

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Р. КАЛИНАЧЕНКО, Я. М. ВАРШАВСКИЙ и А. И. ШАТЕНШТЕЙН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА
С БРОМИСТЫМ ДЕЙТЕРИЕМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 4 V 1953)

В этой статье излагаются результаты около 400 опытов с растворами ароматических соединений в жидком бромистом водороде, обогащенном дейтерием (1—5%), выполненных в развитие работ по изучению обменных реакций изотопов водорода в основных и кислых средах (1,2).

Число обменявшихся атомов водорода n вычислялось по формуле

$$n = Nc_v [1 + c'_p(\alpha - 1)/100] : \alpha c'_p,$$

где

$$2c'_p = c_p^0 - \frac{100}{\alpha - 1} - \frac{100\alpha m_v N'_v}{(\alpha - 1)m_p N'_p} + \sqrt{\left(c_p^0 - \frac{100}{\alpha - 1} - \frac{100\alpha m_v N'_v}{(\alpha - 1)m_p N'_p}\right)^2 + \frac{400c_p^0}{\alpha - 1}}.$$

Индекс «в» относится к веществу, а «р» — к растворителю; N и N' — соответственно, общее число атомов H в молекуле и число обменоспособных атомов H в условиях опыта. Концентрацию D в исходном веществе считали равной нулю. Концентрацию D в веществе после опыта (c_v) определяли изотопным анализом воды от сжигания очищенного вещества. За концентрацию D в исходном растворителе принимали концентрацию D в водороде, из которого синтезом с бромом получали HBr, обогащенный D. Концентрацию D, соответствующую равновесию обменной реакции в условиях опыта (c'_p), вычисляли из уравнения материального баланса. Коэффициент распределения дейтерия α между веществом и растворителем был определен экспериментально в опытах с нафталином и найден равным $\alpha_{20^\circ} = 3,0$ (среднее из 2,95; 2,91; 3,12; 3,10; 3,00; 3,08; 3,03; 3,05;); $\alpha_0 = 3,4$. Для некоторых веществ (антрацен, полиметилбензолы) опыты показали отклонение в сторону увеличения α . Это требует дополнительной проверки.

Рассмотрим результаты, полученные для отдельных групп соединений.

1. Угеводороды с конденсированными кольцами. Водород в бензоле обменивается очень медленно. При комнатной температуре за время от 160 до 1550 час. обменялось от 0,2 до 1,4 атома H. $K = 4 \cdot 10^{-8}$ сек. (среднее из 6 значений от 3,6 до $5,5 \cdot 10^{-8}$)*.

* Все константы вычислены по уравнению для мономолекулярных реакций и выражены в сек⁻¹.

С увеличением числа колец скорость обмена растет. Так, за 30 мин. при 25° (для пирена при 0°) в нафталине обменивается 56% от всех атомов Н, в фенантрене 78%, антрацене и пирене 100%. Экспериментальные данные для нафталина (0 и 25°) представлены на рис. 1 (а—25°, б—0°). При вычислении константы скорости обмена с учетом общего числа обменивающихся атомов Н константа K падает с течением времени. Это вызвано различием скорости обмена α - и β -атомов Н. Считая, что в конце реакции обмениваются только β -атомы, вычисляли K_{β} , зная которую, рассчитали K_{α} . Кинетические кривые (рис. 1, а и б) нанесены на основании приведенных ниже значений констант; для α -атомов: $K_{25^{\circ}} = 3 \cdot 10^{-3}$, $K_{0^{\circ}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_{-40^{\circ}} = 7 \cdot 10^{-4}$, $K_{-50^{\circ}} = 3 \cdot 10^{-4}$; для β -атомов: $K_{35^{\circ}} = 9 \cdot 10^{-5}$, $K_{25^{\circ}} = 7 \cdot 10^{-5}$, $K_{0^{\circ}} = 4 \cdot 10^{-5}$. Итак, K_{α} в 40—50 раз больше K_{β} . Скорость обмена Н в нафталине мало зависит от температуры. За 30 мин. при 35, 0 и —40° n равно 4,6; 4,4 и 2,8. Ориентировочно энергия активации $E \approx 4—5$ ккал.

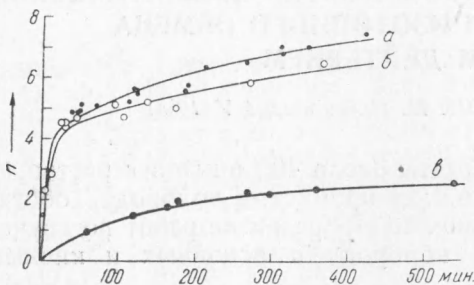


Рис. 1

фениле (III) 16%. Средние значения n таковы: за 1 час: I—1,2; II—2,7; III—3,3; за 6 час.: I—3,3, II—5,7, III—5,0; за 12 час.: I—4,3, II—6,5, III—6,1; за 24 часа: I—5,2, II—7,9, III—7,7. За время от 2 до 14 суток n оставалось постоянным и равным для дифенила 6 (5,9; 6,4; 6,0; 6,0), а для n -терфенила 10 (9,8; 10,0; 9,8) (в скобках — результаты параллельных опытов). Следовательно, обмен m -атомов Н очень затруднен. Ориентировочно для дифенила и n -терфенила $K_{пара} = 2 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-4}$, а $K_{орто} = 2 \cdot 10^{-5}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ *.

3. Гомологи бензола. В пределах точности опытов не замечено различия в скорости обмена атомов Н за время от 2 до 9 час. в молекулах моноалкилбензолов с разным числом атомов Н у α -атома углевода алкильной группы. Для толуола, этилбензола, изопропилбензола, трет-бутилбензола и n -бутилбензола при 25° найдены, соответственно следующие средние значения n : за 2 часа: 1,5; 1,5; 1,7; 1,5; 1,4; 5 час.: 2,2; 2,2; 2,0; 2,2; 2,2; 9 час.: 2,5; 2,5; 2,3; 2,5; 2,5; 1485 час.: 4,3; 4,5; 4,8; 4,8; 4,3. Приводим более подробные данные для толуола: 1 час.: 0,95 (0,90; 0,95; 0,96; 1,0); 2 часа: 1,5 (1,6; 1,6; 1,4; 1,5; 1,4; 1,3); 3 часа: 1,97 (1,98; 1,96); 4 часа 30 мин.: 2,24 (2,25; 2,23); 5 час.: 2,2 (2,1; 2,2); 6 час.: 2,3 (2,27; 2,34; 2,30; 2,29); 9 час.: 2,47 (2,51; 2,44); 280 час.: 3,7; 744 час.: 3,9; 1175 час.: 4,1 (4,0; 4,2); 1455 час.: 4,28 (4,27; 4,29).

На рис. 1 в показана кинетическая кривая, вычисленная из найденных значений $K_{пара} = 3 \cdot 10^{-4}$ и $K_{орто} = 5 \cdot 10^{-5}$. В опытах с толуолом при комнатной температуре продолжительностью от 750 до 1485 час. $K_{мета} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ (2,5; 2,0; 2,7; 3,3; 2,2; 2,3 $\cdot 10^{-7}$). Для остальных моноалкилбензолов получены близкие значения $K_{мета}$. Для

* Здесь, как и ниже, при расчете констант скорости сделано допущение, что в условиях опыта не обмениваются атомы водорода в мета-положении; в первую очередь обмениваются пара-, а затем орто-атомы водорода.

моноалкилбензолов отношение констант $K_{\text{пара}} : K_{\text{орто}} : K_{\text{мета}} = 6000 : 1000 : 5$. В свою очередь, $K_{\text{мета}}$ примерно в 5 раз больше $K_{\text{С}_6\text{H}_5}$. Следовательно, не только у пара- и орто-, но и у мета-атомов углерода ароматического кольца моноалкилбензолов электронная плотность повышена по сравнению с незамещенным бензолом.

В *m*-ксилоле, мезитиле, дуроле и пентаметилбензоле уже через 30 мин. обмен достигает предельной величины, соответствующей числу атомов Н в кольце (при $\alpha = 3,0$), и остается неизменным в опытах, продолжавшихся 230 и 1455 час. В гексаметилбензоле обмен не был отмечен через 1500 час. При действии жидкого DBr в отличие от жидкого $\text{ND}_3 + \text{KND}_2$ (4) водород в алкильных группах не обменивается на дейтерий.

4. Фенилированные алканы. Для дифенилметана (I) и трифенилметана (II) при 25° получены следующие значения *n*. За 1 час: I—0,39 (0,35; 0,44); II—0,08 (0,08; 0,08); 2 часа: I—0,63 (0,63; 0,63); 3 часа 12 мин.: I—1,16; II—0,25; 6 час.: I—1,57 (1,57; 1,57); II—0,50 (0,50; 0,50); в течение 280 и 1454 час. в дифенилметане обменялось 6,4 и 7,3 атома Н, а в трифенилметане 6,5 и 10,0 (при $\alpha = 3,0$). Считая, что в первые часы обмениваются только атомы Н в пара-положении, вычислили $K_{\text{II}} = 8 \cdot 10^{-6}$ и $K_{\text{I}} = 6 \cdot 10^{-5}$ (для толуола $K = 3 \cdot 10^{-4}$). Следовательно, относительная скорость обмена $K_{\text{С}_6\text{H}_5\text{СН}_3} : K_{(\text{С}_6\text{H}_5)_2\text{СН}_2} : K_{(\text{С}_6\text{H}_5)_3\text{СН}} : K_{\text{С}_6\text{H}_6} = 7500 : 1500 : 200 : 1$.

Химические данные и опыты по изотопному обмену водорода между фенилированными метанами и жидким ND_3 (3,4) показывают, что подвижность атомов Н в алифатических С—Н-связях повышается при увеличении числа фенильных групп. Кислотность трифенилметана в жидком аммиаке уже настолько сильно выражена, что он образует солеобразное соединение — трифенилметилкалий.

Взаимное влияние алифатической С—Н-связи и фенильного кольца проявляется как в снижении электронной плотности в алифатической С—Н-связи, обуславливающим повышенную подвижность Н в ней, так и в повышении электронной плотности в фенильной группе. Действительно, скорость обмена DBr с атомами Н в ароматических кольцах фенилированных метанов на 2—4 порядка выше, чем в бензоле. На основании опытов по обмену с DBr и ND_3 можно сделать вывод, что в алифатических С—Н-связях названных веществ электронная плотность снижена в тем большей степени, чем большее число фенильных групп приходится на одну С—Н-связь, и, наоборот, электронная плотность в фенильных группах тем более повышена, чем большее число алифатических С—Н-связей приходится на одну фенильную группу.

Сопоставим результаты опытов при 25° с дифенилметаном, 1,2-дифенилэтаном (III) и 1,4-дифенилбутаном (IV), препарат которого синтезирован Г. С. Колесниковым. За 1 час: III—0,64 (0,67; 0,65; 0,61); IV—1,7 (1,6; 1,7; 1,7); 6 час.: III—2,7 (2,7; 2,5; 2,8; 2,8); IV—4,0; 12 час.: III—3,8; IV—5,2; 24 часа: III—5,0; 330 час.: III—6,6; IV—6,9. Таким образом, скорость обмена растет в указанном ряду (измерение с содержащим нечетное число СН_2 -групп 1,3-дифенилпропаном пока не выполнялось). Различие скорости обмена Н в III и IV указывает, что взаимное влияние $\text{С}_6\text{H}_5$ - и СН_2 -групп распространяется не только на α - СН_2 -, но и на β - СН_2 -группу.

Скорость обмена Н во флуорене гораздо выше, чем в дифенилметане: 3 часа: 5,8; 6 час.: 6,4; 280 час.: 8,8 атома Н.

5. Производные нафталина. При 25° в течение 1 часа в нафталине успевает обменяться четыре α -атома Н. За это время в α -метилнафталине обмениваются почти все Н-атомы кольца (6,5 Н), тогда как в α - и β -нитронафталине и α -нафтонитриле в указанных

условиях обмен отсутствует. Таково влияние электроположительной и электроотрицательных групп, очень наглядно выявляющее зависимость скорости обмена Н в кольце от степени его электроотрицательности.

Взаимное влияние ароматического кольца и метиленовых групп (особенно в α -положении) настолько повышает электроотрицательность ароматического кольца тетралина по сравнению с нафталином, что полный обмен в ароматическом кольце тетралина завершается за 30 мин.

Проведенная работа позволяет утверждать, что неравноценность атомов Н в молекуле органического вещества, обусловленная неравномерным распределением в ней электронной плотности, проявляется в опытах с жидким DBr гораздо более резко, чем в опытах с $\text{ND}_3 + \text{KND}_2$. В ряде случаев сделана попытка оценить скорость обмена неравноценных атомов Н.

Избирательность и различие скорости обмена водорода можно использовать для приготовления соединений, частично дейтерированных в определенных местах молекулы.

Полученные данные, характеризующие реакционную способность некоторых ароматических соединений при действии на них реагентов электрофильного типа, подтверждают высказанное ранее (^{1,2}) представление о механизме обменных реакций изотопов водорода, протекающих в растворах.

Приносим благодарность И. П. Цукерванику, Г. С. Колесникову и Е. А. Израилевич за предоставление ряда препаратов.

Поступило
15 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 21, 914 (1952). ² А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157 (1952). ³ А. И. Шатенштейн, ЖФХ, 25, 1206 (1951). ⁴ А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно и др., ДАН, 79, 479 (1951).