

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и Л. М. ГУЖАВИНА

ПАРАХОР И СТРУКТУРА АМИНОВ

Соединения, на которых нами изучались особенности структуры молекул с помощью измерения их парахоров, относились к группе сложных эфиров⁽¹⁾. Для проверки существования особенностей, отражаемых парахорами (изгибание цепей в пространстве, параллельное их расположение) в тех случаях, когда углеводородный радикал присоединен непосредственно к центральному атому, а не через кислород, нами были предприняты измерения парахоров ряда алифатических аминов.

Парахоры некоторых аминов жирного ряда были измерены Сегденом⁽²⁾ и в последнее время Свифтом и Калкинсом⁽³⁾. На основании теоретических расчетов Гиблинг⁽⁴⁾, пользуясь методом аналогий, вывел групповое значение парахора группы (C)—NH₂ в неассоциированном состоянии 47,9. Для группы (C)—NH—(C) он приводит в неассоциированном состоянии значение 32,0. Для третично-аминной группы групповое значение парахора (C)—N—(C) 13,0 он выводит из данных Сегдена для парахора триметиламина, равного 178,9, поскольку триметиламин не ассоциирован.

Экспериментально найденные парахоры первичных и вторичных аминов меньше вычисленных по методу Гиблинга. Разницу между вычисленной и найденной величинами парахора Гиблинг называет «эффектом упаковки» и рассматривает ее как меру ассоциации вещества при данной температуре. Гиблинг не приводит в своей работе парахоров аминов с длинными углеводородными радикалами, за исключением трипропиламина, для которого он выводит поправку на изгибание цепей у γ -углеродного атома —1,5 на каждую цепь. Вопрос о расположении цепей за γ -углеродом Гиблингом не обсуждался.

В настоящем сообщении вопрос об ассоциации аминов нами не обсуждался.

С целью избежать поправок на ассоциацию по Гиблингу нами групповые значения парахора для первично-аминной и вторично-аминной группы были вычислены из экспериментально найденных значений парахоров метиламина и диметиламина. Из данных Свифта и Калкинса⁽³⁾ для (P) метиламина, равного 99,7 при 15—35°, нами было вычислено групповое значение парахора группы (C)NH₂ 44,5, а из парахора диметиламина, равного 140,3 при 15—35°, вычислено групповое значение парахора группы (C)—NH—(C) 29,7.

(C)

Групповое значение парахора группы (C)—N—(C) 13,0 было вычислено Гиблингом из экспериментального значения парахора триметиламина, определенного Сегденом, [P]=178,9 при —32—4°. Близкое значение парахора 178,6 при —4° было найдено Егером⁽⁵⁾. Свифт и Калкинс⁽³⁾ дают [P] триметиламина 182,5 при 15—35°, что дает групповое значение (C)₃N 16,6. Вопрос о величине парахора триметиламина требует дальнейшего уточнения.

Нами было принято групповое значение парахора группы N — (C)₃ 13,0, так как вычисление значения парахора группы (C) — CH₂ — (N) из значений парахоров метиламина и этиламина, диметиламина и диэтиламина, триметиламина и триэтиламина дает значение, близкое к выведенному Гиблингом для группы (C) — CH₂ — (N) 39,6 в случае пары метиламин — этиламин (40,0), диметиламин — диэтиламин (39,5) и в случае пары триметиламин — триэтиламин при принятии для триметиламина значения Сегдена и Егера (39,1), а не Свифта и Калкинса (37,7).

Для решения вопроса о пространственном расположении алкильных цепей за γ -углеродным атомом нами были синтезированы некоторые первичные, вторичные и третичные амины с различной длиной алкильной цепи и измерены их парахоры. Значения парахоров, вычисленные и экспериментально найденные, приведены в табл. 1.

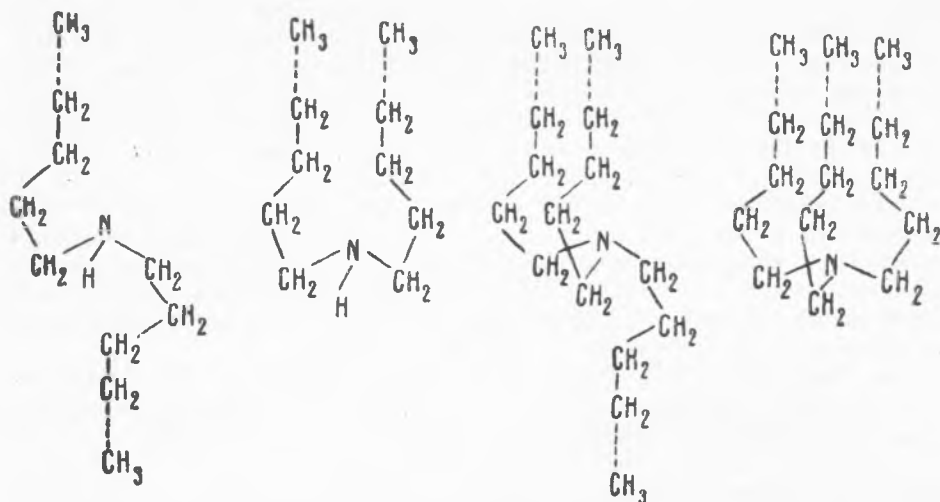
Таблица 1

Амин	С. З.*	П. Р.**	[P] _{выч}	[P] _{найд}	Ошибка в %	Поправки
Метиламин	99,7	—	99,7	99,7 ****	0,0	—
Этиламин	139,3	0,2	139,5	139,9 ****	+ 0,3	—
Пропиламин	177,6	0,3	177,9	178,5 ***	+ 0,3	—
Бутиламин	217,4	0,4	217,8	218,0	+ 0,1	γ -1,5
Октиламин	376,6	1,4	378,0	376,8	- 0,3	γ -1,5
Диметиламин	140,1	0,2	140,3	140,3 ****	0,0	—
Диэтиламин	219,3	0,4	219,7	219,2	0,2	—
Дипропиламин	295,9	0,9	296,8	298,0	+ 0,4	2 γ -3,0
Дибутиламин	373,3	1,4	374,7	377,3	+ 0,7	2 γ 1 // -5,2
Дидециламин	837,7	7,2	844,9	845,7	+ 0,1	2 γ 7 // -18,4
Триметиламин	178,6	0,3	178,9	178,9 ****	0,0	—
Триэтиламин	297,4	0,9	298,3	296,4 ****	0,6	—
Трипропиламин	412,3	1,7	414,0	413,8	0,0	3 γ -4,5
Трибутиламин	529,5	2,8	532,3	531,3	- 0,2	3 γ 2 // -6,7
Триоктиламин	998,3	10,2	1008,5	1007,2	- 0,1	3 γ 5 // -15,5
Тридециламин	1232,7	15,6	1248,3	1246,0	- 0,2	3 γ 7 // -19,9
Трицетиламин	1935,9	39,2	1975,1	1987,6 ****	+ 0,6	3 γ 13 // -33,1
Триметокситриэтиламин	473,4	2,1	475,5	475,5	0,0	3 γ 1 // -67
Трипропокситриэтиламин	706,6	5,0	711,6	707,9	0,5	3 γ 3 // -11,1

* С. З. — стандартное значение. ** П. Р. — поправка на расширение. *** Данные Сегдена. **** Данные Свифта и Калкинса. Для триэтиламина нами найдено значение 295,4. ***** [P] определен в бензольном растворе (2,27% мол. амина, 97,73% мол. бензола).

Данные измерения парахоров почти двух десятков аминов показывают хорошее совпадение вычисленных и найденных значений парахоров при принятии поправок на изгибание цепей у γ -углеродов и параллельность цепей за γ -углеродом. Ошибки редко достигают 0,6—0,7%. Наиболее интересным вопросом строения аминов, который может быть разрешен определением парахоров, несомненно является вопрос о расположении алкильных цепей за γ -углеродом в случае вторичных и третичных аминов. Теоретически можно представить две возможности расположения цепей у вторичных и третичных аминов. В одном случае алкильные цепи за γ -углеродом у вторичных аминов не будут взаимодействовать между собой, в другом дадут поправку на параллельность цепей. В случае третичных аминов могут взаимодействовать между собой или две цепи или три цепи.

Возможности расположения алкильных цепей представлены следующими моделями (см. схему, стр. 65).



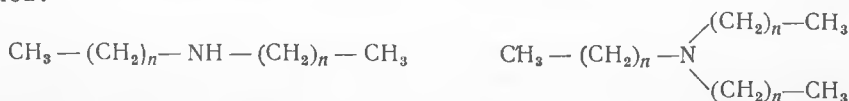
В табл. 1 приведены значения парахоров синтезированных нами 6 третичных аминов с длинными цепями. Эти данные позволяют сделать выбор между указанными двумя возможностями расположения алкильных цепей у третичных аминов, так как разница в вычисленных значениях парахоров для двух моделей достаточно велика (табл. 2).

Таблица 2

Амин	[P] _{найд}	[P] _{выч} для двух цепей	Поправки	Ошибка	[P] _{выч} для трех цепей	Поправки	Ошибка
Трибутиламин . .	531,3	532,3	3 γ 1//	-0,2	527,9	3 γ 3//	+0,9
Триоктиламин . .	1007,2	1008,5	3 γ 5//	-0,1	986,0	3 γ 15//	+2,0
Тридециламин . .	1246,0	1248,3	3 γ 7//	-0,2	1216,9	3 γ 21//	+2,3
Тригектиламин . .	1987,6	1975,1	3 γ 13//	+0,6	1915,5	3 γ 39//	+3,8
Триметокситри- этиламин	475,5	475,5	3 γ 1//	0,0	471,1	3 γ 3//	+0,9
Трипропокситри- этиламин	707,9	711,6	3 γ 3//	-0,5	698,1	3 γ 9//	+1,4

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, значения парахоров однозначно указывают на то, что в третичных аминах параллельно располагаются лишь две алкильные цепи. Интересно указать, что такой вывод о строении третичных аминов, сделанный на основании изучения парахоров, полностью совпадает с выводом Штаудингера и Росслера (6) о расположении цепей у третичных аминов в разбавленных растворах в неполярных растворителях, сделанный ими на основании вискозиметрических измерений.

Из данных вязкости разбавленных растворов вторичных и третичных аминов с длинными цепями в бензоле Штаудингер и Росслер пришли к заключению о расположении цепей в молекулах аминов:



Что касается вторичных аминов, то в нашем распоряжении имелся недостаточный материал для окончательного суждения о расположении цепей у них, однако более вероятным является параллельное расположение двух цепей.

Для дибутиламина $[P]_{\text{выч}}$ для взаимодействующих цепей (поправка $2\gamma 1 \approx 374,7$, без взаимодействия цепей $[P]_{\text{выч}} = 376,9$, $[P]_{\text{найд}} = 371,3$. И в том и в другом случаях расхождение между $[P]_{\text{выч}}$ и $[P]_{\text{найд}}$ лежит в пределах обычных отклонений ($+0,7$ и $+0,1\%$). Более определенные данные дал паракор дидециламина*. Для взаимодействия цепей $[P]_{\text{выч}} = 844,9$, без взаимодействия $[P]_{\text{выч}} = 860,5$; $[P]_{\text{найд}} = 845,7$. Ошибка в первом случае $+0,1\%$, во втором $-1,7\%$.

Таким образом, в изученных случаях для вторичных аминов нет соответствия между выводами, сделанными на основании измерения паракоров, и вискозиметрическими данными Штаудингера. Можно сделать возражение, что данные Штаудингера и Рössлера относятся к конфигурации аминов в разбавленных растворах, а данные паракоров, полученные нами, к аминам в жидком состоянии.

Для сравнения нами были произведены определения паракоров триоктиламина, тридециламина в растворенном состоянии, пользуясь уравнением Гаммика и Эндрю (?). Были получены следующие данные:

	$[P]_{\text{найд}}$
Триоктиламин жидкий	1006,2
Триоктиламин в бензольном растворе (48,15% амина, 51,85% бензола)	1007,9
Триоктиламин в бензольном растворе (62,99% амина, 37,01% бензола)	1007,5
Тридециламин жидкий	1246,0
Тридециламин в бензоле (3,33% амина, 96,67% бензола)	1248,7

Приведенные данные указывают, что в концентрированных и разбавленных бензольных растворах паракор не изменяется по сравнению с жидким амином.

Пример третичных аминов дает новый случай совпадения выводов о тонкой структуре молекул органических соединений, сделанных на основании изучения паракоров, с выводами, полученными другими методами исследования. Амины, взятые для измерения паракоров, имели следующие константы (табл. 3).

Таблица 3

Амин	Т. кип	n_D^{20}	d_4^{20}	γ^{20}
Диэтиламин	54,5—55,5°/760 мм	1,3867	0,7073	20,19
Триэтиламин	88°/760 мм	1,4003	0,7245	19,99
Дипропиламин	109,5—110,5°/760 мм	1,4030	0,7389	22,58
Трипропиламин	154—154,5°/760 мм	1,4159	0,7560	22,85
Бутиламин	77,8—78,2°/760 мм	1,4010	0,7417	23,81
Дибутламин	159—160°/760 мм	1,4170	0,7621	24,50
Трибутиламин	212—213°/760 мм	1,4286	0,7771	24,64
Октиламин	62—64°/11 мм	1,4270	0,7871	27,73
Триоктиламин	215,5—216°/10 мм	1,4499	0,8110	28,35
Дидециламин	179—180°/2 мм		т. пл. 43—44°	
Тридециламин	244,5—245°/ мм	1,4531	0,8197	29,61
Трицетиламин	т. пл. 38—40	—	—	—
Триметокситриэтиламин	107,5°/11 мм	1,4330	0,9474	30,78
Трипропокситриэтиламин*	150°/12 мм	1,4377	0,9014	28,82

* Синтезированы впервые.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова при Казанском
государственном университете
им. В. И. Ленина

Поступило
7 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 54, 795 (1946); 54, 797 (1946); 55, 415 (1947); 58, 65 (1947). ² S. Sugden, J. Chem. Soc., 125, 1177 (1924). ³ E. Swift and R. Calkins, J. Am. Chem. Soc., 65, 2415 (1943). ⁴ T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 146 (1943). ⁵ F. M. Jaeger, Z. anorg. Chem., 101, 1 (1917). ⁶ H. Staudingер u. K. Rössler, Ber., 69, 49 (1936). ⁷ D. L. Hamrick and L. W. Andrew, J. Chem. Soc., 754 (1929).

* Определения были произведены в 2,8% (мол.) бензольном растворе.