

Г. П. МИКЛУХИН

## РЕАКЦИОННОСТЬ АТОМОВ ВОДОРОДА В СОЛЯХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 22 XI 1949)

В органической химии известен ряд реакций, в которых соли той или иной кислоты, образованные различными металлами, реагируют различно. Например, галоидные алкилы образуют с азотистокислым калием эфиры, а с азотистокислым серебром — нитропарафины.

В этой работе были исследованы обменные реакции между различными солями уксусной кислоты и тяжелой водой с целью выяснения влияния замены одного металла другим на изменение способности к изотопному обмену атомов водорода метильной группы кислотного остатка.

В литературе по этому поводу имеются указания<sup>(1)</sup> о том, что полупериод обмена между уксусной кислотой, а также уксуснокислым калием и тяжелой водой составляет примерно 100 час. при 160°. Так же медленно обменивается и уксуснокислый натрий<sup>(2)</sup>. Уксуснокислое серебро<sup>(3)</sup> быстрее обменивает свои атомы водорода.

Многу были исследованы реакции обмена при  $150 \pm 3^\circ$ , без применения катализаторов. Навески сухих уксуснокислых солей и тяжелой воды нагревались в запаянных стеклянных ампулах различное время, затем вода (включая кристаллизационную) отгонялась из смеси в вакууме при 120—150°. Число обменивающихся атомов водорода в соли определялось по уменьшению содержания дейтерия в отогнанной воде по сравнению с исходной.

Исследование показало, что атомы водорода метильных групп различных уксуснокислых солей обладают резко отличающейся способностью к водородному обмену. Полупериоды обмена исследованных солей при 150° составляют:  $\text{Pb}(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ —7 час.,  $\text{Hg}(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ —30 час.,  $\text{Cd}(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ —60 час.,  $\text{Co}(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ —120 час.,  $\text{NaOOC}\cdot\text{CH}_3$ —170 час.

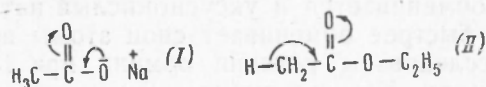
Изученные менее подробно уксуснокислые соли кальция и бария обмениваются, во всяком случае, не быстрее уксуснокислого натрия.

Во всех опытах количество молей воды превышало количество молей соли в 2—3 раза. При таком соотношении смеси уксуснокислых свинца и натрия с водой представляли собой гомогенные растворы. Во всех остальных случаях обмен происходил в гетерогенных двухфазных системах (раствор—твердая соль). Это различие физического состояния не объясняет различия в скоростях обмена, так как, во-первых, специально поставленные опыты, в которых применялись количества воды, достаточные для растворения солей, показали, что скорость обмена при этом заметно не изменяется, и во-вторых, атомы водорода метильных групп уксуснокислых свинца и

натрия обладают совершенно различной реакционной способностью, несмотря на то, что обе соли обменивались в растворенном состоянии. Различная способность солей к водородному обмену не может быть приписана также и гидролизу некоторых из них, так как свободная уксусная кислота, как было указано выше, обменивается с тяжелой водой очень медленно даже в присутствии основных катализаторов (1).

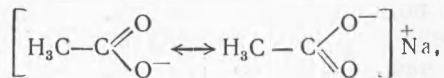
Объяснение различной реакционной способности атомов водорода солей может быть найдено в том, что обмен происходит в небольшом остатке недиссоциированных молекул соли, присутствующих в растворе. В тех случаях, когда исследованные здесь соли нацело распадаются в растворе на обычные ионы, влияние катиона на реакционную способность метильных водородов должно быть приписано различной деформации аниона катионом.

Известно, что уксусноэтиловый эфир обменивает водороды метильной группы значительно быстрее, чем уксусная кислота или уксуснокислый натрий (4). Этильный радикал не способен оказывать непосредственное влияние на водороды  $\text{CH}_3$ -группы. Можно предположить, однако, что различие в способности к обмену между уксусной кислотой и ее эфиром объясняется различной степенью ковалентности связей  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ . Очевидно, что если связь  $\text{O}-\text{R}$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , металл и т. д.) имеет ионный характер, то поляризация связи  $\text{C}=\text{O}$ , имеющейся в эфире, в направлении превращения в связь  $\text{C}-\text{O}^+$  не может оказывать активирующего влияния на атомы водорода  $\text{CH}_3$ -группы, как это имеет место, например, в ацетоне, так как на кислород этой связи будет оттягиваться преимущественно свободный отрицательный заряд от кислорода  $\text{O}-\text{R}$ -связи (I). Однако, если связь  $\text{O}-\text{R}$  ковалентна, то на кислород поляризованной  $\text{C}=\text{O}$ -связи будут оттягиваться электроны от других связей в молекуле, в частности и от связей  $\text{C}-\text{H}$  метильной группы (II).



В связи с этим на атомах водорода метильной группы появляется некоторый положительный заряд, и они становятся более подвижными.

В иной интерпретации сказанное равнозначно известному положению о том, что в уксуснокислом натрии катион связан с анионом кислоты в целом:



и обычной двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  в этой соли нет, тогда как в уксусноэтиловом эфире такая связь имеется и ее поляризация проявляется в увеличении полярности  $\text{H}-\text{C}$ -связи.

Исходя из этих соображений, различное влияние металлов на реакционную способность атомов водорода групп можно приписать тому, что связи кислород—металл обладают различной степенью ковалентности. Очевидно, что металл должен тем сильнее активировать атомы водорода, чем более ковалентна его связь с кислородом в молекуле соли.

Степень ковалентности той или иной связи может быть найдена на основании данных об электроотрицательностях  $X$  атомов, соста-

вляющих эту связь. Имеющиеся данные (<sup>5,6</sup>) об электроотрицательностях интересующих нас элементов E и вычисленных из разностей электроотрицательностей кислород — элемент  $X_O - X_E$  и степени ковалентности связей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Степени ковалентности связей

Элемент	$\chi$	$X_O - X_E$	Степень ковалентности в %
O . . . . .	3,5	—	—
Na . . . . .	0,9	2,6	18
Ba . . . . .	0,9	2,6	18
Ca . . . . .	1,0	2,5	20
Cd . . . . .	1,5	2,0	37
Co . . . . .	1,7	1,8	45
Pb . . . . .	1,8	1,7	51
Hg . . . . .	1,9	1,6	53
C . . . . .	2,5	1,0	78
H . . . . .	2,1	1,4	61

Сравнение данных, приведенных в табл. 1, с результатами исследования способности производных уксусной кислоты к обмену приводит к качественному подтверждению высказанного выше предположения. Действительно, соединения, содержащие связи O—E, характеризующиеся незначительной долей ковалентности (~20%), обмениваются трудно (соли Na, Ca, Ba). С увеличением степени ковалентности до 40—50% способность к обмену резко возрастает (соли Cd, Co, Pb, Hg). Дальнейший рост степени ковалентности связи O—E ведет к еще большему увеличению способности к обмену (уксусно-этиловый эфир, связь O—C).

Некоторая несогласованность между порядком увеличения степени ковалентности и ростом способности к обмену внутри каждой группы (например, связь Cd—O менее ковалентна, чем связь Co—O, однако соль кобальта обменивается медленнее соли кадмия) может быть приписана неточности данных о степени ковалентности связей, а также другим факторам, которые сейчас учесть трудно (рН среды и др.).

Уксусная кислота обменивает атомы водорода в  $CH_3$ -группе медленно, что, казалось бы, противоречит высказанному выше предположению, так как связь O—H должна быть, на основании данных об электроотрицательностях, в значительной мере ковалентной. Однако за счет образования водородных связей ионный характер этой связи должен быть сильно увеличенным<sup>(7)</sup>. Поэтому данные об электроотрицательностях кислорода и водорода, повидимому, недостаточны для оценки действительной степени ковалентности связи O—H.

Таким образом, увеличение способности к обмену в производных уксусной кислоты, содержащих углеводородный радикал или тяжелый металл вместо гидроксильного водорода, следует объяснить увеличением полярности C—H-связей этих соединений. Положительный заряд на водороде связей C—H увеличивается, углерод приобретает отрицательный заряд и присоединение к нему дейтериевых атомов из раствора облегчается<sup>(8)</sup>. Очевидно, что обменные реакции этого типа должны ускоряться основаниями, способствующими отщеплению протонов. Этот дополнительный фактор, т. е. реакция среды (в результате гидролиза соли), в работе изучен не был, и требуются дальнейшие

исследования для выяснения его влияния. Основного вывода эти дополнительные факторы изменить не смогут, так как наиболее основной реакцией обладают растворы солей, обменивающихся медленно (соли Na, Ca, Ba). Однако возможно, что уксусная кислота обменивается медленно и потому, что реакция среды в этом случае кислая, тогда как растворы солей имеют обычно pH выше 7.

Выражаю благодарность руководителю лаборатории проф. А. И. Бродскому за ценные указания, обсуждение и постоянный интерес к этой работе, а также Л. Л. Червяцовой за помощь в выполнении анализов и И. П. Грагерову за дискуссию.

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

Поступило  
22 XI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Vok и K. Geib, Zs. phys. Chem., A183, 353 (1939). <sup>2</sup> D. Ives, Journ. Chem. Soc., 1938, 81. <sup>3</sup> R. Herbst and D. Rittenberg, Journ. Org. Chem., 8, 360 (1943). <sup>4</sup> W. G. Brown and K. Eberley, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 113 (1940). <sup>5</sup> Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 65. <sup>6</sup> M. Haissinsky, Journ. chim. phys., 46, 298 (1949). <sup>7</sup> Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 326. <sup>8</sup> А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1949).