

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. М. ВАРШАВСКИЙ и А. И. ШАТЕНШТЕИН

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В УГЛЕВОДОРОДАХ
В СРЕДЕ ЖИДКОГО ФТОРИСТОГО ДЕЙТЕРИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 XII 1953)

В связи с развиваемыми в нашей лаборатории взглядами на механизм реакций изотопного обмена водорода в растворах, являющихся протолитическими реакциями особого типа (1), возникла необходимость подтвердить, что их скорость зависит как от основности и кислотности среды, так и от величины ее диэлектрической постоянной. Первое положение было доказано серией работ по исследованию изотопного обмена водорода в углеводородах с дейтероаммиаком (2), раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке (3, 4) и с жидким бромистым дейтерием (5, 6). Для проверки второго положения была предпринята настоящая работа.

Жидкий фтористый дейтерий был выбран потому, что по сравнению с бромистым дейтерием он имеет гораздо более высокую диэлектрическую постоянную (диэлектрическая постоянная HF равна 175 при -78° и 84 при 0° , тогда как диэлектрическая постоянная HBr равна 6 при -80°). Поэтому сравнение скорости изотопного обмена водорода в одном и том же веществе с применением обоих растворителей может выявить влияние на нее диэлектрической постоянной среды.

Следует отметить, что высказанное в статье (1) положение о том, что в кислом растворителе с высокой диэлектрической постоянной возможна ионизация углеводородов, подтверждено недавно опубликованной работой (7), в которой была измерена электропроводность растворов бензола и метилбензолов в жидком фтористом водороде и определены их константы ионизации в этом растворителе.

Раствор BF_3 в жидком фтористом водороде является одной из наиболее сильных кислот (7, 8). Поэтому было интересно поставить опыты по изотопному обмену водорода с растворами BF_3 в жидком фтористом дейтерии. Применение энергично действующих электрофильных реагентов при изотопном обмене важно для оценки нуклеофильной реакционной способности органических веществ.

1. Фтористый водород, обогащенный дейтерием (который для краткости будем называть фтористым дейтерием), получали изотопным обменом между отвешенным количеством перегнанного продажного HF и навеской тяжелой воды с известным содержанием дейтерия. Полученный раствор подвергали электролизу током напряжением 5 в в железном электролизере с никелевым анодом. Силу тока, которая сначала составляла около 6 а, в конце электролиза доводили приблизительно до 0,02 а, что свидетельствовало о почти полном удалении воды*. Концентрацию

* После завершения работы было обращено внимание на тот факт, что по условию приготовления фтористого дейтерия в нем мог присутствовать OF_2 , относительно каталитической активности которого при обменных реакциях ничего не известно.

дейтерия (3—5 мол. %) в полученном фтористом дейтерии вычисляли по уравнению материального баланса по дейтерию с учетом коэффициента разделения водорода в процессе электролиза, который условно принимали равным 5.

При проведении опытов по изотопному обмену необходимое количество фтористого дейтерия сифонировали в железную ампулу с навеской органического вещества. Для отделения вещества после опыта фтористый дейтерий связывали фторидом калия в бифторид, а вещество отгоняли. Отсутствие химических превращений в процессе опытов проверялось только по сохранению постоянства температуры кипения вещества, измеренной микрометодом.

2. Для проверки растворимости органических веществ в условиях опытов по изотопному обмену 0,2 г вещества и около 20 г жидкого HF запаивали в кварцевую ампулу и встряхивали при определенной температуре. Указанное соотношение между количествами органического вещества и растворителя сохранялось при всех опытах по изотопному обмену. Растворимы при 25 и 50° навески бензола, толуола, антрацена, анизола, диметиланилина. Нерастворимы (частично или полностью) при 25 и 50° навески нафталина, фенантрена, дифенилметана, трифенилметана, хлорбензола, тетралина, декалина, циклогексана, метилциклогексана, гексана, гептана.

Данные по скорости реакции изотопного обмена могут быть получены конечно, только для веществ, находящихся в растворе. Следует отметить, что добавление BF_3 может в ряде случаев приводить к увеличению растворимости, однако этот вопрос нами не был экспериментально изучен.

3. Коэффициент распределения дейтерия (α), между ароматической С—Н-связью и связью Н—F, который необходимо знать для вычисления результатов опытов по изотопному обмену, был определен

Таблица 1
Изотопный обмен водорода
в бензоле

	T, мин.				
	15	16	30	60	60
c_p	2,67	2,98	3,74	4,22	4,28
n	3,5	3,9	4,9	5,5	5,6
$k \cdot 10^4$	10	11	9	(7)	(7)

экспериментально на примере системы бензол—фтористый водород при 25°. Он оказался равным $\alpha = 1,1$ с концентрированием дейтерия в бензоле (в опытах: продолжительностью 312 час. $\alpha = 1,1$; 336 час. $\alpha = 1,1$).

4. Величины константы скорости реакции изотопного обмена водорода в бензоле при 25° приведены в табл. 1, где T —время обмена в мин.; n —число обменявшихся атомов водорода (расчетную формулу см. (6)); k —константа скорости в сек.⁻¹ по уравнению первого порядка; c_b —концентрация дейтерия в воде от сжигания бензола (ат. %). c_p —концентрация дейтерия в растворителе составляла 4,4 ат. %.

Константа скорости изотопного обмена водорода в бензоле с фтористым дейтерием ($9 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹) на четыре порядка больше константы скорости обмена с бромистым дейтерием ($4 \cdot 10^{-8}$ сек.⁻¹). Ориентировочное измерение изотопного обмена водорода бензола с фтористым дейтерием при 50° показало, что при $T = 15$ мин. $n = 5,5$ и константа скорости обмена $k \sim 3 \cdot 10^{-3}$.

Как показали специальные опыты, добавка небольших количеств воды (около 0,2 г на 20 г фтористого дейтерия) мало сказывается на скорости изотопного обмена ($k = 7 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹).

5. Опыты по изотопному обмену водорода в толуоле показали, что в течение 15 мин. при 25° обмениваются все атомы водорода ароматического кольца ($n = 5,1$), тогда как для бензола при тех же условиях $n = 3,9$.

Атомы водорода в CH_3 -группе толуола не обменялись на дейтерий в опытах, продолжавшихся при комнатной температуре до 1000 час. Их обмен не был отмечен также при добавлении 1,6 г BF_3 к 20 г фтористого дейтерия в опыте, длившемся 300 час. при комнатной температуре.

6. Ускорение обменной реакции при добавлении BF_3 к фтористому дейтерию наблюдалось на примере циклогексана. При добавлении 1,9 г BF_3 к 29 г фтористого дейтерия в опыте, проведенном при комнатной температуре в течение 300 час., было найдено $n = 11,3$, тогда как в отсутствие BF_3 $n < 0,3$ при большей продолжительности опыта (1150 час.). В условиях опыта не исключена изомеризация (см. (9)).

7. Насыщенные углеводороды, содержащие третичный атом углерода, в отличие от циклогексана сравнительно легко обменивают свои атомы водорода на дейтерий. Так, опыты с метилциклогексаном и декалином при комнатной температуре дали следующие результаты*: метилциклогексан: 68 час. $n = 10,1$; 240 час. $n = 10,2$; 525 час. $n = 8,5$; декалин: 240 час. $n = 6,5$; 432 час. $n = 6,9$; 500 час. $n = 8,4$; 1080 час. $n = 7,3$.

Согласно литературным данным (10, 11). при изотопном обмене с дитеросерной кислотой наблюдался быстрый обмен водорода на дейтерий в углеводородах, содержащих третичный атом углерода, который был объяснен образованием карбониевых ионов в результате частичного окисления углеводорода серной кислотой и последующей цепной реакцией. Поскольку фтористый водород не является окислителем, такое предположение не могло бы объяснить наблюдавшийся нами изотопный обмен. Однако, как указано выше, метод приготовления фтористого дейтерия связан с образованием окиси фтора, являющейся окислителем, что могло влиять на обмен.

Приносим благодарность З. Сеницыной, участвовавшей в проведении части опытов.

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

Поступило
28 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шатенштейн, Усп. хим., **21**, 914 (1952). ² А. И. Шатенштейн, ДАН, **70**, 1029 (1950); ЖФХ, **25**, 1206, (1951). ³ А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно и др., ДАН, **79**, 479 (1951). ⁴ А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева и др., ДАН, **85**, 381 (1952). ⁵ А. Н. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, **85**, 165 (1952). ⁶ В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, ДАН, **91**, 577 (1953). ⁷ M. Kilpatrick, F. Luborsky, J. Am. Chem. Soc., **75**, 577 (1953). ⁸ D. A. McCauley, A. P. Lien, *ibid.*, **73**, 2013 (1951). ⁹ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляки и др. ЖОХ, **21**, 2160 (1951). ¹⁰ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов и др., ДАН, **85**, 1045 (1952). ¹¹ D. P. Stevenson, C. D. Wagner, et al., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3269. (1952).

* Опыты с метилциклогексаном и декалином, а так же как описанные в п. 6 опыты с циклогексаном, из-за плохой растворимости этих веществ в жидком фтористом водороде следует рассматривать как качественные. Плохое совпадение результатов, вероятно, обусловлено тем, что условия перемешивания, а также температура не сохранялись постоянными. В опытах В. Н. Сеткиной, Д. Н. Курсанова и др. (10) обмен водорода в декалине отсутствовал.