Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ХИМИЯ

Г. П. МИКЛУХИН и А. Ф. РЕКАШЕВА

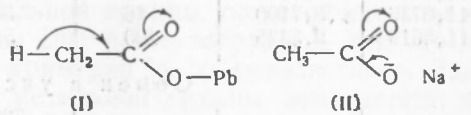
ПОДВИЖНОСТЬ ВОДОРОДА В СОЛЯХ И ПРОИЗВОДНЫХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 16 IX 1954)

I. Протонная подвижность водорода в метильной группе уксусной кислоты и различных ее солей с общей формулой CH_3COOM (M — металл или водород) резко изменяется с изменением химической природы заместителя M. Это было доказано нами при исследовании скоростей обменных реакций уксусной кислоты и ее солей с тяжелой водой ([1]) и способности этих солей к конденсации с бензойным альдегидом ([2]). По подвижности водорода исследованные соединения располагаются в следующий ряд: $M = C_2H_5 > Pb > Ag > Hg > Cd > H > Na$.

Зависимость подвижности водорода метильной группы от химической природы солеобразующего металла была нами объяснена влиянием полярности связи O — M на сопряжение C = O и C — H-связей ($\sigma - \pi$-сопряжение).

Если связь O — M в значительной степени ковалентна, как, например, в свинцовой или ртутной солях, то эффект сопряжения распространяется в более или менее равной мере на симметрично расположенные относительно карбонила связи O — M и C — H, оттягивая их электроны к кислороду C = O-группы. Вследствие этого водород C — H-связей приобретает частичный положительный заряд, что облегчает его отщепление в виде протона, а следовательно, и изотопный обмен (I). Если же связь O — M полярна, то электроны карбонильной группы взаимодействуют преимущественно с подвижной парой электронов этой связи, а на ковалентные C — H-связи влияние сопряжения распространяется лишь в слабой степени (II).



(I) (II)

Обменные реакции солей уксусной кислоты с тяжелой водой протекают в условиях основного катализа. Представляло интерес изучить закономерности обмена также в кислой среде. Мы остановились на тяжелой безводной уксусной кислоте CH_3COOD в качестве донора дейтерия. В этом растворителе реакции сольволиза

$$CH_3COOM + CH_3COOD \rightarrow CH_3COOD + CH_3COOM \qquad (III)$$

не меняют химического состава реагирующих смесей. В то же время обмен изотопов водорода

$$CH_2COOM + CH_3COOD \rightarrow CH_2DCOOM + CH_3COOH \qquad (IV)$$

мог быть легко изучен.

Тяжелая уксусная кислота CH_3COOD была получена добавлением известного количества окиси дейтерия к обычной безводной уксусной кислоте с т. кип. 117—117,4° при 754 мм рт. ст. и т. заст. 16,3—16,5°.

Таблица 1

Водородные обменные реакции между различными производными уксусной кислоты и тяжелой уксусной кислотой CH_3COOD

Вещества, г	CH_3COOD, г	Продолжит. реакции, час	Содерж. D в гидроксиле исходн. уксусн. к-ты в γ	Содерж. D в воде от сожжения веществ после обмена, в γ		Число обменявшихся атомов водорода в CH_3-группах обеих компонент реакции
				вещества	уксусн. к-та	
Обмен с уксусным ангидридом						
4,9847	5,2133	11 мес.*	7280	0	—	0
4,9639	5,3323	11 мес.*	7280	0	—	0
9,7105	9,1693	0	5000	140	1120	0,1
9,7778	9,2621	2	5410	620	—	1,4
9,2140	9,1935	5	5460	680	770	2,0
9,6689	9,4114	8	10200	1300	1360	2,5
10,7485	9,3473	15	9100	910	—	2,9
9,5108	9,2330	16	9650	1250	1260	2,9
9,6807	9,3252	24	9650	1250	1250	3,0
9,9004	9,9005	70	9650	—	1320	3,0
Обмен с уксуснокислым калием						
9,3302	9,5465	0	10400	590	2330	0,2
9,2125	7,3395	2,5	6100	730	1110	1,0
7,0234	12,9337	4	6200	1080	—	1,7
9,3030	7,2670	6,5	6100	910	960	2,1
8,3244	9,2691	14	5370	930	970**	4,6
8,1148	9,3042	24	5370	950	970	2,8
8,0455	9,6443	30	9300	1680	1680	3,0
7,0203	10,0944	106	9000	1710	1690	3,0
Обмен с уксуснокислым свинцом						
11,8034	9,5983	0	10000	70	2480	0,02
11,5096	9,7057	8	10000	1520	—	0,3
11,6736	8,7100	16	5880	980	990**	2,0
11,8619	9,3325	200	5160	960	960**	3,1
Обмен в уксусной кислоте						
			7280	0	Уксусная	0
		11 мес.*	7280	2	кислота	0
		11 мес.*	6200	240	сжигалась	0,1
		9	6200	450	в виде ка-	0,3
		24	6200	860	лиевой соли	0,7
		100	6200	1100		1,1
Обмен с этилацетатом						
17,5927	11,8807	11 мес.*	7280	0	20**	0***
17,6230	12,0100	11 мес.*	7280	0	50**	0***
17,5724	12,0086	6,5	7280	20	140**	0,03*** 0,07****
16,1486	10,6625	13	9600	230	1270**	0,17*** 0,20****
8,1023	10,5335	60	6200	160	760**	0,40*** 0,70****

* Запаянные ампулы стояли при комнатной температуре.

** Вода от сожжения калиевой или свинцовой солей, полученных из уксусной кислоты после обмена.

*** Число обменявшихся атомов водорода в CH_3-группе эфира.

**** То же для уксусной кислоты.

Через час к раствору прибавлялось вычисленное количество уксусного ангидрида. Полученная кислота застывала при 16,3—16,5° и имела показатель преломления n_D^{20} 1,3712—1,3717 (в разных образцах исходной кислоты). Содержание дейтерия в полученной уксусной кислоте определялось флотационным методом по плотности воды от ее сожжения.

Навески сухих солей и производных уксусной кислоты нагревались

в течение различных промежутков времени с тяжелой уксусной кислотой в запаянных стеклянных ампулах при $150 \pm 5°$. Отделение уксусной кислоты от солей производилось отгонкой ее в вакууме при 150°. Оба компонента обменной реакции сжигались. Уксусная кислота сжигалась или непосредственно или после нейтрализации поташом. По анализу воды от сожжения определялось содержание дейтерия в исследуемых веществах.

Разделение смесей уксусной кислоты с уксусным ангидридом производилось путем трехкратного фракционирования. Ангидрид после определения показателя преломления сжигался над окисью меди. Содержание дейтерия в уксусной кислоте определялось как описано выше. Отделение уксусной кислоты от ее эфира осуществлялось путем нейтрализации кислоты поташом и экстрагирования уксусноэтилового эфира из смеси серным эфиром. Уксуснокислый калий и уксусноэтиловый эфир сжигались после тщательного высушивания.

Точность наших измерений составляет от 0,1 до 0,3 обменивающихся атомов водорода, в зависимости от их общего количества.

Полученные данные о скоростях обменных реакций производных уксусной кислоты с тяжелой уксусной кислотой приведены в табл. 1. Числа обменивающихся атомов водорода вычислялись по обычному уравнению баланса дейтерия ([3]). Как видно из приведенных в таблице данных, уксусный ангидрид довольно быстро обменивает атомы водорода своих метильных групп на дейтерий из гидроксильной группы тяжелой уксусной кислоты; обменное равновесие достигается за 20—24 часа при 150°. Почти с такой же скоростью происходит обмен водорода метильных групп уксуснокислого калия; обменное равновесие в этом случае достигается за 28—30 час. Значительно медленнее обменивается водород в молекулах уксуснокислого свинца; ориентировочно можно считать, что равновесие в этой системе достигается за 170—200 час. Обмен водорода метильной группы уксусной кислоты на дейтерий ее гидроксильной группы еще более затруднен, так что за 100 час. при 150° обмен достигает примерно $^1/_3$ от равновесного. Еще медленнее обменивается водород метильной группы этилацетата; за 100 час. достигается примерно 20% обмен*.

Во всех исследованных системах, кроме последней, мы наблюдали, что воды, полученные при сожжении исследуемого вещества, и воды, полученные при сожжении калиевой соли уксусной кислоты, имеют примерно одинаковую плотность. Это свидетельствует о том, что во время обменной реакции происходит также обмен ацетильных групп (схема III). Однако в случае уксусноэтилового эфира обмен ацетильных групп если и идет, то медленнее изотопной обменной реакции. Недавно аналогичные данные об обмене ацетатными остатками между различными солями и производными уксусной кислоты были получены при помощи радиоактивного изотопа углерода ([4]).

На основании наших данных исследованные производные уксусной кислоты можно расположить в следующий ряд, в котором скорость обмена уменьшается слева направо: $M = CH_3CO > K > Pb > H > C_2H_5$. Порядок расположения заместителей в этом ряду противоположен найденному нами при изучении обменных реакций в водных растворах.

Влияние заместителей M в производных уксусной кислоты на скорость обмена водорода в их метильных группах и в этом случае может быть объяснено различием степеней ковалентности соответствующих O — M-связей. В солях типа уксуснокислого калия свободное смещение электронов от полярной O — K-связи приводит к появлению на карбонильном кислороде этой соли значительного отрицательного заряда,

---

* В проведении опытов принимали участие И. Райхер, В. Пик и О. Момченко.

т. е. придает соли ясно выраженный основной характер. Вследствие этого в системе образуется значительное количество ионов лиония ([5]):

$$CH_3COOH + CH_3COOK \rightleftarrows [CH_3COO]^- + [CH_3COOKH]^+ \quad (V)$$
(a)

Атомы водорода метильной группы в таком положительном ионе должны обладать значительно большей подвижностью, чем в молекуле исходной соли, так как положительный заряд иона распределяется на все связи в молекуле, в том числе и на связи C — H (ср. ([7])). Благодаря протолитической реакции (V) в системе увеличивается концентрация ионов ацетата — акцепторов водорода из C — H-связей, что также должно ускорять обменную реакцию согласно представлению донорно-акцепторного механизма ионных реакций ([6]).

В отличие от уксуснокислого калия, свинцовая соль уксусной кислоты и тем более уксусноэтиловый эфир представляют собой значительно более слабые основания. Связи O — Pb и O — C_2H_5 ковалентны, смещение электронов в них к карбонильному кислороду затруднено, и последний обладает лишь очень малым отрицательным зарядом. Протолитическое равновесие типа (V) сдвинуто в этих случаях влево, и концентрация как ионов лиония, так и акцепторов протонов низка. Все это обусловливает медленное течение обменной реакции.

Причина высокой подвижности водорода в уксусном ангидриде пока еще не ясна. Результаты опытов с уксусной кислотой, как и опытов обмена ее с водой ([1]) говорят о значительной ковалентности связи OH в ней.

Полученные данные согласуются также и с несколько иной точкой зрения на механизм обменной реакции. Можно предположить, что в описанных выше условиях обмен в действительности происходит только в метильной группе уксусной кислоты, а соли и другие производные играют роль катализаторов. Чем сильнее основания, присутствующие в смеси, тем быстрее протекает обменная реакция. Медленная обменная реакция сопровождается быстрым обменом ацетатных остатков. Поэтому результат получается такой, как если бы обменивались сами соли. Уксуснокислый калий представляет собой сильное основание, уксуснокислый свинец — основание значительно более слабое. Естественно, что в присутствии первого из указанных соединений обмен катализируется сильнее, чем в присутствии второго из них. Согласно этой точке зрения, являющейся, в сущности, иной интерпретацией рассмотренного выше механизма обмена, различие в скоростях обменной реакции в присутствии различных солей уксусной кислоты объясняется опять-таки различием в степени ковалентности связей O — M.

II. В дополнение к прежним данным нами были поставлены опыты обмена между тяжелой водой и натриевыми и свинцовыми солями пропионовой, масляной, капроновой, нонановой и стеариновой кислот. Опыты проводились так же, как и с солями уксусной кислоты ([1]). Полученные данные свидетельствуют о том, что с ростом числа углеродных атомов обменная реакция водорода, связанного, вероятнее всего, с α-углеродными атомами, замедляется. Свинцовые соли во всех исследованных случаях обмениваются значительно быстрее натриевых.

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

Поступило
11 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. П. Миклухин, ДАН, **70**, 437 (1950); ЖФХ, **25**, 688 (1951). [2] Г. П. Миклухин, ДАН, **73**, 117 (1950). [3] А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, Г. П. Миклухин, ЖФХ, **24**, 968 (1950). [4] E. A. Evans, J. L. Huston, I. H. Norris, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4985 (1952). [5] А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, М., 1941. [6] Е. А. Шилов, ДАН, **18**, 643 (1938); Е. А. Шилов, А. А. Ясников, ДАН, **84**, 297 (1952); C. Swain, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2534, 2538 (1952). [7] Г. П. Миклухин, Усп. хим., **18**, 237 (1949).