше исследование были включены насыщенные углеводороды алифатического и алициклического рядов, углеродные скелеты которых имели различное строение.

Константы использованных в наших опытах углеводородов приведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что все исследованные нами углеводороды, молекулы которых имели только первичные, вто-

Таблица 1

Углеводород	Т. кип. °/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
n-гептан	98,5/760	1,3876	0,6837
n-додекан	114—114,1/27,5	1,4221	0,7492
3-метилгексан	91,5/745	1,3787	0,6871
2,2-диметилгексан	105,8—106,0/745	1,3937	0,6953
2,2,4-триметилпентан	99,6—99,7/760	1,3913	0,6908
Метилциклогексан	100,1—100,2/747	1,4230	0,7693
Циклогексан	80,4—80,5/750	1,4263	0,7782
Метилциклопентан	71,8/760	1,4098	0,7485
Циклопентан	49/760	1,4065	0,7452
Транс-декалин, обр. № 1	72,0—72,5/18	1,4692	0,8690
То же, обр. № 2	186,8—187,0/748	1,4682	0,8695
Смесь 70% транс- и 30% цис-декалинов	59,6—62,0/10	1,4739	—

ричные и четвертичные атомы углерода, не проявляют обменоспособности (опыты №№ 1, 2, 4, 10, 11, 14). В противоположность этому, если в молекуле углеводородов присутствует хотя бы один третичный атом углерода, то такие углеводороды проявляют обменоспособность, причем в обменную реакцию вступают не только атомы водорода при третичном углероде, но все атомы водорода молекулы (опыты №№ 3, 6, 7, 8, 9, 13). Интересно, что водородный обмен протекает чрезвычайно легко — при комнатной температуре, и обменное равновесие устанавливается (например, опыт № 9) за короткий промежуток времени.

Единственным исключением из наблюдаемой закономерности среди исследованных углеводородов являлся декалин. Мы исследовали как смесь цис- и транс-декалинов, так и тщательно очищенный препарат транс-декалина и убедились, что оба изомера в наших условиях не проявляют обменоспособности, хотя и обладают двумя третичными атомами углерода в молекуле (опыты №№ 15, 16, 17, 18). Возможно, что в этом играют роль стерические факторы, связанные с положением этих атомов углерода в молекуле декалина.

На настоящей стадии нашей работы еще не представляется возможным с полной достоверностью сделать вывод о механизме реакций водородного обмена углеводородов с серной кислотой. Однако некоторые предварительные соображения могут быть высказаны.

Можно предполагать, что первой фазой реакции является окисление метиновой группы углеводорода серной кислотой. Это предположение находит себе поддержку в следующем:

1. С кислотами, не обладающими окислительными свойствами, например с уксусной кислотой, в отсутствие катализаторов, как показали специально поставленные нами опыты, не наблюдается обменных реакций с насыщенными углеводородами.

2. Метиновые группы углеводородов являются обычными местами атаки окислителей⁽³⁾.

3. В ряде опытов при взаимодействии серной кислоты с обменоспособными углеводородами мы наблюдали образование небольших количеств сернистого ангидрида, т. е. продукта восстановления серной кислоты.

Первым продуктом окисления углеводорода по метиновой группе может быть или свободный радикал с трехвалентным углеродом (I), или ион карбония (II)

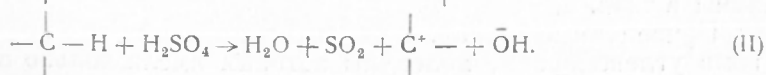
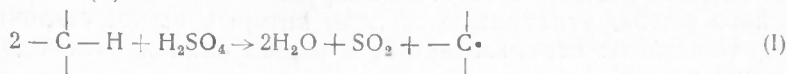
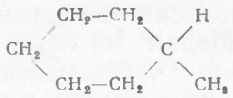
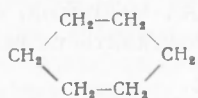
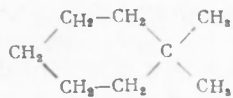
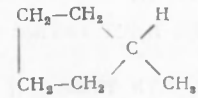
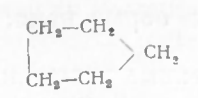
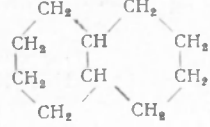


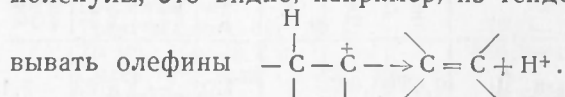
Таблица 2

№№ опытов	Соединения	Углеводород	Число молей углеводорода	Число молей серной кислоты	Продолжит. реакции в час.	Избыточн. плотн. воды сожжения			
						найд. в γ	выч. для случая обмена на одного водорода в γ	выч. для случая обмена на всех водородов в γ	найд. в % от выч. для случ. обмена всех водородов
1	$H_3C(CH_2)_4CH_3$	<i>n</i> -гептан	0,023	0,085	1	122	—	5722	2,1
2	$H_3C(CH_2)_{10}CH_3$	<i>n</i> -додекан	0,008	0,037	4	28	—	2346	1,2
3	$H_3C-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{ }{C}}H-(CH_2)_3-CH_3$	3-метилгексан	0,022	0,052	11	3392	799	3527	96
4	$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{ }{C}}-(CH_2)_3-CH_3$	2,2-диметилгексан	0,029	0,051	4	74	—	3198	2,3
5	$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{ }{C}}-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{ }{C}}H-CH_3$	2,2,4-триметилпентан	0,015	0,104	2,5	7590	—	7390	102,7
6		Метилциклогексан	0,029	0,058	10,5	20650	5525	21290	97
7	То же	То же	0,027	0,054	3	20915	5532	21418	98
8	" "	" "	0,022	0,053	26	24890	5748	25060	99
9	" "	" "	0,049	0,063	0,5	633	213	642	99
10		Циклогексан	0,033	0,050	3	272	—	19350	1,4
11		1,1-диметилциклогексан	0,016	0,051	4	89	—	5000	1,8
12		Метилциклопентан	0,027	0,041	4	2590	970	3117	83
13	То же	То же	0,018	0,048	10	4212	1071	4507	94
14		Циклопентан	0,022	0,042	3	92	—	4193	2,2
15		Декалинтранс	0,020	0,053	32	91	—	3772	2,4
16	То же	То же	0,028	0,086	4	80	—	4371	1,8
17	" "	" "	0,025	0,049	11,5	18	—	683	2,6
18*	" "	Смесь 70% транс- и 30% цис-декалина	0,045	0,043	31	141	—	55460	0,3

* Опыт № 18 проводился без перемешивания при 125—130°.

В. В. Воеводским с сотр. (4) недавно было показано, что алифатические свободные радикалы в газовой фазе обмениваются с молекулярным дейтерием. Можно предполагать, что водородный обмен в образующихся радикалах будет иметь место и в условиях наших опытов.

Вопрос об обменоспособности ионов карбония до настоящего времени экспериментально исследован не был. Однако естественно полагать, что создание положительно заряженного центра в молекуле вызовет увеличение протонной подвижности атомов водорода той же молекулы, это видно, например, из тенденции ионов карбония образо-

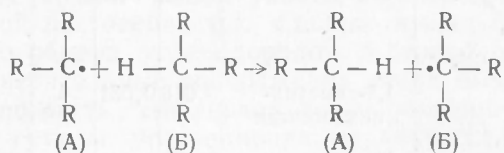


Однако, вне зависимости от того, каков в действительности первый продукт окисления углеводорода — радикал или ион, наши опыты позволяют сделать заключение, что в дальнейшем процесс развивается по цепному механизму. К этому выводу приводит то, что число обменивавшихся молекул значительно превышает число окислившихся молекул, или, другими словами, обменивавшими свой водород на дейтерий оказываются и не только непосредственно подвергавшиеся окислению молекулы.

Согласно сказанному выше, реакции водородного обмена углеводородов при действии на них серной кислоты проходят через следующие стадии:

1. Зарождение цепи. Эта стадия обусловлена образованием окисленных частиц (радикалов или ионов карбония). На основании вышеприведенных данных можно полагать, что эти частицы обменоспособны и за краткое время своего существования успевают в большей или меньшей степени обменять свои атомы водорода на дейтерий.

2. Развитие цепи. Передачу активного центра от одной окисленной частицы, атомы водорода которой уже обменялись (полностью или частично) на дейтерий (например, радикала А), к другой, еще не содержащей дейтерия, молекуле (Б) можно представить схемой:



Согласно сказанному, вместе с развитием цепи идет также и водородный обмен.

Аналогичный цепной процесс можно представить также и протекающим при участии иона карбония.

3. Заключительной стадией процесса является обрыв цепи, происходящий обычным образом.

Механизм реакций водородного обмена насыщенных углеводородов, вероятно, имеет существенные общие стороны с другими реакциями насыщенных углеводородов.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
1 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ch. Ingold, C. Raison, C. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 1643; R. Burwell jr., G. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 70, 3128 (1948); G. Gordon, R. Burwell, *ibid.*, 71, 2355 (1949). ² А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, 592 (1949). ³ Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков, Избр. тр. акад. Н. Д. Зелинского, 1, изд. АН СССР, М.—Л., 1941, стр. 317; К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949, стр. 150. ⁴ В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Г. Е. Мардалейшвили, ДАН, 81, 215 (1951).