

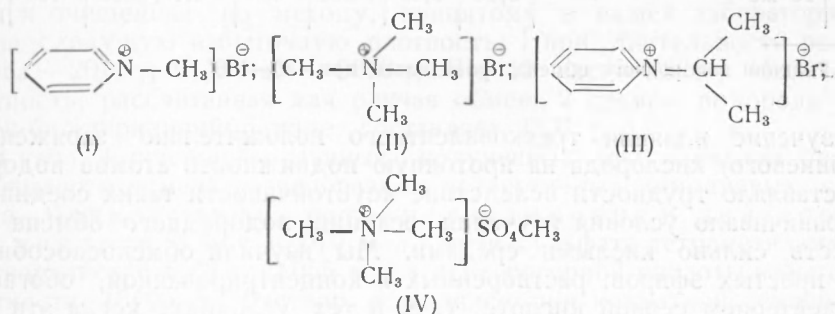
Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА
и Е. В. БЫКОВА

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЛИЯНИИ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ НА ПРОТОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ ВОДОРОДА

Решение вопроса о влиянии положительно заряженных центров на протонную подвижность атомов водорода в той же молекуле существенно как для исследования природы и механизма взаимного влияния атомов внутри молекул, так и для установления механизма некоторых реакций.

Наиболее просто поставленный вопрос можно было исследовать на соединениях с аммониевыми атомами азота.

Мы изучили обменоспособность бромистого метилпиридиния (I), бромистого тетраметиламмония (II) и бромистого изопропилпиридиния (III) при взаимодействии с донорами дейтерия.

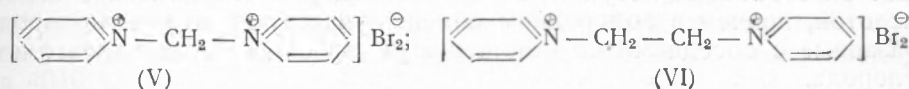


Оказалось, что даже в довольно жестких условиях эти вещества не вступают в реакцию водородного обмена с обогащенной дейтерием водой (см. табл. 1, опыты 1—6).

В отношении метилсульфата тетраметиламмония (IV) было установлено, что он не вступает в реакции водородного обмена с дейтеросерной кислотой (опыт 1а).

Из этих данных следует, что четырехвалентный положительно заряженный азот не сообщает протонной подвижности атомам водорода при соседних с ним углеродах (по крайней мере в такой степени, чтобы это могло быть обнаружено в наших условиях).

Иначе дело обстоит в том случае, если метиленовая группа находится под влиянием двух непосредственно с ней связанных аммониевых азотов. Соединенного влияния двух положительно заряженных атомов азота оказывается достаточно для сообщения протонной подвижности водородам метиленовой группы. Исследованный бромистый метиленис-пиридиний (V) оказался способным вступать в реакции водородного обмена с окисью дейтерия (табл. 1, опыты 7—10).



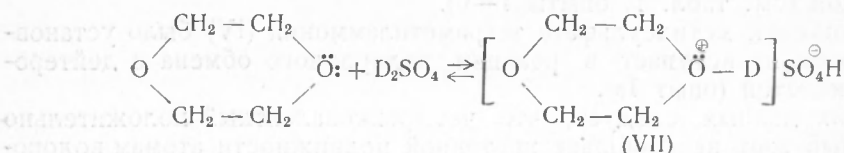
Если удалить друг от друга аммониевые азоты, поместив между ними еще одну метиленовую группу, то протонная подвижность атомов водорода вновь падает и в условиях наших опытов не обнаруживается. В соответствии со сказанным ведет себя, например, бромистый этилен-бис-пиридиный (VI) (табл. 1, опыты 11—12).

Таблица 1*

№№ опытов	Четвертичная аммониевая соль	Количество в г		Избыт. плотн. D ₂ O в γ	Время реак- ции в час	Избыт. плотн. воды сжигания соли в γ		Обмен в % от выч.
		соли	D ₂ O			выч.	найд.	
1	Метилпиридиныйбромид (I)	3,41	1,00	16900	8	на { 4280	84	2
2	То же	2,38	0,60	16900	12	3H { 3920	105	2
3	" "	2,10	0,57	16900	85	" { 4030	25	1
4	Изопропилпиридиныйбро- мид (III)	2,54	1,02	16900	8	на 1H { 1270	23	2
5	Тетраметиламмонийбро- мид (II)	2,71	2,79	5980	8	на { 3620	14	1
6	То же	3,19	2,01	15000	60	12H { 7040	15	1
7	Метилен-бис-пиридиный- бромид (V)	8,52	10,26	16900	4	" { 2700	2010	74
8	То же	8,52	10,26	16900	8	на { 2700	2370	88
9	" "	8,52	10,26	16900	12	2H { 2700	2520	93
10	" "	8,41	10,20	5640	11	" { 920	880	98
11	Этилен-бис-пиридиный- бромид (VI)	3,54	2,55	5600	8	на { 1420	25	1
12	То же	5,20	2,12	16900	85	4H { 3840	150	4

* Реакция водородного обмена проводилась при 140—150°.

Изучение влияния трехвалентного положительно заряженного (оксониевого) кислорода на протонную подвижность атомов водорода представляло трудности вследствие неустойчивости таких соединений и ограничивало условия изучения реакций водородного обмена этих веществ сильно кислыми средами. Мы изучили обменоспособность трех простых эфиров, растворенных в концентрированной, обогащенной дейтерием серной кислоте, т. е. в тех условиях, когда эти эфиры существуют в значительной степени в виде вторичных оксониевых соединений (например, VII).



Было найдено, что даже за продолжительное время (например, 400 час. при 20°) эти вещества не вступают в реакцию водородного обмена (табл. 2, опыты 1—6). Следовательно, аналогично положительно заряженному атому азота, оксониевый кислород также не вызывает протонной подвижности атомов водорода.

Эти данные интересно сопоставить с результатами наших исследований реакций водородного обмена ионов карбония (1, 2). Ионы карбония в противоположность аммониевым и оксониевым ионам обладают способностью вступать в реакции водородного обмена с серной кислотой, причем в водородном обмене участвуют атомы водорода, связанные с соседними по отношению к карбониевому центру атомами углерода.

Сравнение соединений с карбониевым углеродом с веществами, содержащими аммониевый и оксониевый центры, показывает, что первая группа веществ отличается тем, что положительно заряженный атом имеет здесь незавершенную внешнюю электронную оболочку — секстет. Напротив, внешние электронные оболочки аммониевого атома азота и оксониевого атома кислорода состоят из 8 электронов и являются завершенными. Вероятно, это различие и обуславливает столь резкую разницу в подвижности атомов водорода у этих групп соединений.

Описание опытов

Опыты по водородному обмену ониевых соединений с окисью дейтерия проводились в близких условиях, поэтому мы ограничиваемся описанием типичных реакций водородного обмена аммониевых и оксониевых соединений, представив остальные данные в виде таблиц.

1. Метилен-бис-пиридинийбромид и окись дейтерия. 8,52 г (0,03 мол.) метилен-бис-пиридинийбромида, приготовленного по методу Кронке ⁽³⁾, растворялись в 10,26 г (0,51 мол.) обогащенной дейтерием воды избыточной плотности 16900 γ. Раствор нагревался в запаянной ампуле при 140—150° в течение 12 час. Через каждые 4 часа из ампулы отбирались пробы по 3—4 мл. Из водного раствора метилен-бис-пиридинийбромида осаждался диоксаном и высушивался в вакууме (12—20 мм) при 160° в течение 12 час. Далее соль сжигалась над раскаленной окисью меди. Вода, полученная при сжигании соли и очищенная по методу, принятому в нашей лаборатории ⁽⁴⁾, имела следующую избыточную плотность: I при длительности реакции 4 часа — 2010 γ; II, 8 час. — 2370 γ; III, 12 час. — 2520 γ. Избыточная плотность, рассчитанная для случая обмена 2 атомов водорода в метилен-бис-пиридинийбромиде, составляет 2700 γ.

В табл. 1 приведены данные, полученные при изучении реакции водородного обмена разнообразных четвертичных аммониевых солей.

1а. Метилсульфат тетраметиламмония и дейтеросерная кислота. 3,49 г (0,019 мол.) метилсульфата тетраметиламмония растворялись в 5,43 г (0,055 мол.) дейтеросерной кислоты избыточной плотности 15400 γ. Раствор оставлялся при комнатной температуре

Таблица 2*

№№ опытов	Эфир	Количества в г		Избыт. плотн. D ₂ SO ₄ в γ	Время реак- ции в час.	Избыт. плотн. воды сжигания в γ		Обмен в % от выч.	
		эфира	D ₂ SO ₄			выч.	найд.		
1	Этиловый	2,95	1,49	15450	60	для 4Н {	980	44	4
2	"	3,47	1,86	15450	71		1040	39	4
3	Бутиловый	3,47	2,56	16400	118		1190	24	2
4	"	3,07	3,98	16400	474	для 8Н {	1680	22	2
5	Диоксан	4,85	2,32	16350	120		3950	12	1
6	"	7,63	2,90	16350	410		6050	108	2

* Реакция водородного обмена проводилась при 20°.

на 50 час., после чего аммониевая соль осаждалась эфиром, тщательно промывалась сухим эфиром и сушилась в вакууме. Избыточная плотность воды сжигания метилсульфата тетраметиламмония составляла 140 γ, рассчитанная для случая обмена 12 атомов водорода 4040 γ.

2. Этиловый эфир и дейтеросерная кислота. 2,95 г (0,067 мол.) этилового эфира смешивались с 1,49 г (0,015 мол.) дейтеросерной кислоты избыточной плотности 15450 γ . Гомогенный раствор оставлялся при комнатной температуре на 60 час., после чего эфир отгонялся от реакционной смеси и сжигался. Избыточная плотность воды сжигения этилового эфира и составляла 44 γ , рассчитанная для случая обмена 4 атомов водорода 980 γ .

Результаты опыта показывают, что оксониевое соединение, образующееся при взаимодействии этилового эфира с дейтеросерной кислотой, в реакцию водородного обмена не вступает.

В табл. 2 приведены данные, полученные при изучении реакции водородного обмена оксониевых соединений.

Поступило
8 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, 94, № 1, 69 (1954). ² В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, ДАН, 92, 341 (1953). ³ F. Kröhnke, Ber., 66, 1387, 1391 (1933); 83, 50 (1950). ⁴ А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 592 (1949).