

А. И. ШАТЕНШТЕЙН и Л. Н. ВАСИЛЬЕВА

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

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

Эта статья примыкает к предыдущей работе (1), где метод изотопного обмена был использован для изучения взаимного влияния атомов в молекулах некоторых ароматических углеводородов. Кроме того, целью статьи является дополнительное обоснование и уточнение высказанных ранее (2, 3) положений относительно изотопного обмена водорода в алкенах.

Мы установили, что в алкенах нормального строения с двойной связью в начале молекулы при катализе раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке обмениваются на дейтерий все атомы водорода. Полный обмен водорода наблюдался даже в цетене — углеводороде с 16 атомами углерода. Высказано предположение, что на дейтерий легче всего обмениваются атомы водорода в аллильном положении (эффект сопряжения простой и кратной связи), причем полный обмен водорода в длинной молекуле вызван миграцией двойной связи вдоль цепи атомов углерода.

1. В первую очередь следовало подтвердить прямым опытом, что при обмене водорода в алкене с длинной цепью атомов углерода и с двойной связью в ее начале решающую роль играет именно двойная связь. Для этого поставлены параллельные опыты с цетеном и цетаном*. Раствор амида калия в жидком дейтероаммиаке ($C_{KND_2} = 0,8 N$) встряхивали с цетеном и цетаном при 100° в течение 100 час. В цетене обменялось около 28 атомов водорода. Концентрация дейтерия в воде от сжигания цетена $C_{D_2O} = 3,4$ мол. %, тогда как концентрация дейтерия в воде от сжигания цетана составляла только 0,05%.

Изотопный обмен водорода в насыщенных углеводородах при катализе раствором амида калия в очень жестких условиях, вообще говоря, возможен. Установленный ранее (2) факт обмена водорода в гептане подтверждается следующими опытами, выполненными Е. А. Израилевич с двумя тщательно очищенными препаратами гептана**. Гептан встряхивали с раствором амида калия (0,8 N) в жидком дейтероаммиаке с концентрацией дейтерия, близкой к 100%. Контрольными опытами проверялась полнота удаления аммиака из гептана после опытов; T — продолжительность встряхивания реакционной смеси при 120° .

Препарат № 1 (т. кип. $98,5^\circ$; d_4^{20} 0,68373; n_D^{20} 1,38763): $T = 144$ часа $C_{D_2O} = 13$ ат. %; $T = 500$ час., $C_{D_2O} = 17,7$ ат. %.

Препарат № 2 (т. кип. $98,4^\circ$; n_D^{20} 1,3876): $T = 180$ час., $C_{D_2O} = 13,0$ ат. %). В наиболее продолжительном опыте удалось обменять на дейтерий около 3 атомов водорода в гептане.

* Чистый препарат цетана предоставлен нам М. С. Эвентовой.

** Препараты предоставлены нам Б. А. Казанским и А. Л. Либерманом. Константы измерены А. Л. Либерманом.

Чтобы показать, насколько более реакционноспособным является алкен по сравнению с алканом, напомним (2), что в гексене при 50° и концентрации амида калия в 16 раз меньшей (0,05 N) 7 атомов водорода обмениваются уже через 3 часа. Важно более подробно изучить обмен водорода в предельных углеводородах разного строения.

2. Предположение о том, что изотопный обмен водорода в алкенах с длинной цепью углеродных атомов вызван перемещением двойной связи,

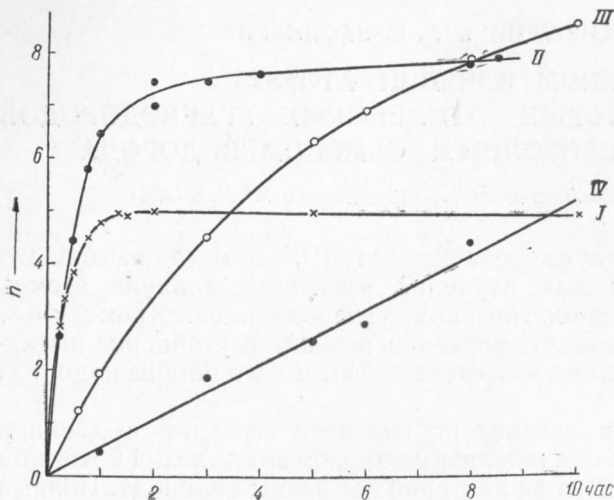


Рис. 1. I — пропилен, II — изобутилен, III — триметилэтилен, IV — тетраметилэтилен

вертикальных атома углерода*. $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (т. кип. 177,5°; n_D^{20} 1,4394; n_D^{20} 1,4420). Даже в жестких условиях (100°, продолжительность опыта более 100 час., $C_{\text{KHN}_2} = 0,8 N$) обменялось только 10 из 22 атомов водорода, т. е. в метильных группах, отделенных от двойных связей четвертичными атомами углерода, атомы водорода не обменялись.

3. Неодинаковая подвижность атомов водорода в молекулах алкенов в зависимости от их положения по отношению к двойной связи с большей отчетливостью выявлена в опытах с пропиленом и изобутиленом. Углеводороды получены Н. А. Щегловой дегидратацией соответствующих спиртов над окисью алюминия при 350—400°. Спирты предварительно обезвоживали и фракционировали. Кинетические опыты по изотопному обмену водорода выполнены при 25° с раствором амида калия ($0,05 \pm 0,005 N$) в жидком дейтероаммиаке. Чтобы оборвать реакцию, реакционную смесь выливали в ампулу с безводным сернокислым никелем, который связывал аммиак. Углеводород, полностью освобожденный от аммиака, сжигали в печи над окисью меди в токе азота. Сводка результатов представлена в табл. 1.

Вид кинетических кривых показан на рис. 1. Первые 3 атома водорода в молекуле пропилена обмениваются уже через 15 мин. ($k \sim 10^{-3}$ сек.⁻¹). В течение 1,5—2 час. обмениваются следующие 2 атома ($k \sim 4 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹), тогда как обмен последнего атома водорода (очевидно, в метиновой группе) происходит гораздо медленнее. (В скобках указаны грубо ориентировочные значения константы скорости обмена, вычисленные по уравнению мономолекулярной реакции (см. рис. 1, I).) В молекуле изобутилена быстро обмениваются 6 атомов

* Представлен нам А. Д. Петровым и Л. Н. Лаврищевой. Константы измерены Л. Н. Лаврищевой.

Таблица 1*

Вещество	Т-ра в °С	T	m	c _p	c _B	n	k · 10 ⁵ , сек. ⁻²	
Пропилен	25	15 м.	30	4,74	1,89	2,8		
	25	20	56	5,10	2,49	3,3		
	25	30	48	4,74	2,63	3,8		
	25	45	38	5,10	3,30	4,5		
	25	1 ч.	54	4,74	3,30	4,8		
	25	1 ч. 19 м.	30	4,74	3,34	4,9		
	25	1 30	45	4,74	3,34	4,8		
	25	2	10	4,74	3,08	5,0		
	25	5	14	4,74	3,25	5,1		
	25	10	23	4,74	3,25	5,0		
	25	24	30	4,74	3,55	5,2		
	КОМН.	256	50	5,10	4,22	5,8		
	"	665	20	4,74	4,10	6,2		
	50	30 м.	25	4,34	2,63	4,2		
	50	19 ч. 50 м.	20	4,34	3,14	5,3		
Изобутилен	25	15 м.	42	4,86	1,35	2,5		
	25	15	53	4,86	1,51	2,8		
	25	30	64	4,86	2,36	4,3		
	25	30	62	4,86	2,30	4,2		
	25	45	47	5,10	3,16	5,7		
	25	1 ч.	66	4,86	3,42	6,4		
	25	2	57	4,86	3,66	7,0		
	25	2	53	4,86	3,52	6,7		
	25	2	29	4,34	3,34	7,3		
	25	3	61	4,86	3,94	7,4		
	25	4	32	4,34	3,48	7,6		
	25	4	70	4,86	3,82	7,2		
	25	8	50	4,86	4,10	7,9		
	25	7 ч. 30 м.	36	4,86	4,10	8,0		
	Триметилэтилен	25	35 м.	57	5,00	0,55	1,2	5,9
		25	1 ч.	37	5,00	0,85	1,9	5,8
25		3	51	5,00	1,79	4,1	5,0	
25		3	49	5,00	1,96	4,5	5,4	
25		5	57	5,00	2,84	6,4	5,3	
25		6	85	5,00	3,04	6,9	5,2	
25		8	84	5,00	3,48	7,9	5,1	
25		10	58	5,00	3,72	8,6	5,2	
Тетраметилэтилен	25	1 ч.	77	5,00	0,17	0,5	1,3	
	25	3	111	5,00	0,73	1,9	1,5	
	25	5	58	5,00	0,94	2,6	1,2	
	25	6	54	5,00	1,03	2,8	1,1	
	25	8	60	5,00	1,59	4,4	1,3	
	50	1 ч. 10 м.	61	5,00	1,40	3,8	9,1	
	50	4	93	5,00	3,30	9,0	9,1	
C ₁₂ H ₂₂	25	20 м.	166	5,00	0,61	3,0		
	25	1 ч.	148	5,00	1,31	6,5		
	25	6	109	5,00	1,73	8,7		
	100	100	228	4,34	1,66	9,5		
	100	100	138	5,00	1,82	9,2		
	100	100	143	5,00	2,01	10,0		

* c_p — концентрация дейтерия в аммиаке (ат. %); c_B — концентрация дейтерия (ат. %) в воде от сжигания углеводорода после опыта; m — число молей аммиака на 1 моль углеводорода; n — число атомов водорода, обменявшихся на дейтерий. Коэффициент распределения дейтерия принят равным 0,9.

водорода в метильных группах ($k \sim 7 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹). Скорость обмена водорода в метиленовой группе изобутилена значительно меньше ($k_1 \sim 9 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹) (рис. 1, II).

Мы измерили также скорость обмена водорода в аллильных группах углеводорода C₁₂H₂₂ с двумя четвертичными атомами углерода. Результаты измерений, выполненных с раствором амида калия (C_{KND₃} = 0,05 M) при 25°, представлены в табл. 1. Эти же данные, но в расчете на одну аллильную группу могут быть сопоставлены с данными для пропилена.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что в рассмотренных соединениях наиболее подвижными являются атомы водорода в аллильном положении.

4. Молекулы пропилена и изобутилена полярны. Дипольный момент пропилена равен 0,35 D, а изобутилена 0,49 D. В соответствии с высказанным взглядом (¹, ³) относительно механизма изотопного обмена водорода в растворе, в щелочной среде наиболее подвижными являются атомы водорода в тех C—H-связях, которые составляют положительный полюс диполя, т. е. в метильной группе.

Сопоставление скорости обмена водорода в изобутилене (см. рис. 1, II) и тетраметилэтилене (рис. 1, IV) обнаруживает влияние полярности молекулы на обмен. В обеих молекулах имеется одинаковая группировка

атомов $\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{C} =$, но в молекуле тетраметилэтилена метильные группы

не являются положительным полюсом молекулы вследствие ее симметрии. Скорость обмена резко снижается ($k = 1,3 \cdot 10^{-5}$ вместо $7 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹ для изобутилена)*. Если же нарушить симметрию, заместив одну из CH₃-групп на атом H, то молекула становится полярной (дипольный момент триметилэтилена равен 0,47 D) и обмен ускоряется. Константа скорости изотопного обмена водорода в триметилэтилене $k \sim 5 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ (см. также рис. 1, III).

Чистые препараты три- и тетраметилэтилена предоставлены Б. А. Казанским и И. В. Гастунской. Триметилэтилен получен восстановлением изопрена, а тетраметилэтилен из 2,3-диметилбутадиена-1,3. Вещества разогнаны на эффективной колонке. По измерениям И. В. Гастунской, константы триметилэтилена: т. кип. 38,5°; d_4^{20} 0,6628; n_D^{20} 1,3878; константы тетраметилэтилена: т. кип. 73,2°; d_4^{20} 0,7110; n_D^{20} 1,4144.

Описанные выше опыты, представляющие собой попытку изучения взаимного влияния атомов в молекулах алкенов методом изотопного обмена водорода, подтвердили основные положения относительно изотопного обмена водорода в этом классе углеводородов, высказанные ранее. Безусловно, потребуются длительная работа, прежде чем будут разъяснены детали механизма обменной реакции.

Приносим благодарность Б. А. Казанскому, И. В. Гастунской, А. Л. Либерману, А. Д. Петрову, Л. Н. Лаврищевой, Н. А. Щегловой и М. С. Эвентовой за предоставление препаратов.

Поступило
3 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, ДАН, **94**, 941 (1954).
² А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева и др., ДАН, **85**, 381 (1952).
³ А. И. Шатенштейн, Усп. хим., **21**, 914 (1952).

* Энергия активации изотопного обмена водорода в тетраметилэтилене $Q \sim 15$ ккал.