

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

ПАРАХОРЫ И СТРУКТУРА ЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущих сообщениях было показано ⁽¹⁾, что экспериментально найденные значения парахоров ряда эфиров фосфористой, тиофосфорной и фосфиновых кислот находятся в прекрасном согласии со значениями парахоров, вычисленными по методу групповых значений парахоров с учетом поправок на изгибание цепей и поправок на параллельность цепей, введенных Гиблингом ⁽²⁾. Расхождение в значениях парахоров, вычисленных и практически найденных, обычно не превышало 0,2—0,4% от вычисленного значения парахора.

В этих сообщениях было показано, что в полных эфирах фосфористой кислоты имеет место также изгибание цепей, вызывающее появление поправок на β -углеродный атом в эфирных цепях и поправок на параллельность цепей за β -углеродным атомом. Причиной, вызываю-

Таблица 1

Эфир борной кислоты	С. З.*	П. Р.**	$[P]_{\text{выч}}$	$[P]_{\text{найд}}$	Расхожд. %	Примечание поправки
Метилвый***	243,1	0,58	243,7	243,7	0	
Этиловый****	259,1	1,3	360,4	363,1	0,7	— 2,2 1//
<i>n</i> -пропиловый	476,3	2,2	478,5	476,5	0,4	— 4,4 2//
<i>n</i> -бутиловый	593,5	3,6	597,1	597,9	0,2	— 6,6 3//
<i>n</i> -гептиловый	945,1	9,1	954,2	957,7	0,3	—13,2 6//
<i>n</i> -октиловый	1062,3	11,6	1073,2	1072,2	0,2	—15,4 7//
<i>n</i> -дециловый	1296,7	17,3	1314,0	1307,0	0,5	—19,8 9//

* С. З. — стандартное значение.

** П. Р. — поправка на расширение.

*** Данные Сегдена и Эртриджа.

щей изгибание цепей в полных эфирах фосфористой кислоты, является наличие уединенной пары электронов атома фосфора.

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные нами для парахоров эфиров борной кислоты.

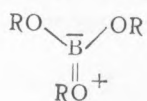
В литературе имеются данные измерения парахоров лишь для двух эфиров борной кислоты — метилового и этилового, сделанные Сегденом и Эртриджем ⁽³⁾.

Найденные нами значения парахоров эфиров борной кислоты, суммированные в табл. 1, хорошо сходятся с вычисленными значениями парахоров по способу групповых значений парахоров и находятся в полном соответствии с современными представлениями о структуре борных эфиров.

На основании изучения электронной дифракции триметилбора и галлоидпроизводных бора ⁽⁴⁾, данных рентгеновского анализа борной кислоты ⁽⁵⁾, указывающих на плоскостную, треугольную структуру

упомянутых производных бора, следует считать, что и борные эфиры имеют плоскостную структуру с атомом бора, лежащим в центре равностороннего треугольника, и тремя кислородными атомами на вершинах его.

Вследствие наличия резонанса борные эфиры имеют строение, являющееся результатом наложения трех структур:



Связи В—О на одну треть имеют двойной характер, что приводит к тенденции трех углеродных атомов, присоединенных к кислородным атомам, быть компланарными с атомами бора и атомами кислорода.

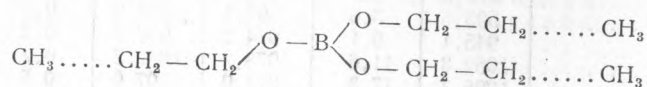
Подобные представления были подтверждены измерением дипольных моментов борных эфиров Смайсом и Льюисом (6) и вычислением атомного значения парахора для атома бора Лаубенгейером, Фергусоном и Нью-Кирком (7).

Плоскостная структура борных эфиров с четырехвалентным, за счет резонанса, атомом бора вызывает следующие поправки на взаимодействие цепей при вычислении парахоров по методу групповых значений. Потенциальное замыкание пятичленных колец, вызывающее появление поправок на β-углеродный атом в эфирной цепи сульфитов, фосфатов, эфиров фосфиновых и фосфористой кислот, в случае борных эфиров мало вероятно.

Плоскостное строение эфиров борной кислоты приводит к тому, что, начиная с β-углеродного атома, начинается взаимодействие двух эфирных цепей, вызывающее появление поправок на параллельность цепей.

Благодаря плоскостному строению борных эфиров третья цепь не может располагаться параллельно двум другим цепям.

Таким образом, следует ожидать, начиная с этилового эфира борной кислоты, появления поправок на параллельность цепей не $2,2 \times 3 = 6,6$ на каждый углерод эфирной цепи, если проводить аналогию с фосфористыми и фосфорными эфирами, а лишь 2,2.



На основании высказанных соображений и были вычислены, с введением соответствующих поправок, теоретические парахоры эфиров борной кислоты, приведенные в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, расхождения между вычисленными и найденными значениями парахоров 7 эфиров борной кислоты невелики и лежат в пределах 0—0,7%.

Таким образом, данные измерения парахоров полностью подтверждают плоскостное строение эфиров борной кислоты и одновременно указывают, что парахор может с успехом применяться для решения вопросов о структуре соединений.

Экспериментальная часть.

Поверхностное натяжение измерялось по методу Кантора—Ребиндера. Отсчеты производились с помощью микрокатетометра. Борные эфиры синтезировались действием спирта на борную кислоту. Для высших спиртов вода, выделяющаяся при реакции, удалялась применением вакуума. Тригексилборат, триоктилборат, тридецилборат в литературе описаны не были. Константы борных эфиров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Борный эфир	Т. кип	d	n_D^{20}	γ
Метилловый*	68,7°/765 мм	$d_4^{24,5} = 0,9205$	—	$\gamma^{15} = 22,6$
Этиловый*	117,2°/740 мм	$d_4^{28} = 0,8546$	—	$\gamma^5 = 21,8$
<i>n</i> -пропиловый	68,5—69°/12 мм	$d_4^{20} = 0,8576$	1,3948	$\gamma^{20} = 22,48$
<i>n</i> -бутиловый	105—105°/8 мм	$d_4^{21} = 0,8567$	1,4080	$\gamma^{21} = 24,45$
<i>n</i> -гептиловый	185—186°/2 мм	$d_4^{21} = 0,8393$	1,4280	$\gamma^{21} = 26,15$
<i>n</i> -октиловый	200°/2мм	$d_4^{21} = 0,8548$	1,4360	$\gamma^{21} = 28,19$
<i>n</i> -дециловый	273—276°/0,5 мм	$d_4^{20} = 0,8581$	1,4440	$\gamma^{21} = 29,38$

* Данные Сегдена и Эртриджа.

Из парахора метилового эфира был вычислен парахор группы [(C) — O]₃B, равный 77,5, который и принимался при дальнейших вычислениях теоретического значения парахоров.

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

Поступило
30 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 54, № 9 (1946); 55, № 1 (1947).
² T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 1323 (1938); 1528 (1940); 299 (1941); 389 (1944).
³ S. Sugden and J. J. Ertrige, *ibid.*, 989 (1928). ⁴ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 1928. ⁵ *Ibid.*, 195, 291. ⁶ G. L. Lewis and Ch. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 62, 1531 (1940). ⁷ A. W. Laubengayer, R. P. Ferguson and A. E. Newkirk, *ibid.*, 63, 561 (1941).