

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

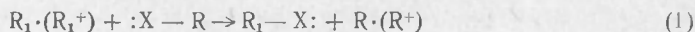
И. П. ГРАГЕРОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ РАДИКАЛОВ ИЗОТОПНЫМ
МЕТОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VI 1954)

Исследование обмена одинаковых алкильных или арильных радикалов между различными органическими соединениями позволяет в неоскаженном виде изучить закономерности подвижности радикалов, важные для понимания свойств и механизма реакций органических веществ. В литературе в этой области имеются лишь три работы (1-3).

Интересны также реакции обмена свободных радикалов или карбониевых ионов на те же остатки, связанные в органической молекуле. По теоретическим соображениям и на основе отрывочных и бедных литературных данных (4-6) можно было полагать, что реакции типа



должны легко идти с положительными ионами и несколько труднее с радикалами.

В настоящей работе реакции обоих типов изучались при помощи изотопного метода. Один из участников реакции метился дейтерием, и за ходом обмена мы наблюдали по появлению дейтерия в другом компоненте.

1. Вещество с мечеными радикалами нагревалось в стеклянных ампулах с другим веществом, содержащим те же немеченые радикалы (иногда с упоминаемыми ниже добавками) смесь фракционировалась и выделенные компоненты анализировались на содержание дейтерия.

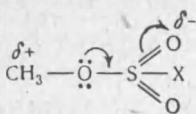
Было найдено, что тяжелый бромистый этил за 40 час. при 195° не обменивает своих этильных радикалов ни с фенолом, ни с этилацетатом. Тяжелый иодбензол в этих условиях не обменивается с анизолом. Обмен в 25% от равновесного и в более мелких условиях (195°; 9 час.) наблюдается между бромистым этилом и иодистым этилом, но не между последним и фенолом и не между иодистым метилом и анизолом (обмена нет за 30 час. при 155°). Обмен бромистого этила с диэтилсульфатом идет довольно легко — на 60% за 10 час. при 155°.

Тяжелый диметилсульфат легко обменивает метильные радикалы с иодистым метилом и метилацетатом (почти полный обмен за 6 час. при 155°; обмен на 60% за 7 час. при 125° для метилацетата), но не с метиловым эфиром паратолуолсульфокислоты (обмена нет при 155° за 10 час.). Этот последний, наоборот, довольно легко обменивается с иодистым метилом (обмен на 40% за 10 час. при 155°). В присутствии уксусной кислоты бромистый этил обменивается с этилацетатом на 60% за 40 час. при 195°. Присутствие бромистого алюминия не ведет при 60° к обмену между фенолом и бромистым этилом*.

Приведенные, казалось бы, разноречивые данные можно объяснить, исходя из предположения об обмене через промежуточное образование оние-вых соединений. Легкость образования этих соединений, а значит, и

* В этих опытах анализировался фенол, оставшийся неизменным.

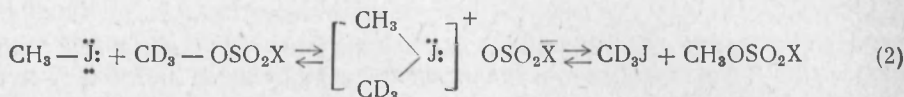
легкость обмена должна определяться свойствами обоих компонентов обменной реакции — способностью одного из них (акцептора) присоединять положительно заряженные остатки и способностью второго (донора) их отдавать. Акцепторные свойства зависят от того, насколько свободны электронные пары атома-ониееобразователя, донорные свойства — от степени полярности связи, отщепляющей положительно заряженный остаток.



(A)

Диметилсульфат и метиловый эфир паратолуолсульфокислоты являются плохими акцепторами, так как группировка SO_2 оттягивает электроны от кислорода (см. схему (A)).

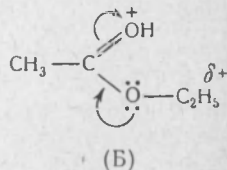
В силу этой же особенности строения они являются хорошими донорами. Отсутствие обмена метилами между этими веществами объясняется трудностью образования ониеевого соединения между ними. С хорошими акцепторами они, наоборот, легко обмениваются, например по схеме:



что объясняет обмен с иодистым метилом и метилацетатом.

Бромистый этил не обменивается с фенолом и этилацетатом в силу недостаточной полярности. По этой же причине нет обмена между иодистым метилом, иодистым этилом иодбензолом и анизолом и фенолом. В обмен с диэтилсульфатом бромистый этил вступает, повидимому, как акцептор, и реакция идет по схеме (2) *.

Каталитическое влияние уксусной кислоты на обмен между бромистым этилом и этилацетатом можно объяснить возрастанием донорной способности одного из компонентов реакции, вероятно этилацетата, под влиянием присоединенного потока (см. схему (Б)).



(Б)

Отсутствие каталитического влияния бромистого алюминия на обмен между бромистым этилом и фенолом объясняется, вероятно, связыванием бромистого алюминия в прочный комплекс с фенолом и невозможностью вследствие этого образования соединения $\text{C}_2\text{H}_5^{\delta+}-\text{AlBr}_4^{\delta-}$, обладающего ярко выраженными донорными свойствами.

Из приведенных данных ясно видна связь между легкостью обмена радикалов и алкилирующей способностью: и та, и другая уменьшаются в ряду



На основании такой связи естественно предположить, что механизм реакций обоих типов сходен и что и в реакциях алкилирования донорные свойства алкилирующего реагента и акцепторные свойства алкилируемого вещества играют важную роль.

II. Для изучения обмена свободных фенильных, метильных и этильных радикалов и положительных фенильных ионов реакция, ведущая к их образованию, проводилась в среде веществ, содержащих те же радикалы и могущих обмениваться по схеме (1).

Источником фенильных радикалов служила реакция термического разложения тяжелого фенилдиазонийхлорида ⁽⁵⁾ или фотохимического

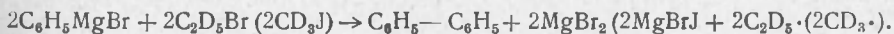
* Обмен бромистого этила с иодистым этилом трудно объяснить на базе развитых представлений. Возможно, что он зависит от термической диссоциации иодида на радикалы.

разложения тяжелого иодбензола (7) (освещение лампой ПРК-2 в течение 100 час. на расстоянии 5 см); источником ионов $C_6H_5^+$ — реакция разложения тяжелого фенилдиазонийборфторида (5). Эти превращения проводились в среде дифенилового эфира, фенетола, бромбензола или иодбензола при температуре около 15° в фотохимических опытах, около 100° в опытах с хлористым фенилдиазонием и около 85° в опытах с борфтористым фенилдиазонием. На содержание дейтерия анализировались растворитель и хлорбензол или фторбензол, образующиеся при распаде diazonиевых солей, а также иодбензол.

В случае протекания реакции обмена хлорбензол, фторбензол и иодбензол должны содержать меньше дейтерия, чем его было в исходных тяжелых веществах, и соответствующее количество дейтерия должно попадать в растворитель.

Было найдено, что в описанных условиях обмен отсутствует как для фенильных радикалов, так и для положительных ионов.

Метильные и этильные радикалы получались фотохимическим разложением тяжелого иодистого метила (освещение 200 час. с расстояния 5 см) или тяжелого иодистого этила (освещение 100 час. с расстояния 5 см) при 15° и, кроме того, по реакции:



Эти превращения проводились в среде анизола, фенетола, метилбутилового эфира или диэтилового эфира. На содержание дейтерия анализировался растворитель и иодистый метил и бромистый этил, а в реакциях с участием магнийбромфенила — газы, образующиеся при превращении этильных или метильных радикалов.

В случае протекания реакции обмена растворитель должен приобретать дейтерий, а тяжелые галогениды или радикалы должны его терять.

Было найдено, что в фотохимических опытах имеет место обмен радикалов, достигающий в опытах с иодистым этилом 24%, а в опытах с иодистым метилом 13% от равновесного, но что обмена нет в случае радикалов $CH_3 \cdot$ и $C_2H_5 \cdot$, генерированных в реакции с C_6H_5MgBr .

Приведенные данные показывают, что обменные реакции радикалов в изученных случаях протекают с трудом. Они показывают также различие в поведении метильных и этильных радикалов фотохимического происхождения и тех же радикалов, полученных иным путем.

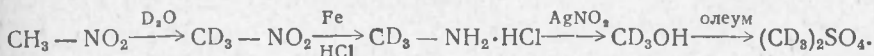
Укажем, что эти результаты не согласуются с полученными Карашем (4), обнаружившим обмен между радикалами $CH_3 \cdot$ и диэтиловым эфиром, и с данными Шоу (4), нашедшего, что иодбензол реагирует с радикалами $C_6H_5 \cdot$, давая соединения $C_6H_5-J-C_6H_5$, что должно вести к обмену.

Тяжелый бромистый этил был получен присоединением тяжелого бромистого водорода к этилену (9).

Тяжелый иодистый этил готовился нагреванием тяжелого бромистого этила с иодистым метилом в присутствии хлористого алюминия (10).

Тяжелый иодбензол синтезировался по обычной методике из анилина, содержавшего дейтерий в *о*- и *р*-положениях ядра, полученного нагреванием анилина с тяжелой водой и серной кислотой (11).

Тяжелый диметилсульфат был приготовлен нами впервые по схеме



Некоторый интерес представляют третья (12) и четвертая (13) стадии этого синтеза, впервые проведенные с тяжелыми веществами. Выход составил 34 и 70% от теоретического, дейтерий в них не терялся.

Тяжелый иодистый метил получался обычным путем из тяжелого метилового спирта.

Тяжелые диазониевые соли готовились из анилина, меченного дейтерием в *m*-положении (¹⁴).

Изотопный анализ проводился микрофлотационным методом с точностью 3%.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
13 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Harman, T. D. Stewart, S. Ruben, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2294 (1942).
² V. Vigneaud, W. G. L. Verly, J. E. Wilson et al., *ibid.*, **73**, 2782 (1951).
³ E. M. Gal, R. E. Spenger, D. N. Greenberg, J. Org. Chem., **15**, 1261 (1950).
⁴ M. S. Kharasch, D. W. Lewis, W. B. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **65**, 493 (1943).
⁵ А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 213.
⁶ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, там же, **1949**, 247.
⁷ Г. А. Разуваев, М. А. Шубенко, ДАН, **67**, 1049 (1949).
⁸ P. F. D. Shaw, J. Chem. Soc., **1951**, 443.
⁹ Г. Густавсон, ЖРФХО, хим., **16**, 95 (1884); A. J. Tullenpers, M. C. Tuyn, H. I. Waterman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **53**, 544 (1934).
¹⁰ G. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., **51**, 576 (1929).
¹¹ Г. П. Миклухин, Усп. хим., **27**, 680 (1948).
¹² E. Linnemann, Lieb. Ann., **145**, 40 (1868); **144**, 131 (1867).
¹³ J. Guyot, L. J. Simon, C. R., **169**, 795 (1919).
¹⁴ А. И. Бродский, Г. П. Миклухин, И. И. Кухтенко, И. П. Грагеров, ДАН, **57**, 463 (1947).