

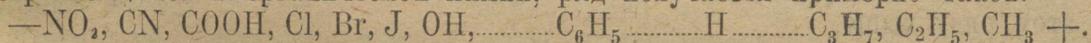
К вопросу о значении электрохимического характера элементов и радикалов в органической химии.

В химии давно укоренилось представление об электроположительном и электроотрицательном характере элементов и радикалов. Электроположительным называется такой элемент (или радикал), атом которого (или соответственно группа атомов) при электролитической диссоциации образует положительный ион, и наоборот, элемент, образующий отрицательный ион, называется электроотрицательным.

Однако, к распадению на ионы способны далеко не все соединения. Между тем понятие об электрохимических свойствах оказалось настолько полезным, что желательно его распространить на всю химию. Поэтому для определения (или хотя бы для приблизительной оценки) электрохимического характера пользуются косвенными методами. Берут какой-нибудь тип соединений, достаточно сильно диссоциирующих, щелочь или кислоту, подставляют туда различные атомы или радикалы и смотрят, как изменяются кислотные или основные свойства. Если основные свойства усилились, то значит, взятый радикал или атом более электроположителен, чем тот, который был раньше. Так, заменяя в гидроксиде аммония $\text{NH}_4 \text{OH}$ — довольно слабой щелочи — водородные атомы на метильные группы, мы имеем ряд переходов к гидрату окиси тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4 \text{NOH}$, сравнимому по своим свойствам с едким натром (отношение констант диссоциации = 0,92 : 1). Отсюда: метил электроположительнее водорода. Поставив вместо водорода фенил, получим более слабую щелочь; трифениламин $(\text{C}_6 \text{H}_5)_3 \text{N}$, где вместо всех трех водородов аммиака стоят фенильные группы, уже вовсе не соединяется ни с водой, ни даже с сильными кислотами; следовательно, фенил отрицательнее водорода.

Такой же результат дает и сравнение силы соответствующих кислот. Если в уксусной кислоте $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ заменить водород метилом, то получившаяся пропионовая кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ слабее уксусной, триметилуксусная $(\text{CH}_3)_3 \text{C} \cdot \text{COOH}$ еще слабее, а фенилуксусная $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ сильнее.

Пользуясь этими критериями, можно было расположить элементы и радикалы в некоторый ряд. Для органических радикалов и неорганических, часто встречающихся в органической химии, ряд получается примерно такой:



Существование непрерывного ряда, без резкого деления на две части, показывает, что в сущности нельзя считать какой-нибудь элемент определенно электроположительным или электроотрицательным, а можно только сказать, что один положительнее или отрицательнее другого.

Если в молекулу какой-нибудь кислоты входит один из членов написанного ряда, и мы его заменим другим, стоящим выше, то получится кислота более сильная; радикал, стоящий ниже, ослабляет кислотные свойства. Вот, напр., константы диссоциации уксусной кислоты и некоторых ее производных:

$\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,370.	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,0152.
$\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,158.	$\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,00556.
$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,155.	$\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,00180.
$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,138.	$\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,00149.
$\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,075.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. . . 0,00134.

Надо иметь в виду, впрочем, что электрохимическое действие радикала зависит не только от его природы, но и от положения в молекуле. Приведен-

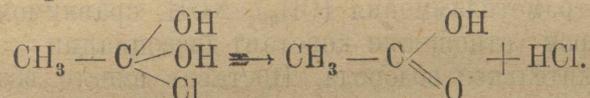
ный выше ряд выражает, так сказать, среднее распределение, пригодное для большинства случаев. Иногда наблюдаются довольно большие отклонения. Напр., NO_2 и CN оказываются электроотрицательнее галоидов только при достаточном удалении от кислотного водорода; H—O—NO_2 очень сильная кислота, а H—O—Cl —слабая, но HCl гораздо сильнее азотистой кислоты HNO_2 . Также гидроксил вообще значительно электроотрицательнее водорода; однако, пара—оксibenзойная кислота (константа диссоциации 0,00286) вдвое слабее бензойной (0,0060).

Электрохимический характер атомов и атомных групп должен влиять, конечно, не только на способность вещества к электролитической диссоциации, но и на другие его свойства.

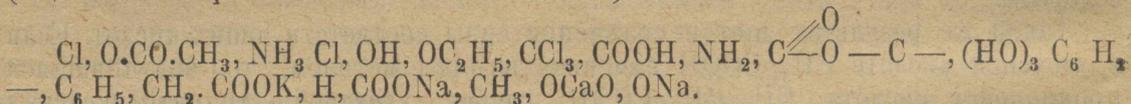
От него должна зависеть, напр., скорость распада молекул при всяких реакциях.

Приводя в порядок материал, имеющийся по вопросу об образовании двойной связи путем отщепления тех или иных групп¹⁾, я обратил внимание на ясную зависимость между направлением и легкостью расщепления и электрохимическим характером частей молекулы.

Давно известно, что если при какой-нибудь реакции получится соединение, где при одном углероде окажутся два гидроксильных, то почти всегда моментально происходит выделение воды и образуется карбонильная группа. Значит, уходит водород одного гидроксильного вместе с другим гидроксильным. Точно также из гидроксильного и хлора отщепляется хлористый водород. Если рядом стоят два гидроксильных и хлор, то уходит не вода, а хлористый водород, т. е. хлор отрывается легче гидроксильного:



Разобрав много таких реакций²⁾ можно заметить, что уходит всегда атом или радикал наиболее электроотрицательный. Пока я составил следующий ряд (еще весьма приблизительный и неполный):

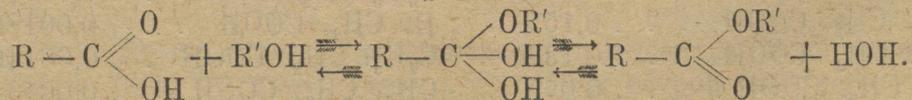


Последовательность очень близкая к тому, что мы нашли выше, определяя электрохимический характер по константе диссоциации.

Если при одном углеродном атоме находятся гидроксил и еще три каких-нибудь атома или радикала, то легче отрывается тот из них, который стоит в этом ряду выше.

Верхние члены ряда отщепляются уже при низкой температуре; соединения с хлором и гидроксильным при одном углероде совершенно не могут держаться при обыкновенных условиях; соединения с двумя гидроксильными рядом иногда бывают довольно устойчивы; метил отрывается (получение метана из уксуснокислого натрия) при высокой температуре, почти при накаливании.

Наряду с главной реакцией при этом идут, конечно, и побочные, так как обыкновенно могут отрываться и другие атомы или группы (в зависимости от разницы в электрохимическом характере). Если возможны две реакции и обе обратимы, то устанавливается известное равновесие. Типичный пример образование и омыление сложных эфиров:



1) См. предыдущую статью «О реакциях разрыва и образования двойной связи».

2) Некоторые из них см. в предыдущей статье.

Чем положительнее радикал спирта, тем крепче держится группа OR' и тем больше равновесие сдвигается в сторону образования эфира. Метил, этил и другие остатки жирных углеводов положительнее водорода; поэтому при взаимодействии равных молекулярных количеств уксусной кислоты и метилового спирта образуется 69,5% эфира и воды, с этиловым спиртом 66,6% при фенолах преобладает обратная реакция, так как фенил и т. п. отрицательнее водорода; предел здесь достигается при 1,5—2% эфира.

Если мы пойдем дальше в сторону увеличения электроположительного характера и в группе OR' поставим вместо углеводородного радикала какой-нибудь типичный металл, то вся эта группа должна держаться еще крепче.

И действительно, напр., $CH_3 - C \begin{matrix} \swarrow ONa \\ \searrow OH \\ \searrow OH \end{matrix}$ при нагревании отдает почти исклю-

чительно воду; гидролиз, т. е. распад на $CH_3 - C \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow OH \\ \searrow OH \end{matrix}$ и $NaOH$, происходит

лишь в незначительной степени. Так же из $CH_3 - C \begin{matrix} \swarrow ONa \\ \searrow OH \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$ (продукт присоединения едкого натра к уксусно-метилому эфиру) отщепляется практически нацело CH_3OH (омыление эфиров щелочами).

К интересному заключению приводит сравнение с метилом не самого натрия (который, конечно, более электроположителен), а группы ONa . Соединение $CH_3 - C \begin{matrix} \swarrow ONa \\ \searrow ONa \\ \searrow OH \end{matrix}$ отщепляет при нагревании CH_4 , т. е. ONa оказывается как-будто положительнее CH_3 . Правда, это нельзя считать вполне доказанным, так как именно эта реакция может идти до конца просто потому, что один из продуктов удаляется (газ), а продукты другой возможной реакции: CH_3COONa и $NaOH$ остаются вместе и продолжают принимать участие в процессе. Но во всяком случае радикал ONa оказывается сравнимым по своим электрохимическим свойствам с метилом.

Итак, изучение процессов расщепления, сопровождающихся образованием карбонильной связи, дает нам некоторое средство судить об электрохимическом характере большого ряда самых разнообразных элементов и радикалов. Пока можно говорить лишь о приблизительной оценке, а не о точном определении, но мне кажется, что этот способ доступен дальнейшей разработке. Надо на подходящих примерах проделать ряд измерений скоростей реакции. К таким относятся работы Н. А. Меншуткина над этерификацией спиртов, но необходимо поставить вопрос шире, распространить наблюдения на самые разнообразные радикалы. Тогда можно будет вывести количественные зависимости, связать их с тем, что дает исследование электролитической диссоциации и т. д.

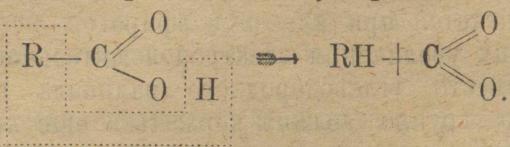
Зная эти зависимости, составив ряд в несколько раз более полный, чем тот, который набросан мною, и снабдив его цифрами, так или иначе выражающими прочность связей,—можно надеяться с одной стороны глубже проникнуть в строение молекул (так как прочность связи зависит от расположения электронов и атомных ядер), с другой стороны применить это на практике, к лабораторной работе.

Намеченная общая законность охватывает громадную область, притом как раз в органической химии, где до сих пор царит грубый эмпиризм. Найдено, напр., опытом, что для отщепления карбоксила от кислот их лучше всего нагревать со щелочами или известью, что эфиры омыляются щелочами, а амиды и щелочами и кислотами и т. п. Эти факты отчасти находили себе объяснение, но некоторые из них оставались непонятными; напр., всех

удивила в свое время открытая В. Н. Ипатьевым реакция каталитического окисления спиртов в альдегиды.

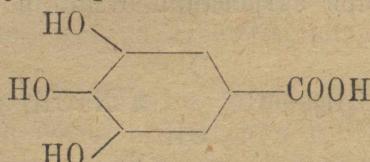
Теперь мы имеем следующее:

Распад карбоновой кислоты на углеводород и CO_2 заключается в том, что отрывается водород гидроксила и разрывается связь между углеводородным остатком и карбоксильным углеродом:



При достаточно электроотрицательном радикале это достигается простым нагреванием.

Поэтому, напр., галловая кислота



теряет CO_2 довольно легко.

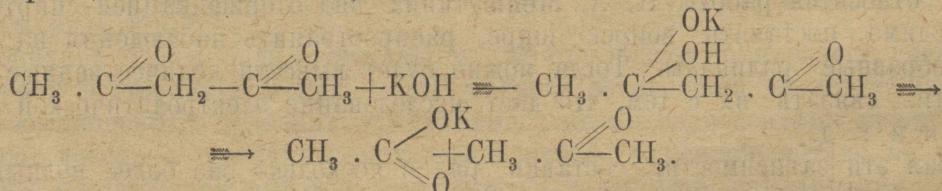
Но бензойную кислоту так разложить уже почти не удастся.

Для разложения этой кислоты, а также уксусной, пользуются тем, что можно облегчить образование карбонильной связи, уничтожив уже имеющуюся такую связь (двойная связь производит некоторое напряжение в молекуле и поэтому, если она существует, то вторая у того же атома образуется труднее). Этого можно достичь путем предварительного присоединения какой-нибудь другой молекулы. Если присоединить воду, то у нас ничего не выйдет.

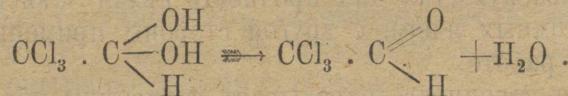
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ конечно образуется, но она так непрочна, что ее нельзя даже изолировать. При этом она теряет обратно воду, так как гидроксил электроотрицательнее метила. Чтобы отщепился метан, надо оставить один гидроксил, а другие заменить группами, стоящими в написанном выше ряду ниже метила, т. е. группами ONa . Тогда при нагревании уходит метан и остается углекислый натрий.

Вообще для разрыва связи между карбонильным углеродом и остальной углеродной цепью молекулы, уничтожают карбонильную связь, заменив кислород двумя одновалентными группами. Из них одна должна содержать элемент, легко отщепляемый от кислорода и в то же время прочно прицепляющийся к углероду, т. е. водород, а другая сама должна держаться при углероде крепче какого-нибудь конца цепи. Этим требованиям удовлетворяет присоединение щелочей.

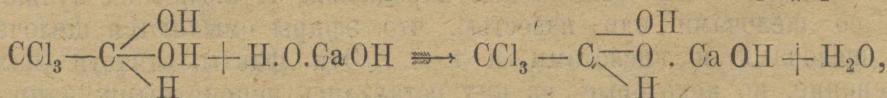
Поэтому кислоты разлагаются нагреванием их солей со щелочами; β -дикетоны расщепляются также щелочами:



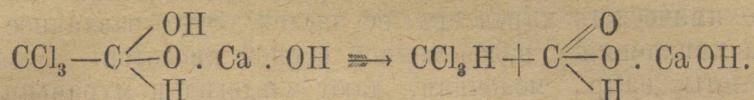
Хлораль легко присоединяет воду, но при простом нагревании отдает ее же, так как гидроксил электроотрицательнее трихлорметила:



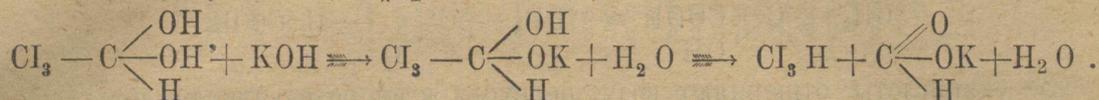
Если же в одном гидроксиле заменить водород металлом—обыкновенно берут кальций—, то очень легко происходит отщепление хлороформа:



а потом:



Так же получение иодоформа:

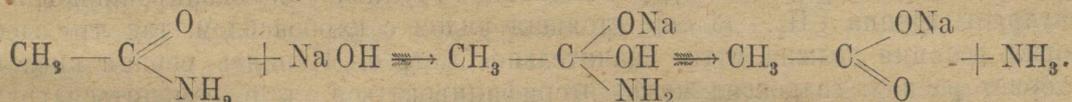


Мы уже разбирали омыление эфиров и выяснили, почему оно ускоряется главным образом щелочами. Гидролиз амидов, однако, быстрее идет и со щелочами и с кислотами.

Здесь дело в следующем:

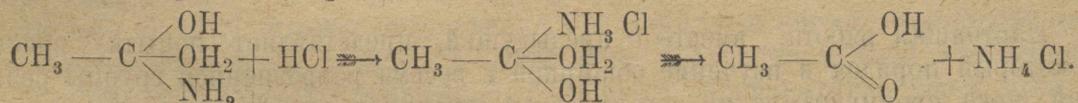
С молекулой эфира, напр. $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \end{array}$ кислота—положим, соляная, почти ничего сделать не может. Если она присоединится к двойной связи, то получившийся продукт $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$ опять отдает, и чрезвычайно легко, ту же HCl ¹⁾.

У амидов возможно еще другое изменение. Если ацетамид присоединит просто воду: $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, то здесь при центральном углероде помещаются: метил (очень трудно отрываемый), амино-группа и два гидроксила. Последние отщепляются легче всего, так как OH отрицательнее NH_2 . Для выделения аммиака можно сделать один гидроксил положительным, заменив в нем водород натрием. Тогда—не считая того гидроксила, который отдает свой водород, наиболее электроотрицательным остатком является амино-группа. Она и уходит:



Все так же, как и при эфирах.

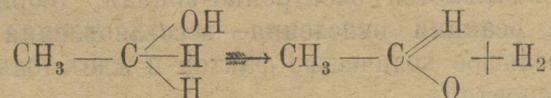
Но у амидов мы имеем еще другое средство отщепить группу NH_2 —даже при существовании рядом с ней двух гидроксильных. Сделаем эту группу отрицательнее гидроксила, присоединив HCl :



Оторвался хлористый аммоний.

Реакция Ипатьева объясняется так:

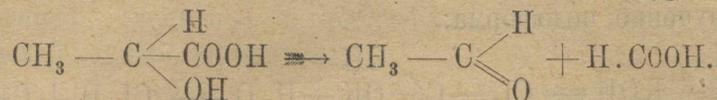
В спирте—возьмем самый обыкновенный этиловый—при углероде находятся, кроме гидроксила еще два водорода и метил. Метил электроположительнее водорода и потому, если вести реакцию в таких условиях, когда почему-либо должен оторваться не весь гидроксил, а только его водород, то вместе с этим атомом водорода уходит не метил, а один из водородов спиртовой группы:



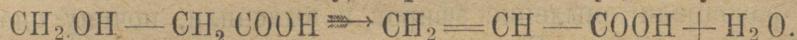
¹⁾ Некоторое ускорение возможно потому, что HCl может, присоединиться комплексно к кислороду группы OR и тем сделать эту группу более электроотрицательной. Но во всяком случае такое присоединение происходит значительно труднее, чем у амидов, так что кислоты здесь меньше ускоряют реакцию.

Вот, наконец, еще один пример, иллюстрирующий влияние на распад молекулы электрохимического характера ее частей. Это — различное отношение оксикислот при кипячении с разбавленной серной кислотой.

α -оксикислоты, напр., молочная, дают альдегид и муравьиную кислоту:



β -оксикислоты отщепляют воду, переходя в непредельную кислоту:



Посмотрим, как реакция должна идти в том и другом случае.

Гидроксильная группа может уйти или целиком или только ее водород. Если уйдет водород, то вместе с ним должен отщепиться наиболее отрицательный из радикалов, стоящих при том же углероде, при чем, чем этот радикал электроотрицательнее, тем легче он отрывается. У молочной кислоты таким является COOH, а у β -оксипропионовой — группа CH_2COOH . Понятно, что карбоксил отрицательнее (это видно хотя бы из того, что если мы в уксусной кислоте заменим водород карбоксилом, то получится малоновая кислота $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ с константой диссоциации 0,158; если же поставим вместо него группу CH_2COOH , то образовавшаяся янтарная кислота имеет константу всего 0,0065) и значит, в этом направлении легче будет реагировать α -кислота. Кроме того отрицательным (т. е. не имеющим свободный отрицательный заряд, а только обладающим средством к электронам) является не ион $(-\text{COO})'$, а именно карбоксил—COOH, так что кислота должна лучше расщепляться не в виде соли (сильно ионизированной) а в виде недиссоциированных молекул свободной кислоты — их же больше всего в кислом растворе, т. е. в присутствии какой-нибудь сильной минеральной кислоты.

Когда отрывается весь гидроксил, то вместе с ним обыкновенно уходит водород от соседнего углерода. Известно, что вообще водородные атомы вторичного звена подвижнее, чем у первичного. У молочной кислоты должен был бы участвовать в реакции водород метильной группы; у β -оксипропионовой — реагирует группа CH_2 , да еще стоящая рядом с карбоксилом, так что здесь вторая реакция должна идти значительно быстрее. И опять серная кислота ускоряет распад: гидроксил может этерифицироваться, т. е. замениться группой $\text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$, а она вообще отрывается много легче; $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ дает этилен и серную кислоту уже при температуре немного больше 100° , а $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{OH}$ не распадается на этилен и воду (без катализаторов) даже при 350° .

Настоящая работа, вместе с предыдущей, представляет попытку внести некоторый порядок в изучение обширной и весьма разрозненной группы реакций пока преимущественно органической химии — реакций иногда на первый взгляд весьма странных, часто не находивших себе никакого объяснения.

Здесь я даю собственно не теоретическое объяснение, а только классификацию. Для меня она вытекла из рассмотрения электронных построений атомов и молекул, — построений, основанных на некоторых гипотезах. Эти гипотезы могут оказаться в некоторых своих частях неправильными, но выведенный из них метод рассмотрения реакций может остаться в виде схемы (у меня, ведь, ни слова не было об электронах), подобно тому, как не совсем справедливой оказывается электронно-ионная, теория, но основанная на ней классификация реакций окисления — восстановления все-таки очень хорошо охватывает большое количество фактов и ждет только более правильного теоретического обоснования.