Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ХИМИЯ

В. В. ФЕСЕНКО и И. П. ГРАГЕРОВ

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В ОКСИБЕНЗОЛАХ И В НИТРОФЕНОЛАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 X 1954)

В ряде работ найдено, что кислород гидроксильных групп спиртов и фенолов не обменивается с кислородом воды, за исключением трианизилкарбинола в кислом растворе ([1]) и силанолов ([2]), в которых обмен, повидимому, обусловлен сильной поляризацией связей $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}H$ и $\overset{+}{Si}-\overset{-}{O}H$. Мы предполагали, что соответствующие заместители могут вызвать обмен также в фенолах и с этой целью изучили его в нескольких нитрофенолах и более подробно во всех шести ди- и триоксибензолах.

Обмен изучался по уменьшению содержания O^{18} в тяжело-кислородной воде, обогащенной этим изотопом в 4—5 раз и освобожденной от избыточного дейтерия. В разных опытах был применен обычный флотационный метод ([3]), дававший точность до 1%, а также разработанные в нашей лаборатории варианты микрофлотационного и масс-спектрометрического анализа, дававшие точность 2—4%. Вкратце последние методы заключаются в следующем. Был применен микропоплавок типа Гильфилана, но без мембраны, флотационное равновесие которого достигалось изменением температуры. При масс-спектрометрическом анализе измеряется отношение высот пиков масс 46 и 44 в CO_2 после обмена последнего с 20—40 мг пара исследуемой воды на раскаленной платиновой нити ([4]). При этом обменное равновесие достигается менее чем за 10 мин. В ряде опытов анализ велся двумя или всеми тремя методами со сходимостью, отвечающей указанной точности.

Обмен велся в запаянных ампулах из химически стойкого стекла. Для фенолов, растворы которых легко поглощают кислород, применялись ампулы с двумя отростками, в которые помещались навески вещества и воды. После откачки и запаивания ампула опрокидывалась, чем достигалось смешивание обоих компонентов. Перед обычной очисткой воды для анализа органические примеси в ней разрушались перегонкой в вакууме над раскаленной платиновой проволокой. При этом стенки трубки оставались при температуре значительно более низкой, чем та, при которой возможно начало кислородного обмена со стеклом. Во всех опытах обмен изучался в гомогенных растворах.

Обмен в кислой и щелочной среде велся в 1,0 *н* KOH и 1,0 *н* H_2SO_4. Кислород серной кислоты заметно не обменивается с кислородом воды за 3 мес. при комнатной температуре, но при температуре выше 100° наблюдался неполный обмен за несколько часов. Для устранения этой неопределенности раствор H_2SO_4 предварительно прогревался 3 часа при 150°, что обеспечивало полный обмен.

В кинетических опытах константа скорости вычислялась из мономолекулярного уравнения. Найденные величины $\ln(1-z)$ (где z — доля обмена от равновесного) в функции от времени вполне удовлетворительно укладываются на прямую. В табл. 1 приведены величины найденных констант скорости. В ней очень быстрый обмен отвечает полному обмену менее чем за 30 мин., нужных для растворения и вакуумной отгонки воды для анализа (K больше 5—10 час$^{-1}$), а отсутствие обмена — величине меньшей, чем 10^{-3} час$^{-1}$.

Таблица 1

Скорость обмена кислорода между оксибензолами и водой

	Фенол в мол. на 1 моль воды	Т-ра в °С	K, час$^{-1}$		
			нейтр.	1,0 н H_2SO_4	1,0 н KOH
Пирокатехин	0,35	155	нет	нет	нет
Гидрохинон	0,50	140	0,008	0,036	0,085
	0,50	155	0,018	0,077	0,21
	0,50	170	0,027	0,16	(0,75)
Резорцин	0,50	100	нет	0,017	нет
	0,50	115	„	0,072	„
	0,50	130	„	0,27	„
Пирогаллол	0,72	150	нет	нет	нет
Оксигидрохинон					
один OH	0,16	50	—	—	1,8
то же	0,16	90	—	быстро	оч. быстро
„ „	0,16	130	быстро	—	—
два OH	0,16	130	нет	быстро	оч. быстро
Флороглюцин	0,04	90	—	оч. быстро	оч. быстро
	0,14	125	0,18	„ „	„ „
	0,23	140	0,41	„ „	„ „
	0,23	155	0,76	„ „	„ „

Пирокатехин. Нет обмена за 25 час. при 155° в нейтральной, кислой и щелочной средах.

Гидрохинон. Более медленный обмен, чем в кислом растворе резорцина; значительно ускоряется кислотой и еще больше щелочью. Данные для последней при 170° недостоверны из-за частичного осмоления. Энергия активации в нейтральной и кислой средах равна 18 ккал/моль, а в щелочной выше (недостоверно: 27 ккал/моль).

Резорцин. В нейтральной среде нет обмена за 6 час. при 155°, а в щелочной — за 3 часа при 160° и за 100 час. при 100°. В кислой среде — умеренно быстрый обмен с энергией активации 27 ккал/моль.

Пирогаллол. Нет обмена в нейтральной и кислой средах за 26 час. при 150° и в щелочной за 22 час. при 140°.

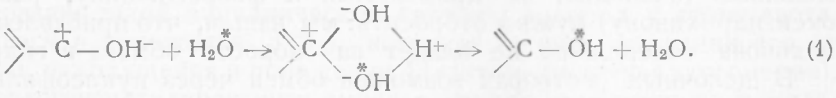
Оксигидрохинон. Обмен в одном гидроксиле идет быстро в щелочной среде уже при 50°, а в кислой медленнее; в нейтральной среде значительно медленнее. Обмен в двух остальных гидроксилах, очевидно, соседних друг к другу, протекает медленно: при 130° его нет в нейтральной среде за 5,5 час.; при 90° он заканчивается в щелочной среде за 1,5 часа и достигает 60% в кислой за 3 часа. Все эти данные не носят количественного характера из-за нестойкости растворов.

Флороглюцин. Очень быстрый обмен, заканчивающийся в кислых и щелочных растворах меньше чем за 30 мин. при 90°. В нейтральном растворе выше 100° — гораздо медленнее с энергией активации 16 ккал/моль.

С меньшей подробностью изучался обмен в нитрофенолах и *п*-бензохиноне.

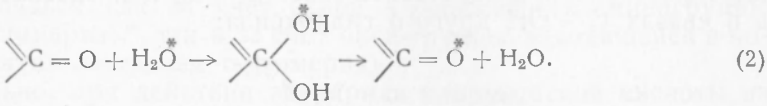
Нет обмена в кислой и щелочной среде в *о*-нитрофеноле за 60 час. при 130°, в *м*-нитрофеноле за 30 час. при 140° и в *п*-нитрофеноле за 100 час. при 160°. В 2,4-динитрофеноле за 45 час. при 140° нет обмена в кислой среде и 10% в щелочной. В пикриновой кислоте за 60 час. при 130° обмен на 55% в нейтральной и на 50% в кислой среде (расчет на один обменивающийся атом в гидроксиле). В *п*-бензохиноне при комнатной температуре за 10 дней в нейтральной среде полный обмен и 70% в кислой среде (обмен изучался в гетерогенных условиях).

Обмен в пикриновой кислоте, очевидно, связан с сильным уменьшением электронной плотности на углеродном атоме в связи C — OH под влиянием трех нитрогрупп, находящихся в орто- и пара-положениях к ней. Отсутствие заметного кислотного катализа позволяет предполагать, что обмен идет между нейтральными молекулами путем нуклеофильного замещения фенольного гидроксила гидроксилом воды:



(1)

Обмен в бензохиноне также идет через присоединение воды по двойной связи C = O, как достаточно надежно установлено для альдегидов и кетонов:



(2)

Найденные нами огромные различия в скорости обмена в оксибензолах в зависимости от числа и взаимного положения гидроксилов и от реакции среды представляют интересный пример сильного взаимного влияния гидроксильных групп в ароматическом ядре. Эти различия подчиняются некоторым качественным закономерностям. Обмен отсутствует или сильно замедлен (оксигидрохинон) в гидроксилах, если они находятся в орто-положениях друг к другу. Во всех случаях, где имеется обмен, он ускоряется кислотой и в еще значительно большей степени (кроме резорцина) щелочью. Скорость обмена растет с общим числом гидроксильных групп и она больше, если эти группы находятся в мета-положениях друг к другу; исключение составляет резорцин в нейтральной и щелочной средах.

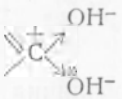
Эти особенности трудно было бы объяснить единым механизмом обмена. Повидимому, он идет несколькими путями, выяснение которых требует более обширного опытного материала. Сейчас могут быть высказаны лишь предположительные соображения.

В рассматриваемых молекулах мы встречаемся с суммарным действием нескольких эффектов, частично компенсирующих друг друга: индуктивное действие групп OH, понижающее электронную плотность в ядре и сопряжение этих групп с ядром, повышающее электронную плотность на атомах углерода в орто- и пара-положениях; в соседних гидроксилах — орто-эффекты, из которых, повидимому, наиболее существенными являются индуктивное взаимодействие обоих OH, понижающее электронную плотность на атомах кислорода каждой из них, и противоположно направленное действие водородных связей, стабилизирующее электронные оболочки этих атомов. Нужно считаться с возможностью обмена в кетонных таутомерах. В щелочных растворах обмен может идти в фенолятных анионах, где электронная плот-

ность повышена на атоме углерода в связи $C-O^-$ и в орто- и параположениях к ней. В кислых растворах обмен может идти в катионах $PhOH_2^+$, где, наоборот, электронная плотность углерода в указанных положениях понижена. Сравнение с фенолом, в котором обмена не обнаружено, показывает, что для обмена те или иные из этих эффектов должны быть усилены или ослаблены совместным действием двух или трех гидроксильных групп.

Особенно быстрый обмен в оксибензолах с гидроксилами, находящимися друг к другу в мета-положениях, удовлетворительно объясняется механизмом (2) в кетонных таутомерах, которым приписывают ряд реакций этих веществ. Этот путь, однако, требует мало обоснованных дополнительных допущений в применении к отсутствию обмена у резорцина в щелочной среде и к сравнительно легкому обмену в гидрохиноне, где таутомерное превращение должно быть затруднено. Обмен в гидрохиноне можно было приписать образованию в растворе небольшого количества *n*-бензохинона, через который обмен может идти путем окислительно-восстановительного равновесия, но такой механизм (очевидно, не применимый к флороглюцину, резорцину и оксигидрохинону) нужно отбросить: мы нашли, что прибавление *n*-бензохинона совершенно не влияет на скорость обмена в гидрохиноне.

В щелочных растворах возможен обмен через нуклеофильное замещение гидроксила фенола свободным гидроксилом щелочи (а) или гидроксилом воды (1), а в кислых — путем механизма (1). Сравнение с фенолом заставляет полагать, что в обоих случаях эти замещения идут не около ионизированной связи $C-O^-$ или оксаниевой $C-OH_2^+$, а в связях C — OH другого гидроксила:



(а)

При этом различия в скоростях обмена зависят от влияния гидроксильных групп на электронную плотность около атомов углерода, участвующих в обмене.

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

Поступило
13 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Senkus, M. Brown, J. Org. Chem., **2**, 569 (1938). [2] И. Г. Хаскин, 85, 129 (1952). [3] А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952, стр. 44. [4] I. Dostrovsky, F. S. Klein, Analyt. Chem., **24**, 414 (1952).