

Б. А. АРБУЗОВ, член-корреспондент АН СССР, и В. С. ВИНОГРАДОВА

ПАРАХОРЫ И СТРУКТУРА ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

В предыдущем сообщении (1) нами были приведены данные измерения парахоров для эфиров фосфорной, фосфиновых и полных эфиров фосфористой кислоты, показывающие, что наилучшее совпадение экспериментальных значений парахоров с вычисленными получается при употреблении метода «групповых значений» парахоров Гиблинга (2), с учетом поправок на расширение и поправок на взаимодействие отдельных групп в молекуле между собой.

В настоящем сообщении приводятся данные измерения парахоров для диалкилфосфористых кислот, полученных нами. Из приведенных ниже в табл. 1 диалкилфосфористых кислот дигексил-, дигептил- и диоктилфосфористые кислоты были синтезированы нами впервые.

Результаты вычислений парахоров по методу Гиблинга, с введением поправок для β-углеродного атома на изгибание цепи и поправок на параллельность цепей за β-углеродным атомом, и экспериментально найденные значения парахоров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	S. V.	E. C.	I. C.	[P] _{выч}	[P] _{набл}	% ошибки	Поправки
(CH ₃ O) ₂ P(O)H . . .	225,9	+0,44	—	226,3	226,3	0	—
(CH ₃ CH ₂ O) ₂ P(O)H . . .	301,9	+0,85	-2,8	302,7	302,6	-0,0	PO ₃ H 2 β
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)H . . .	379,2	+1,40	-5,0	380,6	378,9	-0,4	PO ₃ H 2 β 1 //
(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)H <i>н.з.</i> . . .	376,2	+1,38	-2,8	377,6	377,8	0,0	PO ₃ H 2 β
(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H . . .	456,6	+2,0	-7,2	458,7	454,7	-0,8	PO ₃ H 2 β 2 //
(C ₅ H ₁₁ O) ₂ P(O)H <i>н.з.</i> . . .	454,5	+2,0	-5,0	456,5	453,1	-0,7	PO ₃ H 2 β 1 //
(C ₆ H ₁₃ O) ₂ P(O)H . . .	611,4	+3,7	-11,6	615,1	607,5	-1,2	PO ₃ H 2 β 4 //
(C ₇ H ₁₅ O) ₂ P(O)H . . .	688,8	+4,7	-13,8	693,5	686,0	-1,1	PO ₃ H 2 β 5 //
(C ₈ H ₁₇ O) ₂ P(O)H . . .	766,2	+5,9	-16,0	772,1	764,0	-1,1	PO ₃ H 2 β 6 //

Из рассмотрения этих данных видно, что, если в диалкилфосфористых эфирах до пропильного радикала включительно наблюдается хорошее совпадение вычисленных и найденных парахоров (ошибка составляет 0—0,4%), то далее расхождение между [P]_{выч} и [P]_{набл} увеличивается и остается более или менее постоянным (-1,1%).

Постоянство этих ошибок указывает на существование взаимодействий в этих случаях отдельных групп, не предусмотренных введенными поправками.

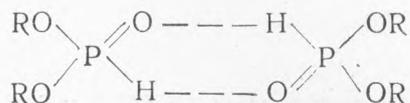
Это расхождение [P]_{выч} с [P]_{набл} для высших диалкилфосфористых кислот начинается с пропилфосфористой кислоты, когда появляются поправки, обусловленные параллельностью эфирных цепей относительно друг друга.

Указанные большие расхождения в [P]_{выч} и [P]_{набл} исчезают, если принять, что диалкилфосфористые кислоты при температуре изме-

рения поверхностного натяжения (20°) ассоциированы в димерные формы.

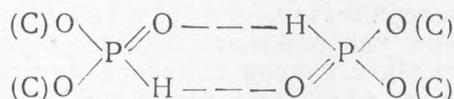
Димерность диалкилфосфористых кислот в жидком состоянии за счет образования водородных связей ясно вытекает из последних работ А. Е. Арбузова, М. И. Батуева и В. С. Виноградовой⁽³⁾ над спектрами комбинационного рассеяния диалкилфосфористых кислот.

При принятии кольчатой структуры для димерных форм диалкилфосфористых кислот



взаимодействовать между собой должны четыре эфирных цепи, что должно вызвать поправки на параллельность за β-углеродным атомом — 8,8 на каждые четыре углерода четырех эфирных цепей, или — 2,2 на каждый углерод в цепи за β-положением.

Принимая групповое значение парахора группы



равным 229,8, вычисленное нами из парахора, найденного для диметилфосфористой кислоты ($[P]_{\text{набл}} = 452,65$), можно вычислить парахоры для димерных форм и остальных диалкилфосфористых кислот.

Вычисленные таким образом и экспериментально найденные парахоры приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вещество $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{RO})_2\text{P} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \right]_2$	S. V.	E. C.	$[P]_{\text{выч}}$	$[P]_{\text{набл}}$	% ошибки	I. C.	Поправки
CH ₃	450,6	+2,05	452,65	452,65	0	—	—
C ₂ H ₅	604,2	+ 3,7	607,9	605,3	—0,4	— 5,6	4 β
C ₃ H ₇ <i>н</i>	754,6	+ 5,9	760,3	758,0	—0,3	—14,4	4 β 4//
C ₃ H ₇ <i>изо</i>	745,8	+ 5,8	751,4	755,6	—0,5	—11,2	8 β
C ₄ H ₉ <i>н</i>	905,0	+ 8,3	912,3	909,4	—0,3	—23,2	4 β 8//
C ₄ H ₉ <i>изо</i>	903,4	+ 8,2	911,6	906,2	—0,6	—14,4	4 β 4//
C ₄ H ₁₃ <i>н</i>	1205,8	+14,9	1220,7	1216,0	—0,4	—40,8	4 β 16//
C ₇ H ₁₅ <i>н</i>	1356,2	+18,9	1375,1	1372,0	—0,2	—49,6	4 β 20//
C ₈ H ₁₇ <i>н</i>	1506,6	+23,4	1530,0	1528,0	—0,1	—58,4	4 β 24//

Как видно из данных табл. 2, расхождения между $[P]_{\text{набл}}$ и $[P]_{\text{выч}}$ для димерных форм не превышают 0,6%.

Таким образом, данные о парахорах диалкилфосфористых кислот полностью подтверждают выводы о димерности диалкилфосфористых кислот в жидком состоянии, вытекающие из изучения спектров комбинационного рассеяния.

Научно-исследовательский химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета

Поступило
14 X 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 54, № 7 (1946). ² T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 299 (1941); 665 (1942); 384 (1944); 236 (1945). ³ А. Е. Арбузов, М. И. Батуев и В. С. Виноградова, ДАН, 54, № 7 (1946).