

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

ПАРАХОРЫ И СТРУКТУРА ЭФИРОВ ОРТО-МУРАВЬИНОЙ,
ОРТО-УГОЛЬНОЙ И ОРТО-КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях было показано, что при вычислении парахоров эфиров фосфорной, фосфористой, фосфиновых кислот ⁽¹⁾ и эфиров борной кислоты ⁽²⁾ необходимо вводить поправки на изгибание цепей по направлению к центральному атому и на взаимодействие их между собой (поправки на параллельность).

Причиной такого изгибания цепей могла быть полярность, обусловливаемая резонансом $P=O$ группы в фосфорных эфирах, $B-O \leftrightarrow \leftrightarrow B=O^+$ в борных эфирах, или наличие неиспользованной пары электронов в фосфористых эфирах.

Для понимания причин, обусловливающих появление поправок на изгибание цепей, интересно было изучить парахоры некоторых *o*-кислот, где нет резонирующих групп, подобных группам $C=O$, $P=O$, и нет дефицита электронов или неиспользованных пар электронов, как в случае борных и фосфористых эфиров.

В литературе имеются данные Тсу-Хинг-Хуанга и Кен-По-Сунга ⁽³⁾ для парахоров семи эфиров *o*-муравьиной кислоты.

Нами были произведены расчеты значений парахоров *o*-муравьиных эфиров для модели с поправками на углеродный атом каждой цепи (поправка 1,4) и поправками на параллельность за γ -углеродным атомом.

Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эфир <i>o</i> -муравьиной кислоты	С. З.*	П. Р.**	[P] _{выч}	[P] _{найд}	Ошибка, в %	Поправки
Метилловый	248,4***	0,6	249,0	249,0	0	—
Этиловый	366,6	1,3	367,9	367,1	0,2	—
Пропиловый	481,8	2,3	484,1	483,3	0,5	3 γ — 4,2
Изопропиловый	478,2	2,3	480,5	481,5	0,6	—
Бутиловый	594,6	3,6	598,2	599,2	0,2	3 γ 3 // — 10,3
Изобутиловый	594,0	3,6	597,6	598,7	0,2	3 γ — 4,2
Изоамиловый	706,8	5,0	711,8	714,6	0,4	3 γ 3 // — 10,8

* С. З. — стандартное значение.

** П. Р. — поправка на расширение.

*** Групповое значение парахора $(C)O-\overset{H}{\underset{O}{\underset{(C)}{C}}}-O(C)$, равное 82,82, было вычислено

нами из [P] метилового эфира, равного 249,6, вычитанием П. Р. = 0,58 и $3CH_3 = 165,6$.

Как видно из табл. 1, наблюдается хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных данных при применении поправок на γ -углеродный атом 3 цепей и поправок на параллельность 3 цепей за γ -углеродным атомом. Ошибка не превышает 0,5—0,6%.

Без принятия поправок на изгибание цепей и взаимодействие их между собой, как это вытекает из обычных представлений, расхождения между вычисленными и найденными значениями $[P]$ значительны (1,0% для пропилового, 1,6% для *n*-бутилового, 0,5% для изобутилового и 1,1% для изоамилового эфиров).

Нами были изучены парахоры эфиров *o*-угольной кислоты. С этой целью были синтезированы действием алкоголятов соответствующих спиртов на хлорпикрин метиловый, этиловый, пропиловый и не описанный в литературе бутиловый эфир *o*-угольной кислоты. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эфир	С. з.	П. Р.	$[P]_{\text{выч}}$	$[P]_{\text{найд}}$	Ошибка, в %	Поправки
Метиловый	298,4*	0,85	299,3	299,3	0	—
Этиловый	456,1	2,0	458,1	456,2	-0,4	—
Пропиловый	609,6	3,7	613,4	612,6	-0,1	4 γ — 5,6
Бутиловый	762,2	5,9	768,1	769,1	+0,1	4 γ 3 // — 12,2

* Групповое значение $(C) \begin{array}{c} (C) \\ | \\ O \\ | \\ (C)-O-C-O(C) \\ | \\ O \\ | \\ (C) \end{array}$ было вычислено из значения $[P]$ для

метилового эфира и оказалось равным 77,64.

Как и в случае *o*-муравьиных эфиров, парахоры *o*-угольных эфиров указывают на наличие изгибания цепей (поправки на γ -углеродный атом) и параллельности цепей за γ -углеродом. Ошибка для парахоров, вычисленных при принятии взаимодействия за γ -углеродом 3 алкильных цепей, не превышает 0,4%. Ошибки без применения поправок достигают для пропилового эфира 1,1% и бутилового 1,6%.

Таблица 3

Эфир	С. з.	П. Р.	$[P]_{\text{выч}}$	$[P]_{\text{найд}}$	Ошибка, в %	Поправки
Метиловый	327,0	1,0	328,0	328,0	0	—
Этиловый	484,6	2,3	486,9	485,3	0,3	—
Пропиловый	638,2	3,1	642,3	639,9	0,4	4 γ — 5,6
Бутиловый	790,8	6,4	797,2	799,3	0,3	4 γ 3 // — 12,2
Гексиловый	1096,0	12,3	1108,3	1114,1	0,5	4 γ 9 // — 25,4
Гептиловый	1248,6	15,9	1264,5	1273,8	0,7	4 γ 12 // — 32,0
Октиловый	1401,2	20,3	1421,5	1434,8	0,9	4 γ 15 // — 38,6
Нониловый	1553,8	24,9	1578,7	1591,8	0,8	4 γ 18 // — 45,2
Дециловый	1706,6	30,1	1736,7	1755,4	1,1	4 γ 21 // — 51,8

В случае *o*-угольных эфиров возможно также такое расположение цепей, когда взаимодействуют между собой попарно 2 эфирные цепи. Вычисленный при таком предположении парахор бутилового эфира не отличается заметно от парахора, вычисленного при принятии взаи-

модействия 3 цепей. Расхождение в значении парахора, найденного и вычисленного для попарного взаимодействия цепей, составляет $-0,1\%$.

Таблица 4

Эфир	С. З.	П. Р.	$[P]_{\text{выч}}$	$[P]_{\text{найд}}$	Ошибка, в %	Поправки
Бутиловый	793,0	6,4	799,4	799,4	0	4 γ 2 // - 10,0
Гексилловый	1102,6	12,4	1115,0	1114,0	0,1	4 γ 6 // - 18,8
Гептиловый	1257,4	16,2	1273,6	1273,8	0,0	4 γ 8 // - 23,2
Октиловый	1412,2	20,0	1432,2	1434,8	0,2	4 γ 10 // - 27,6
Нониловый	1567,0	25,4	1592,4	1591,8	0,0	4 γ 12 // - 32,0
Дециловый	1772,0	30,6	1752,6	1755,4	0,2	4 γ 14 // - 36,4

К сожалению, попытки синтезировать эфиры *o*-угольной кислоты с более длинными цепями действием алкоголятов на хлорпикрин не дали положительных результатов (гексилловый и октиловый эфиры).

Для разрешения вопроса о взаимодействии эфирных цепей между собой в аналогичных случаях мы обратили внимание на более доступные эфиры *o*-кремневой кислоты и синтезировали *o*-кремневые эфиры, начиная от пропилового и кончая не описанными в литературе нониловым и дециловым эфирами.

В литературе приводятся данные Сегдена (4) для парахоров метилового и этилового эфиров *o*-кремневой кислоты.

Из $[P]$ метилового эфира нами было выведено групповое значение $[P]$ для $\text{Si}[\text{O}(\text{C})_4]$ группы, равное 106,2.

Данные для парахоров кремневых эфиров, найденные нами экспериментально и вычисленные, принимая поправку на изгибание у γ -углеродного атома равной 1,4 на каждую цепь и поправку на параллельность 3 цепей за γ -углеродным атомом, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, совпадение вычисленных и найденных значений парахоров хорошее до гексиллового эфира. Начиная с гексиллового эфира и дальше, наблюдается более или менее постоянная ошибка 0,8–0,9%.

В табл. 4 приведены значения парахоров эфиров *o*-кремневой кислоты, вычисленные при принятии поправок на взаимодействие между собой попарно 2 эфирных цепей (поправки на параллельность за γ -углеродом равны $2,2 + 2,2 = 4,4$).

Как видно из табл. 4, имеет место прекрасное совпадение вычисленных и найденных значений парахоров при принятии попарного взаимодействия алкильных цепей эфиров за γ -углеродным атомом.

Таблица 5

Эфир <i>o</i> -угольной кислоты	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	γ^{20}
Метилловый	113–113,5	1,3828	1,0245	25,73
Этиловый	160–161	1,3928	0,9213	22,8
<i>n</i> -пропиловый	223–224	1,4105	0,9020	24,54
Бутиловый	161,5–162,5/24 мм	1,4209	0,8909	25,65

Таким образом, на примерах парахоров *o*-муравьиной, *o*-угольной и *o*-кремневой кислот показана необходимость применения поправок на изгибание цепей и попарное взаимодействие между собой в случае эфиров *o*-кремневой и, вероятно, *o*-угольной кислоты 4 эфирных цепей за γ -углеродом (поправки на параллельность).

Константы эфиров *o*-угольной и *o*-кремневой кислот: взятых для определения парахоров, приведены в табл. 5 и 6,

Таблица 6

Эфир <i>o</i> -кремневой кислоты	Т. кип.	d_0^{20}	γ^{20}
Пропиловый	94°/5 мм	0,9106	23,58
Бутиловый	127,5—128°/3 мм	0,8985	25,21
Гексиловый	216°/6 мм	0,8845	26,85
Гептиловый	217—218°/2 мм	0,8719	26,66
Октиловый	242—242,5°/2 мм	0,8771	28,45
Ноиловый	267—268°/2 мм	0,8747	28,8
Дециловый	291,5—292,5°/2 мм	0,8797	30,5

Химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
15 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 54, 795 (1946); 55, 31 (1947); Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 459 (1947). ² Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 55, 415 (1947); 58, 65 (1947). ³ Tzu Ching-Huang and Ken-Po-Sung, J. Chinese Chem. Soc., 2, 1 (1934). ⁴ S. Sugden and H. Wilkins, J. Chem. Soc. 127 (1931).