

ХИМИЯ

П. ПЕТРЕНКО-КРИТЧЕНКО, член-корреспондент Академии Наук СССР, и
Я. ЭКСТЕР

О ЗАКОНЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ

О ПЕРЕРЫВЕ НЕПРЕРЫВНОСТИ В ЗНАЧЕНИЯХ МОЛЕКУЛЯРНОГО
ВРАЩЕНИЯ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ

Числовая величина вращения находится в определенной зависимости не только от температуры, концентрации и природы растворителя, но и от химической структуры молекулы данного вещества. Вопрос об установлении определенных закономерностей в зависимости величины вращения от химического строения уже давно занимает многих исследователей.

Работы Ландольта, Вальдена и Чугаева выдвигают целый ряд гипотез и закономерностей по этому вопросу. Однако мы пока имеем мало удовлетворительных результатов. Эти гипотезы и правила страдают целым рядом исключений, даже в тех примерах, которые авторы приводят в подтверждение выдвинутых ими закономерностей.

В данной статье мы попытаемся проверить правильность существующих гипотез в отношении:

1) изменения величины $(M)_d$ в гомологических рядах оптически активных веществ и 2) изменения величины $(M)_d$ в зависимости от насыщенности групп.

1. Изменение величины молекулярного вращения $(M)_d$ в гомологических рядах. Ландольт⁽²⁾ на основе примеров, приведенных Гюи, Вальденом, Франкландом и др., делает вывод, что в гомологических рядах сложных эфиров величина $(M)_d$ с увеличением молекулярного веса алкогольного радикала либо повышается либо понижается. Чугаев⁽³⁾ на основе рассмотренных им изменений величины $(M)_d$ в гомологических рядах сложных эфиров ментола и борнеола приходит к следующему общему выводу:

«С определенного члена серии дальнейшее повышение молекулярного веса заместителя перестает оказывать заметное влияние на величину $(M)_d$, и эта последняя остается приблизительно постоянной».

Проверим данные выводы сначала на примерах, приведенных самими авторами этих выводов, а затем и другими исследователями.

	$(L)_d$	$(M)_d$
1) ⁽³⁾ Метиловый эфир глицер. к-ты	— 4.8	— 5.76
Этиловый » » »	— 9.18	— 12.3
Этиловый-пропиловый эфир глицер. к-ты	— 12.94	— 19.15
Этиловый-бутиловый » » »	— 13.19	— 21.37
	<hr/>	<hr/>
Гептиловый » » »	— 11.3	— 23.05
Октиловый » » »	— 10.22	— 22.28

	$(L)_d$	$(M)_d$
2) ⁽⁴⁾ Метилловый эфир дибензоил-глицер. к-ты	26.89	88.2
Этиловый » » » »	26.58	90.9
Этиловый-пропиловый эфир дибензоил-глицер. к-ты	21.0	74.76
3) ⁽⁵⁾ Метилловый эфир яблочной к-ты	- 6.85	-41.1
Этиловый » » »	-10.18	-19.35
Этиловый-пропиловый эфир яблочной к-ты	-11.62	-25.32
Этиловый-бутиловый » » »	-	-
Амиловый » » »	- 9.92	-27.19
Каприловый » » »	- 6.92	-24.77
4) ⁽⁶⁾ Метилловый эфир хлор-янтарной к-ты	41.42	74.8
Этиловый » » » »	27.5	57.3
Этиловый-пропиловый эфир хлор-янтарной к-ты	25.63	60.6
Этиловый-бутиловый » » » »	21.57	57.1
Амиловый » » » »	21.56	63.1

Как видно из данных примеров, мы не имеем непрерывного повышения или понижения величины $(M)_d$ при увеличении молекулярного веса алкогольного радикала: во всех данных примерах с увеличением молекулярного веса алкогольного радикала величина $(M)_d$ действительно повышается или понижается, но приводит к определенному максимуму или минимуму, за которыми следует дальнейшее понижение или повышение величины $(M)_d$. В примере 4) мы имеем два минимума (57.3 и 57.1), за которыми следует дальнейшее повышение значения $(M)_d$.

Чугаев⁽⁷⁾ выводит свой принцип постоянства молекулярного вращения на основе следующего гомологического ряда:

	$(M)_d$
5) Муравьиный эфир ментола	146.3
Уксусный » »	157.3
Пропионовый » »	160.2
Масляный » »	156.9
Валериановый » »	157.3
Капроновый » »	157.7
Гептиловый » »	157.7
Каприловый » »	155.8
Напиловый » »	157.3

Чугаев считает, что в данном ряду $(M)_d$, начиная с уксусного эфира ментола, почти не изменяется.

Нам кажется, что если $(M)_d = 157.3$ можно считать равным $(M)_d = 157.7$, то никоим образом нельзя считать $(M)_d = 160.2$ равным $(M)_d = 155.8$. В данном гомологическом ряду мы имеем один максимум (160.2), за которым следует понижение, и один минимум [$(M)_d = 155.8$], за которым следует повышение величины молекулярного вращения.

Следующий пример в подтверждение принципа постоянства молекулярного вращения Чугаев приводит из диссертации Кижнера:

	$(L)_d$	$(M)_d$
6) Ментиламин	- 36.15	- 56.03
Диметилментиламин	- 58.66	-107.35
Диэтилментиламин	- 114.8	-242.2
Дипропилментиламин	-130.75	-312.5
Дибутилментиламин	-114.35	-305.3

Но ведь и тут $(L)_d = 130.75$ не равняется $(L)_d = -114.35$, а $(M)_d = -312.5$ не равняется $(M)_d = -305.3$. Тут мы опять имеем максимум [$(M)_d = -312.5$], за которым следует понижение. Такой же перелом мы встречаем и в третьем примере, приведенном самим Чугаевым:

	$(L)_d$	$(M)_d$
7) Монохлоруксусный эфир ментола	-73.86	-171.0
Дихлоруксусный » »	-63.56	-168.7
Трихлоруксусный » »	-59.05	-176.8

Точкой перелома служит минимум $(M)_d = 168.7$. Такое же явление перелома отношений мы встречаем в целом ряде других примеров.

	$(M)_d$
8) Диэтиловый эфир диацетил-винной к-ты	29.58
» » дипропил-винной »	38.16
» » дибутурил-винной »	10.38
9) Метиламиловый эфир	0.4
Этиламиловый »	0.7
Пропиламиловый »	1.17
Бутиламиловый »	1.91
Диамиловый »	0.77
10) Метиловый эфир ацетил-яблочной к-ты	39.8
Этиловый » » » »	42.5
Этиловый-пропиловый эфир ацетил-яблочной к-ты	45.8
Этиловый-бутиловый » » » »	42.0
11) Этиловый-амиловый эфир щавелевой к-ты	11.78
» » » малоновой »	8.09
» » » янтарной »	9.71
» » » глутаровой »	9.54
12) Диметиловый эфир бром-янтарной к-ты	115.15
Диэтиловый » » » »	103.63
Дипропиловый » » » »	106.9
13) Метиловый эфир фенилхлоруксусной к-ты	198.43
Этиловый » » » »	49.9
Пропиловый » » » »	50.87
Амиловый » » » »	56.08
14) Диметиловый эфир нитрояблочной к-ты	-68.33
Диэтиловый » » » »	-71.8
Дипропиловый » » » »	-67.5
15) Изобутиловый эфир ацетил-молочной к-ты	-91.2
» » пропил-молочной »	-95.8
» » бутурил-молочной »	-82.7

Суммируя все вышеизложенное, мы приходим к следующему выводу.

1. Противоречия, встречающиеся в гипотезах и правилах, выдвинутых всеми упомянутыми исследователями для установления определенных закономерностей в зависимости величины вращения от химического строения вещества, настолько существенны, что вряд ли можно считать эти правила общими для всех гомологических рядов оптически активных веществ.

2. Величина $(M)_d$ в гомологических рядах оптически активных веществ с увеличением молекулярного веса заместителя не всегда повышается или понижается непрерывно. Чаще всего это повышение или понижение приводит к некоторому максимуму или минимуму.

3. Этот максимум или минимум отнюдь не остается в следующих членах гомологического ряда постоянной величиной: за ним следует дальнейшее понижение или повышение значения $(M)_d$.

Иными словами: в изменении величины $(M)_d$ в том или другом гомологическом ряду оптически активных веществ чаще всего встречается явление перелома отношений.

4. Бывают случаи, когда в одном гомологическом ряду изменение величины $(M)_d$ приводит к двум точкам перелома (два максимума, два минимума, один максимум и один минимум).

Таким образом ход изменения выражается волнообразной кривой.

5. Принцип перелома отношений в изменении величины $(M)_d$ членов гомологических рядов оптически активных веществ—не случайное явление. Он является одним из элементов целой системы периодических соотношений в области органических и неорганических производных.

6. В некоторых гомологических рядах оптически активных веществ принцип перерыва непрерывности отсутствует. Это можно объяснить тем, что много гомологических рядов прослежено в оптическом отношении не полностью: точка перелома может находиться в одном из членов, еще не исследованных в оптическом отношении.

2. Изменение значения $(M)_d$ в зависимости от степени насыщенности групп. Явление перелома отношений встречается в изменении значения $(M)_d$ в зависимости от степени насыщенности групп.

Вальден⁽⁸⁾ показывает на целом ряде примеров, что с переходом от простой к двойной связи углеродных атомов величина $(M)_d$ увеличивается.

		$(M)_d$
N-маслянокислый эфир	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	4.43
Кротонокислый »	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	6.62
Янтарнокислый диамил	$\text{CH}_2-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	} 9.71
	$\text{CH}_2-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	
Фумарокислый »	$\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	} 15.17
	$\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	
Метил-янтарнокислый диамил	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	} 9.99
	$\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	
Мезаконокислый »	$\text{CH}_3\text{C}=\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	} 16.0
	$\text{CH}_3\text{C}=\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	

Переход от двойной связи к тройной связи углеродных атомов иллюстрируется Вальденом только на одном примере:

		$(M)_d$
Коричнокислый амил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	16.36
Фенилпропиоловокислый амил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOOC}_5\text{H}_{11}$	12.0

Тут мы имеем при переходе от двойной к тройной связи углеродных атомов понижение значения $(M)_d$.

Таким образом при переходе от одинарной связи к двойной повышается $(M)_d$, а при переходе от двойной к тройной связи значение M_d понижается.

Поступило
21 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ ДАН, XVIII, № 2 (1938). ² Das optische Drehungsvermögen, 2 Aufl., S. 261.
³ ЖРФХО, 34 (606). ⁴ Frankland a. M. Gregor, Journ. Ch. Soc., 63, 1415.
⁵ Frankland a. M. Gregor, Journ. Ch. Soc., 69, 104. ⁶ Walden, ZS. f. phys. Chem., 17, 245. ⁷ ЖРФХО, 34, 606. ⁸ ZS. f. phys. Chem., 20, 569.