

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ШАТЕНШТЕЙН и Е. А. ИЗРАИЛЕВИЧ

**О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ОПЫТАМ
С ИЗОТОПНЫМ ОБМЕНОМ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 15 XII 1953)

В литературе накоплено много фактов и установлен ряд правил о взаимном влиянии атомов и групп атомов в молекулах органических веществ. При этом были использованы химические и физические методы исследования. В последнее время большое значение приобретает изотопный метод.

Реакции изотопного обмена водорода в растворах являются кислотно-основными, протолитическими реакциями. Их катализируют кислоты и основания, и скорость обмена очень сильно зависит от кислотности-основности растворителя. Надо думать, что скорость обмена водорода зависит также и от диэлектрической постоянной растворителя и заряда реагирующего вещества. Протолитические реакции являются частным случаем гетеролитических, ионных реакций. Однако образование свободных ионов представляет собой предельный процесс, которому благоприятствует высокая диэлектрическая постоянная растворителя. В растворах с низкой диэлектрической постоянной, особенно если в реакции участвует слабая кислота или слабое основание, более вероятно возникновение ионных пар или образование поляризованных комплексов (например, за счет водородной связи).

Для изучения реакций изотопного обмена водорода одним из авторов статьи (¹) были впервые привлечены жидкие ND_3 и DBr — дейтерированные растворители с сильно выраженными основными и кислотными свойствами, в которых растворимы, не реагируя химически, многие органические вещества, в том числе углеводороды. Поэтому стало возможным систематическое исследование кинетики обмена водорода в C—H-связях. Оно способствует правильному пониманию механизма изотопного обмена водорода в растворах. Применение названных растворителей позволяет осуществить множество новых синтезов частично и полностью дейтерированных соединений, значительно расширяет область изучения кислотности и основности веществ, а главное, дает ценные сведения о зависимости между реакционной способностью органических соединений, их строением и особенностями среды, в которой идет реакция, о взаимном влиянии атомов и групп атомов в молекулах органических веществ.

Используя изотопный обмен в кислой и основной средах, можно сопоставлять нуклеофильную и электрофильную реакционную способность вещества при замещении атома водорода в нем на одинаковый заместитель, причем заместитель этот (атом дейтерия) почти не изменяет строения исходного вещества. До сих пор для подобного сравнения приходилось обращаться к разным химическим реакциям. При каждой

из них получают новые и притом разные химические соединения. Очевидно, что кинетическая характеристика реакционной способности вещества с учетом влияния среды имеет наиболее простой вид при изотопном методе.

По простейшей схеме при изотопном обмене водорода в кислой среде органическое вещество выполняет функцию основания и присоединяет дейтерон, а в основной среде является кислотой — донором протона. Присоединение дейтерона, заряженного положительно, и последующий изотопный обмен водорода облегчены при повышении и затруднены при понижении электронной плотности у атома углерода, с которым связан водород. Противоположен эффект при изотопном обмене в основной среде. Следовательно, измерение скорости изотопного обмена неравновесных атомов водорода в молекуле органического вещества, особенно при сопоставлении результатов опытов, выполненных с кислым и основным растворителем, дает представление о распределении электронной плотности в молекуле органического вещества, т. е. о взаимном влиянии в ней атомов и групп атомов.

Электронодонорный и электроноакцепторный реагенты поляризуют молекулу. При сильной поляризации распределение электронной плотности в изолированной молекуле и в молекуле, входящей в реакционный комплекс, неодинаково. Поэтому выводы приобретают большую убедительность при сравнении результатов опытов по обмену водорода, выполненных с противоположными в химическом отношении растворителями.

В этой статье приводятся данные по изучению взаимного влияния атомов в молекулах некоторых ароматических углеводородов методом изотопного обмена водорода. В частности, нас интересовал тот тип взаимного влияния, который А. Н. Несмеянов назвал эффектом σ , π -сопряжения.

1. Эффект σ , π -сопряжения в алкилбензолах освещен в литературе с разных сторон. Поэтому и мы остановились в первую очередь на этой группе веществ. Длительными опытами (150—3000 час.) с концентрированным раствором амида калия ($c_{\text{KND}_2} = 0,8 \text{ N}$) в жидком дейтероаммиаке установлено, что в алкилбензолах обменивается на дейтерий следующее число атомов водорода n : в $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ 18 атомов, в $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$ 16 атомов (при 100°), в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 8 атомов, в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ по 7 атомов, в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ по 6 атомов, а в $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 5 атомов водорода (при комнатной температуре).

Обращает на себя внимание полный обмен водорода в гексаметилбензоле, отсутствие обмена в метильных группах трет.-бутилбензола и одинаковое число обменявшихся атомов в молекулах с равным числом атомов водорода у α -атома углерода алкильной группы. Следовательно, обмениваются все атомы водорода ароматического кольца, а в алифатической части молекулы только атомы водорода, связанные с атомом углерода, непосредственно примыкающим к ароматическому кольцу. В согласии с этим правилом в дибензиле и дифенилбутане обменивается по 14 атомов, а в молекуле тетралина ⁽²⁾ 8 атомов водорода.

2. Раздельные измерения средней скорости изотопного обмена атомов водорода в ароматическом кольце и алкильных группах алкилбензолов поставлены с разбавленным раствором амида калия ($c_{\text{KND}_2} = 0,02 \text{ N}$) в жидком дейтероаммиаке. Количество дейтерия, вошедшего в ароматическое кольцо, определяли анализом воды от сжигания бензойной кислоты, полученной окислением алкилбензола.

В виде примера в табл. 1 приводим данные для толуола. Знаком * отмечены опыты, выполненные при 0° , остальные — при 25° .

Найдено, что средняя скорость изотопного обмена атомов водорода в ароматических кольцах толуола, этил-, изопропил- и трет.-бутил-

бензола (при числе обменявшихся атомов, не превышавшем 3) мало различается (k : $1,5-2,3 \cdot 10^{-5}$ сек. $^{-1}$ при 25°). В метильной группе толуола она больше, чем в метиленовой группе этилбензола и метиновой группе кумола.

3. Молекулы алкилбензолов полярны, причем положительным концом диполя является алкильная группа, что определяет большую скорость обмена в ней атомов Н по сравнению с атомами Н кольца, на котором сосредоточен избыточный отрицательный заряд. Такое заключение подтверждают также опыты, выполненные с жидким бромистым дейтерием (3), в которых различие в распределении электронной плотности в отдельных частях молекулы проявляется гораздо более резко, чем в опытах с раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке.

Таблица 1

t , мин.	Метильная группа				Ароматическое кольцо			
	21*	30*	37*	41*	121*	60	497	662
αn	1,31	1,63	1,93	2,07	0,09	0,35	2,09	2,65
$k \cdot 10^4$	5,1	5,0	5,4	5,6	0,02	0,21	0,20	0,22

В молекуле дибензила, как и в алкилбензолах, атомы Н в алифатических С—Н-связях обмениваются с ND_3 гораздо скорее, чем атомы Н кольца*. Первые 4 атома Н дибензила обмениваются менее чем за 20 мин. ($k \sim 10^{-3}$ сек. $^{-1}$), тогда как при тех же условиях (25° , $c_{KND_3} = 0,02 N$) среднее значение средней константы скорости обмена остальных атомов Н равно $4,5 \cdot 10^{-5}$ сек. $^{-1}$.

Таблица 2

t , мин.	3	20	40	50	70	80	124	316 час.
n	1,8	4,5	4,7	5,6	5,7	6,0	7,4	14
$k \cdot 10^5$	—	4,3	3,4	5,4	4,6	4,3	5,0	—

Это следует истолковать так, что ароматические кольца дибензила заряжены отрицательно по сравнению с метиленовыми группами. Вследствие симметрии молекулы ее дипольный момент равен нулю. То же можно сказать и о молекуле тетралина (2), в которой электронная плотность повышена в ароматическом кольце и понижена в α -метиленовых группах. Что же касается относительной скорости обмена атомов водорода в ароматическом кольце разных углеводородов, то ее последовательность, действительно, противоположна в основном и кислот растворителе в соответствии с высказанным положением о том, что чем более отрицательно заряжено кольцо, тем легче обмениваются его атомы водорода в кислой и тем труднее в щелочной среде.

Таблица 3

Вещество	$ND_3 + KND_3$ (0,02 N), 25°		DBr , 25°
	$k_{алифат}$	$k_{аром}$	$k_{аром}$
Бензол	—	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Дибензил	$\sim 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Толуол	$5,6 \cdot 10^{-4}$ (0°)	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Тетралин	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$> C_6H_5CH_3$

4. При реакции изотопного обмена водорода, наряду с полярностью молекулы, важное значение имеет также ее поляризуемость. Электронное облако смещается электронодонорными и электроноакцепторными реаген-

* Опыты с дибензилом и дифенилом проведены совместно с В. Грушиной.

тами в противоположных направлениях, но более высокая поляризуемость молекулы, независимо от природы реагента, будет облегчать образование реакционного комплекса и обмен.

Молекулы ароматических углеводородов неполярны, но легко поляризуются. Поляризуемость возрастает с увеличением числа ароматических колец. Сравнение опытов по изотопному обмену в основной и кислой средах подтверждает, что в ряду углеводородов с конденсированными и с линейно связанными кольцами скорость обмена, независимо от химической природы растворителя, повышается от бензола к углеводородам с двумя и тремя кольцами. Углеводород с конденсированными кольцами реагирует скорее, чем с равным числом неконденсированных колец.

Таблица 4

Вещество	ND ₂ +KND ₂ (0,02 N), 25°	DBr, 25°
Бензол	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Нафталин	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$ (α), $7 \cdot 10^{-5}$ (β)
Фенантрен	$> C_{10}H_8$	$> C_{10}H_8$
Дифенил	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Средняя скорость обмена Н в дифениле при действии раствора амида калия (0,02 N) в дейтероаммиаке при 25° измерена впервые.

Таблица 5

<i>t</i> , мин.	39,5	40	60	68	99	24	92 часа
<i>n</i>	4,90	4,74	6,04	6,52	7,79	10,0	10,2
<i>k</i> · 10 ⁴	3,0	2,8	2,7	2,7	2,6	—	—

5. Мы познакомились с тем, как эффект σ , π -сопряжения в алкилбензолах, дибензиле и тетралине проявляется при изотопном обмене водорода. Имеются указания на то, что этим не ограничивается взаимное влияние фенильной и алкильной групп. В жестких условиях при нагревании (100°, $c_{KND_2} = 0,8 N$) в течение 225 час. в этилбензоле обменялось 10 атомов водорода, в кумоле 12, в *n*-пропилбензоле и *n*-бутилбензоле 9, а в трет.-бутилбензоле около 13 атомов Н. В четырех алкилбензолах число обменявшихся атомов равно сумме атомов Н в кольце, у α - и β -атомов углерода алкильной группы. Поэтому, хотя нами и была отмечена ⁽²⁾ возможность обмена водорода в насыщенных углеводородах при катализе амидом калия в очень жестких условиях, обмен в приведенных опытах можно приписать влиянию фенильной группы, сильно проявляющемуся в первом звене и затухающему, но еще обнаруживающемуся во втором звене углеродной цепи алкильной группы.

О наличии взаимного влияния фенильной группы и атомов в β -положении в алифатической части молекулы можно судить также по неодинаковой скорости обмена атомов Н в кольцах дифенилэтана и дифенилбутана с бромистым дейтерием ⁽³⁾ и по неодинаковой скорости бромирования алкилбензолов с разным числом атомов Н у β -атома С ⁽⁴⁾.

Приносим благодарность И. П. Цукерванику, А. П. Терентьеву, и Г. С. Колесникову за предоставление некоторых препаратов, Б. А. Казанскому и А. Л. Либрману за предоставление возможности провести очистку нескольких веществ на эффективной колонке, М. И. Рихтер за помощь при проведении работы.

Поступило
3 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 21, 914 (1952). ² А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно и др., ДАН, 85, 381 (1952); ЖФХ, 28, 14 (1954).
³ В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, ДАН, 91, 577 (1953). ⁴ E. Berliner, F. Berliner, J. Am. Chem. Soc., 27, 222 (1950)