

В. Ф. ЛАВРУШИН, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ
и В. Н. СЕТКИНА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Изучая водородный обмен насыщенных углеводородов при действии на них обогащенной дейтерием серной кислоты, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, О. Д. Стерлигов и А. Л. Либерман ⁽¹⁾ установили, что водородный обмен протекает чрезвычайно легко у соединений, которые содержат в своем составе хотя бы один третичный атом углерода. При этом было высказано предположение, что в процессе обмена первой фазой реакции является окисление метиновой группы серной кислотой, приводящее к образованию свободного радикала или иона карбония. Последующие работы подтвердили, что ионы карбония способны вступать в реакцию водородного обмена с кислотами ^(2, 3).

Образование ионов карбония указанного выше типа было установлено В. Ф. Лаврушиным ⁽⁴⁾ по спектрам поглощения растворов триметилкарбинола и трет. бутилбензола в концентрированной серной кислоте. Эти растворы имели желтую окраску и при освещении ультрафиолетом показывали яркую светлозеленую флуоресценцию. Окраска и флуоресценция исчезали от разбавления другими растворителями. В опытах с обменоспособными углеводородами также было отмечено возникновение окраски, исчезающей при прибавлении воды. В противоположность этому углеводороды, не вступающие в реакцию водородного обмена, окраски с серной кислотой не дают.

Сходное поведение кислотных растворов триметилкарбинола и обменоспособных углеводородов побудило нас к спектрографическому изучению этого явления в надежде на получение экспериментальных доказательств образования карбониевых ионов при взаимодействии углеводородов с концентрированной серной кислотой. Для исследования были выбраны углеводороды, являющиеся представителями алифатического и алициклического рядов, — 3,5-диметилгептан и метилциклогексан. Их растворы для спектрографических целей готовились взбалтыванием в запаянной ампуле 10 мл концентрированной серной кислоты и 1 мл углеводорода при комнатной температуре в течение 12 час. При этом каждый из сернокислотных растворов приобретал красно-оранжевую окраску и при облучении ультрафиолетом обнаруживал светлозеленую флуоресценцию. При измерении спектров поглощения таких растворов были получены кривые, помещенные на рис. 1*.

Спектр поглощения 3,5-диметилгептана представлен кривой 1. Она простирается на широком участке длин волн между 4900—2140 Å и характеризуется тремя областями поглощения: между 4900—3250 Å расположен широкий изгиб кривой, а затем следуют две хорошо обозначенные полосы, одна из которых, более интенсивная, имеет максимум при 2930 Å и вторая, малоинтенсивная, при 2270 Å. После разбавления серно-

* Значения коэффициентов молекулярного поглощения углеводородов рассчитывались по условным концентрациям, поэтому кривые 1—4 расположены произвольно в порядке, удобном для сравнения.

кислотного раствора этанолом происходит, как это показывает кривая 2, резкое смещение поглощения в сторону коротковолновой части спектра. Спектр поглощения метилциклогексана представлен кривой 3. Она также имеет три области поглощения: широкий изгиб кривой между 4880—

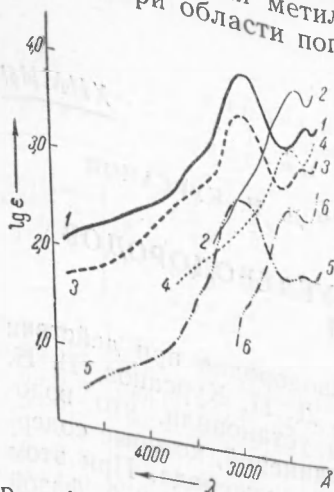
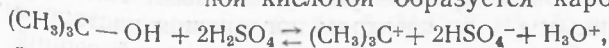


Рис. 1. 1 и 2 — 3,5-диметилгептан; 3 и 4 — метилциклогексан; 5 и 6 — триметилкарбинол. 1, 3, и 5 — в конц. H_2SO_4 ; 2, 4 и 6 — после разбавления этанолом

3200 Å и две полосы с максимумами при 2950 и 2300 Å. После разбавления этого раствора этанолом спектр поглощения значительно перемещается в коротковолновую область (кривая 4). Кривые поглощения 5 и 6 характеризуют спектр поглощения триметилкарбинола в концентрированной серной кислоте и после разбавления этого раствора этанолом.

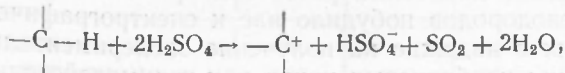
Сами насыщенные углеводороды поглощают свет в очень коротковолновой области ⁽⁵⁾, поэтому можно сделать заключение, что кривые их сернокислотных растворов обязаны своим происхождением продуктам взаимодействия углеводородов с серной кислотой. Так как кривые поглощения углеводородов сходны между собой и с кривыми триметилкарбинола, то отсюда следует, что характер их взаимодействия с серной кислотой одинаков.

При реакции триметилкарбинола с серной кислотой образуется карбониевая соль



катион которой обуславливает цветность раствора ⁽⁴⁾. Это уравнение подтверждается криоскопическими данными сернокислотных растворов триметилкарбинола и триэтилкарбинола, для которых изотонический коэффициент с течением времени достигает величины, равной 4 ⁽⁶⁾.

Из сходства кривых поглощения сернокислотных растворов 3,5-диметилгептана и метилциклогексана с триметилкарбинолом следует, что углеводороды при взаимодействии с серной кислотой также образуют карбониевые соли



катион которых обуславливает галохромную природу кислотных растворов.

Таким образом, в нашей работе доказана идентичность частиц, образующихся при взаимодействии углеводородов, содержащих третичный атом углерода, и третичных спиртов с серной кислотой. Высказанное нами ранее ⁽¹⁾ предположение об образовании ионов карбония как первой стадии процесса водородного обмена в результате настоящего исследования получило новое экспериментальное подтверждение.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
24 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов, А. Л. Либберман, ДАН, **85**, 1045 (1952).
- ² В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, ДАН, **92**, 341 (1953).
- ³ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, **94**, 69 (1954).
- ⁴ В. Ф. Лаврушин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 723 (1953).
- ⁵ Р. Креман, М. Пестермер, Зависимость между физич. свойствами и химич. строением, 1939, стр. 107.
- ⁶ M. S. Newman, R. A. Craig, A. B. Garrett, J. Am. Chem. Soc., **71**, 869 (1949).