Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ШАТЕНШТЕЙН, К. И. ЖДАНОВА, Л. Н. ВИНОГРАДОВ
и В. Р. КАЛИНАЧЕНКО

О КИСЛОТНОМ КАТАЛИЗЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В СРЕДЕ ЖИДКОГО БРОМИСТОГО ДЕЙТЕРИЯ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 24 II 1955)

Реакции изотопного обмена водорода в растворах катализируются основаниями и кислотами. Основной катализ в протофильном растворителе — жидком дейтероаммиаке — подробно изучен ([1], [2]) и др.). В этой статье описаны опыты по кислотному катализу в протогенном растворителе жидком DBr. Катализатором служил $AlBr_3$.

Галогениды алюминия применялись для катализа изотопного обмена водорода. Поляньи с сотр. ([3]) и Клит и Лангсет ([4]) наблюдали обмен водорода между C_6H_6 и DCl в присутствии $AlCl_3$. Последние авторы этим способом приготовили C_6D_6 для спектральных измерений и установили коэффициент распределения D между связями C — H и H — Cl. Поуэлл и Рейд ([5]) изучали обмен водорода между TCl и бутанами в процессе изомеризации в присутствии $AlCl_3$. Пинес и Векгер ([6]) проводили изомеризацию и изотопный обмен в *н*-бутане, применяя $AlBr_3$ — DBr в присутствии следов олефина. В нашей лаборатории Я. М. Варшавский и С. Э. Вайсберг ([7]) использовали $AlBr_3$ для достижения равновесного распределения дейтерия между связями C — H и H — Br в бензоле и циклогексане.

В литературе ([3],[5]) высказывалось предположение о том, что обмен H катализируется сильной кислотой $HAlHal_4$. Одним из авторов статьи ([2]) катализ обмена H в ароматических углеводородах (Ar) был приписан реакции: $Ar + DBr + AlBr_3 \rightleftarrows ArD^+AlBr_4^-$, при которой углеводород реагирует как основание. Повидимому, равновесие смещено направо ввиду того, что $AlBr_3$ связывает ионы Br^- растворителя в комплексные анионы $AlBr_4^-$. То же имеет место при добавлении BF_3 к HF в присутствии Ar ([8]).

Образование карбониевых солей ароматических углеводородов с сильными кислотами сейчас доказано ([8-11]), тогда как существование кислоты $HAlHal_4$ в свободном виде опровергнуто ([10], [12]). Карбониевая соль возникает даже при пропускании газообразного HBr в бензольный раствор $AlBr_3$ ([9], [10]). Раствор проводит электрический ток.

Каталитическая активность $AlBr_3$ очень высока. В опытах, выполненных нами (*В. Р. К.* и *А. И. Ш*) с П. П. Алихановым, установлено, что уже при концентрации раствора $AlBr_3$ в жидком DBr, равной 0,1% ($3 \cdot 10^{-4}$ мол. $AlBr_3$/мол. DBr), H в C_6H_6 обменивается при 20° неизмеримо быстро, тогда как в отсутствие катализатора скорость обмена очень мала: $k = 5 \cdot 10^{-8}$ сек$^{-1}$ ([13]).

Сопоставление результатов физико-химического исследования тройной системы и большой скорости обменной реакции подтверждает представление о том, что последняя в кислой среде проходит через стадию образования поляризованного реакционного комплекса путем присоединения дейтрона к углеводороду — основанию.

В реакционном комплексе дейтрон может не полностью перейти к атому углерода, а между ним и дейтерием возникает дейтерийная связь. Скорость водородного обмена зависит от концентрации и степени полярности комплекса.

Дейтрон легче всего присоединяется к атомам с повышенной электронной плотностью. Поэтому введение в ароматическое кольцо электроположительного заместителя ускоряет обмен водорода в кислой среде. Напротив, чтобы стало возможным измерение кинетики обмена H в бензольном кольце в присутствии $AlBr_3$ и других электрофильных реагентов ($SnBr_4$, $TiBr_4$ и др.), очевидно, надо воспользоваться производными бензола с электроотрицательными заместителями*.

Мы провели предварительные опыты с 20 веществами, содержащими галоид, нитро-, циан-, сульфо- или карбоксильную группу. Проверяли растворимость веществ в жидком DBr в присутствии $AlBr_3$ и их поведение и устойчивость в растворе, намечали способ выделения после опыта и ориентировочно устанавливали степень обмена. В этой работе приводятся результаты предварительных измерений, выполненных с бензойной кислотой. Ее константы не изменялись после опыта. Дейтерий из карбоксильной группы после опыта вымывался водой.

Ингольд с сотр. ([14]) заметили, что в кислой среде возможен изотопный обмен водорода в насыщенных углеводородах, причем более реакционноспособным является углеводород с третичным атомом углерода. Они приписали это повышенной электронной плотности и предполагали сходный механизм обмена H в ароматических и алифатических углеводородах.

Изотопный обмен H в насыщенных углеводородах с D_2SO_4 изучал ряд авторов. Подробные исследования принадлежат Д. Н. Курсанову, В. Н. Сеткиной с сотр. ([15]), список последующих работ см. ([16]). Было показано, что при наличии третичного атома углерода происходит полный обмен водорода.

Мы выполнили предварительные опыты с несколькими насыщенными углеводородами, растворимыми в жидком HBr.

Метициклогексан и циклогексан пропускались через колонку с силикагелем и не давали формалитовой реакции. Бромистый водород с содержанием 2,5 и 2,8 ат. % D синтезировали из элементов; особое внимание обращалось на полноту поглощения брома. Препарат $AlBr_3$ возгонялся в вакууме при откачивании и после этого перегонялся в вакууме над тонкой алюминиевой проволокой, затем в атмосфере сухого азота им заполняли точно взвешенные ампулки, которые запаивали. Вещество имело чисто белый цвет.

В связи с тем, что галогениды алюминия изомеризуют циклогексан в метилциклопентан ([17]), проба вещества из опыта 17, в котором прошел значительный обмен, после очистки передана в лабораторию Г. С. Ландсберга, где Г. В. Перегудовым снят спектр комбинационного рассеяния. Найдены линии: 802(10), 890(0), 1030(10), 1156(3), 1270(8), 1353(2), 1449(8d). В спектре метилциклопентана наиболее сильной является линия 890 $см^{-1}$. Присутствие ее в спектре вещества после опыта указывает на образование метилциклопентана, но визуальное сравнение почернения этой линии с почернением линий циклогексана 1156 и 1348 $см^{-1}$ по оценке Г. В. Перегудова говорит, что содержание метилциклопентана не превышает 10%. В области C — D-колебаний обнаружен ряд линий, подтверждающих дейтерирование углеводорода. Заметим, что при длительных опытах в присутствии $AlBr_3$ наблюдалось выпадение маслообразного вещества (т. кип.

---

* Осложняющим фактором может быть взаимодействие с ними электрофильных реагентов.

Таблица 1

№ опыта	P_{AlBr_3}	$P_в$	$P_р$	t	$C_{AlBr_3}\cdot 10^2$	$C_р^0$	$C_в$	n	$k\cdot 10^6$	$\frac{k\cdot 10^6}{C_{AlBr_3}\cdot 10^2}$
					Бензойная кислота					
1	0,1743	0,3688	20,78	25	0,3	2,80	0,0	0,0	—	—
2	0,9785	0,3959	21,79	5	1,4	2,80	0,27	0,3	3	—
3	1,0337	0,3999	22,74	52	1,4	2,80	2,01	2	2	—
4	0,9582	0,5007	16,68	25	1,7	2,80	1,96	2	5	—
5	1,4485	0,2235	21,21	49	2,1	2,47	5,62	5	—	—
					Метилциклогексан					
6	0,3680	0,0974	20,12	21	0,6	2,47	4,10	10	—	—
7	0,4043	0,0905	12,03	17	1,1	2,47	4,34	11	—	—
8	0,7286	0,0886	15,62	21	1,4	2,47	5,22	12	—	—
9	0,9751	0,0817	15,68	21	1,9	2,47	5,90	13	—	—
10	0,3792	0,0762	13,90	46	0,8	2,47	5,84	(13,5)	—	—
					Циклогексан					
11	0,0254	0,1312	20,71	25	0,04	2,80	0,16	0,3	0,3	7
12	0,1209	0,1327	16,62	25	0,2	2,80	0,72	1	1	6
13	0,2960	0,1893	16,32	25	0,6	2,80	1,30	3	3	5
14	0,3999	0,2626	16,60	25	0,7	2,80	1,70	4	4	6
15	0,5022	0,1036	18,10	49	0,8	2,47	4,73	9	8	10
16	0,9964	0,1014	17,67	49,5	1,7	2,47	5,45	11	12	7
17	0,4950	1,4729	11,42	46	1,3	2,47	1,46	>10	—	—
18	0,9715	0,1748	19,08	312	1,5	2,80		расслоение		
19	1,0361	0,1439	17,07	312	1,8	2,80		расслоение		
20	0,8345	0,1656	7,37	312	3,4	2,80		расслоение		

213—215°; $n = 1{,}5133$), наибольшее количество которого отмечено в опыте 20.

Результаты опытов, выполненных при комнатной температуре, приводятся в табл. 1. Приняты следующие обозначения: $P_р$, $P_в$ и P_{AlBr_3} — навески, соответственно, растворителя, вещества и катализатора в граммах; C_{AlBr_3} = мол. $AlBr_3$: мол. HBr; $C_р^0$ и $C_в$ — концентрации D (ат%), соответственно, в растворителе до опыта и в веществе после опыта; t — продолжительность опыта в часах; n — среднее число атомов водорода, обменявшихся на D, вычисленное по формуле, приведенной в [13]. При расчете мы с известной долей условности принимали пока для коэффициента распределения D значение: $\alpha = 3$, которое подлежит уточнению. Значения n, приведенные в этой работе, имеют ориентировочный характер. То же можно сказать и о константах скорости обмена k, вычисленных по уравнению первого порядка (сек$^{-1}$).

Как видно из последнего столбца табл. 1, скорость обмена H в C_5H_{12} примерно пропорциональна концентрации катализатора. Водород в метилциклогексане обменивается скорее, чем в циклогексане. Циклогексан — удобный объект для сравнения каталитической активности разных электрофильных реагентов, которое нами намечается. Принимая во внимание контрольный опыт с циклогексаном, обмен H в нем трудно приписать только изомеризации, и, видимо, наличие третичного атома углерода не является необходимым условием обмена в кислой среде. Пока осталось невыясненным влияние на обмен постепенно образующегося в ходе реакции продукта и не было полностью

исключено присутствие кислорода воздуха, влияние которого на обмен возможно ([6]).

Следует особо отметить, что растворы углеводорода с третичным атомом углерода были бесцветны и прозрачны, так как одним из обоснований предположения о том, что обмен в насыщенных углеводородах вызывается окислением третичного атома водорода с последующим образованием катионного центра, является окрашивание при обмене сернокислотного слоя в красный цвет * ([15, 16, 18]). Подчеркивается, что при контакте с CH_3CO_2D и D_3PO_4, не обладающими окислительным действием, обмен водорода отсутствует даже в углеводородах с третичным атомом углерода. Это, вероятно, обусловлено тем, что сила названных кислот недостаточна, чтобы образовался реакционный комплекс с насыщенным углеводородом, являющимся исключительно слабым основанием. Серная кислота (98%) гораздо сильнее 100% ортофосфорной кислоты: значения функции кислотности H_0 для них равны, соответственно, —9,4 и —5,2. Так же как при обмене водорода между антраценом и серной кислотой ([19]), при обмене с изобутаном ([20]) отмечена линейная зависимость скорости обмена от функции кислотности серной кислоты разных концентраций. В первом случае доказано, во втором предполагается, что фактором, определяющим скорость обменной реакции, является образование комплекса между сильной кислотой и углеводородом — основанием.

Изотопный обмен водорода, наблюдающийся в некоторых насыщенных углеводородах с D_2SO_4, DBr — $AlBr_3$, DF и DF — BF_3 ([21]), видимо, связан с исключительно высокой кислотностью среды, о которой можно судить и по независимым данным.

Приносим благодарность Г. В. Перегудову за измерение спектра, Б. А. Казанскому и А. Ф. Платэ за предоставление препаратов, В. М. Басмановой за помощь в работе.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
11 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Л. Н. Васильева, ДАН, **94**, 923 (1954); **95**, 115 (1954). [2] А. И. Шатенштейн, Усп. хим., **21**, 914 (1952). [3] J. Kenner, M. Polanyi, P. Szego, Nature, **135**, 267 (1935). [4] A. Klit, A. Langseth, Z. phys. Chem., **176**, 65 (1936). [5] T. M. Powell, E. B. Reid, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1020 (1945). [6] H. Pines, R. C. Weckher, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2518 (1946). [7] А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, **85**, 157 (1952). [8] D. A. McCauley, A. P. Lien, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2013 (1951). [9] H. C. Brown, W. J. Wallace, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6268 (1953). [10] D. D. Eley, P. J. King, J. Chem. Soc., **1952**, 2517. [11] C. Reid, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3264 (1954). [12] H. C. Brown, H. W. Pearcell, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4681 (1951). [13] В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, ДАН, **91**, 577 (1953). [14] C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., **1936**, 1643. [15] В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов и др., ДАН, **85**, 1045 (1952). [16] Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Усп. хим., **23**, 641 (1954). [17] Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк и др., ЖОХ, **21**, 2160 (1951). [18] В. Ф. Лаврушин, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, **97**, 265 (1954). [19] V. Gold, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4543 (1953). [20] O. Beek, J. W. Otwos et al., J. Chem. Phys., **17**, 297 (1949). [21] Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, ДАН, **95**, 297 (1954). [22] G. S. Gordon, R. L. Barwell, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2355 (1949).

* Судя по данным Гордона и Барвелла ([22]), нет прямой зависимости между окраской сернокислотного слоя, степенью окисления углеводорода (выделение SO_2) и скоростью изотопного обмена водорода в углеводородах с третичным атомом углерода.