

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА
ПАРАХОРЫ И СТРУКТУРА ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях ⁽¹⁾ нами были приведены данные измерения парахоров диалкилфосфористых кислот от диметилфосфористой до диоктилфосфористой кислоты.

Сравнение полученных данных с парахорами, вычисленными по методу групповых значений, показало хорошее совпадение вычисленных и найденных значений парахоров лишь до дибутилфосфористой кислоты. Начиная от дибутилфосфористой кислоты, наблюдается расхождение, которое принимает постоянное значение для дигексилдиоктилфосфористых кислот.

Постоянство этих расхождений привело нас к предположению, что оно объясняется тем, что диалкилфосфористые кислоты в жидком состоянии димерны. Димерность диалкилфосфористых кислот в жидком состоянии вытекает из работы А. Е. Арбузова, М. И. Батуева и В. С. Виноградовой ⁽²⁾ по изучению их спектров комбинационного рассеяния света.

Вычисленные нами парахоры для димерных форм диалкилфосфористых кислот при принятии поправок на параллельность четырех эфирных цепей димерной формы оказались в хорошем согласии с найденными значениями парахоров.

Однако принятое нами взаимодействие четырех эфирных цепей в димерных формах диалкилфосфористых кислот трудно объяснить с чисто геометрической точки зрения, так как в этом случае пришлось бы принять, что кольцо, образующееся за счет водородных связей, не является плоскостным, что мало вероятно.

Кроме того, в дальнейшем нами было показано на примере эфиров ортокислот ^(3, 4) и третичных аминов ⁽⁵⁾, что при наличии трех или четырех цепей у центрального атома взаимодействия между всеми цепями не происходит и молекула стремится принять вытянутую форму.

Все сказанное побудило нас провести дальнейшие исследования строения диалкилфосфористых кислот.

На примере жирных кислот Гиблингом ⁽⁶⁾ установлено влияние ассоциации на величину молекулярного парахора. Нормальная разница в значении парахора, приходящаяся на каждую группу CH_2 , при переходе от одного члена гомологического ряда к последующему равна 39,8 ед. Величина этой разницы Δ_{CH_2} , зависит от величины парахора (поправка расширения) и для парахоров от 730 до 1556 ед. возрастает от 40,4 до 41,1 ед. На основании вычисления для жирных кислот из экспериментальных значений парахоров Гиблинг пришел к выводу, что высшие жирные кислоты при температуре измерения парахоров находятся в димерном состоянии.

Подобные расчеты Δ_{CH_2} мы произвели для диалкилфосфористых кислот, учитывая поправки на взаимодействия. Разницы между опыт-

ными значениями парахоров диалкилфосфористых кислот двух рядов стоящих членов, приходящиеся на одну CH_2 -группу, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диалкилфосфористые кислоты	ΔCH_2	Принятые поправки взаимодействия на каждую ΔCH_2	ΔCH_2 исправл.
От диметилфосфористой к диэтилфосфористой	38,1	β 1,4	39,5
От диэтилфосфористой к дипропилфосфористой	38,1	$1/2 \parallel$ 1,1	39,2
От дипропилфосфористой к дибутилфосфористой	37,9	$1/2 \parallel$ 1,1	39,0
От дибутилфосфористой к дигексилфосфористой	38,2	$1/2 \parallel$ 1,1	39,3
От дигексилфосфористой к дигептилфосфористой	39,2	$1/2 \parallel$ 1,1	40,3
От дигептилфосфористой к диоктилфосфористой	39,0	$1/2 \parallel$ 1,1	40,1

Полученное таким образом среднее значение $\Delta \text{CH}_2 = 39,6$ близко к нормальному значению $\Delta \text{CH}_2 = 39,8$.

Как видно из приведенных данных, для высших членов ряда, начиная от дигексилфосфористой кислоты, $\Delta \text{CH}_2 = 40,2$ ед., что соответствует парахорам порядка 400—700. При принятии же димерности диалкилфосфористых кислот для высших членов при парахорах от 1200 до 1500 следовало ожидать $\Delta \text{CH}_2 = 40,8$ —41,1 ед. Можно, следовательно, предполагать, что высшие члены ряда диалкилфосфористых кислот не ассоциированы.

Для получения дополнительных данных об ассоциации диалкилфосфористых кислот нами были предприняты измерения молекулярного веса некоторых из них криоскопическим методом в бензольном растворе (см. табл. 2).

Таблица 2

Концентрация в мол. %	Мол. вес	ΔT	Концентрация в мол. %	Мол. вес	ΔT
Диметилфосфористая кислота			Диизопропилфосфористая кислота*		
0,632	117,6	0,391	0,397	160,0	0,2740
1,073	117,7	0,666	2,733	170,3	1,8014
1,923	121,0	1,171	3,919	170,9	2,5760
2,683	124,4	1,601	4,967	174,9	3,2620
5,225	135,8	2,934	6,721	176,7	4,4503
5,988	138,2	3,330	9,288	180,9	6,1780
7,865	144,8	4,261	12,20	186,0	8,1633
10,036	152,4	5,292	16,37	191,3	11,1678
13,351	166,9	6,671	20,88	202,4	14,2345
14,828	173,4	7,257			
16,846	182,6	8,017			
19,709	192,5	9,216	Диоктилфосфористая кислота		
22,330	204,3	10,173	0,951	305,9	—
24,907	210,2	11,402	3,109	303,2	—
27,439	222,8	12,266	6,090	292,3	—
			7,816	285,8	—
			10,030	280,4	—
			12,637	278,1	—

* Измерения были произведены Т. Г. Шавша.

Несомненно, данные молекулярного веса при высоких концентрациях не могут претендовать на точность, но общий характер измене-

ния молекулярного веса с концентрацией дает право считать, что диметилфосфористая кислота ассоциирована и лишь в очень разбавленных растворах находится в виде мономера.

Как видно из табл. 2, молекулярный вес диоктилфосфористой кислоты, близкий к таковому мономера, с повышением концентрации не увеличивается, что дает право считать, что в жидком состоянии диоктилфосфористая кислота мономерна.

Мы пытались снять спектры комбинационного рассеяния света дигексил-, дигектил- и диоктилфосфористых кислот, но ввиду высокой температуры кипения их нам не удалось получить их в оптически чистом состоянии.

Исходя из предположения о мономерности диоктилфосфористой кислоты в жидком состоянии, мы вычислили групповое значение параксора группы $\begin{matrix} \text{(C)} \text{ O} \\ \text{(C)} \text{ O} \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ из экспериментального значения $[P]$ диоктилфосфористой кислоты 764,0, принимая во внимание поправки на расширение, на изгибание цепей $2\beta = -2,8$ и взаимодействие цепей между собой $6(-2,2) = -13,2$. Групповое значение $\begin{matrix} \text{(C)} \text{ O} \\ \text{(C)} \text{ O} \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ оказалось равным 107,3.

Пользуясь этим новым групповым значением, нами были вычислены параксоры и других диалкилфосфористых кислот для мономерных форм. Результаты вычислений и сопоставления их с $[P]_{\text{найд}}$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Диалкилфосфористые кислоты	С. З.	П. Р.	$[P]_{\text{выч}}$	$[P]_{\text{найд}}$	% расхожд.	Поправки
Диоктил	758,1	5,9	764,0	764,0	0	-16,0 2β 6
Дигептил	680,7	4,8	685,5	686,0	0	-13,8 2β 5
Дигексил	603,3	3,7	607,0	607,5	0	-11,6 2β 4
Дибутил	448,5	2,0	450,5	454,7	+0,9	-7,2 2β 2
Диизобутил	446,3	2,0	448,3	453,1	+1,0	-5,0 2β 1
Дипропил	371,1	1,3	372,4	378,9	+1,8	-5,0 2β 1
Диизопропил	365,3	1,3	366,6	377,8	+3,0	-5,6 4β
Диэтил	293,7	0,8	294,5	302,6	+2,7	-2,8 2β
Диметил	217,7	0,4	218,1	226,3	+3,7	—

Как показывают данные табл. 3, лишь диоктил-, дигектил- и дигексилфосфористые кислоты, по измерениям их параксоров, находятся в мономерном состоянии.

У низших членов наблюдается все увеличивающееся отклонение вычисленных величин параксоров от найденных, что указывает на все увеличивающуюся ассоциацию диалкилфосфористых кислот в жидком состоянии.

Если же принять условно димерность диметилфосфористой кислоты в жидком состоянии и отсюда вычислить групповое значение группы $\begin{matrix} \text{(C)} \text{ O} \\ \text{(C)} \text{ O} \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{O} \dots \text{H} \\ \text{O} \dots \text{O} \end{matrix}$, равное 229,8, то при принятии поправок на взаимодействие двух пар цепей попарно между собой для диалкилфосфористых кислот получаются значения $[P]_{\text{выч}}$, приведенные в табл. 4.

Данные, приведенные в табл. 4, наглядно показывают, что лишь диметилфосфористая и диэтилфосфористая кислоты в жидком состоянии нацело находятся в ассоциированном состоянии. Отклонения значений вычисленных параксоров от найденных у последующих членов

Таблица 4

Диалкилфосфористые кислоты	С. З.	П. Р.	$[P]_{выч}$	$[P]_{найд}$	% расхожд.	Поправки
Диметил	450,6	2,05	454,65	452,65	0	—
Диэтил	602,6	3,7	606,3	605,3	—0,2	—5,6 43
Дипропил	757,4	5,7	763,1	758,0	—0,7	—10,0 43 2
Диизопропил	745,8	5,6	751,4	755,6	+0,6	—11,2 83
Дибутил	912,2	8,4	920,6	909,4	—1,2	—14,4 43 4
Диизобутил	907,8	8,2	916,0	906,2	—1,1	—10,0 43 2
Дигексил	1221,8	15,4	1237,2	1216,0	—1,7	—23,2 43 8
Дигектил	1376,6	19,7	1396,3	1372,0	—1,7	—27,6 43 10
Диоктил	1531,4	24,0	1555,4	1528,0	—1,7	—32,0 43 12

гомологического ряда указывают на все увеличивающуюся диссоциацию на мономер.

Постоянство процента отклонения, начиная от дигексилфосфористой кислоты, говорит о том, что начиная от нее и далее диалкилфосфористые кислоты в жидком состоянии находятся в виде мономеров.

Если принять, что проценту отклонения — 1,7 отвечает мономерное состояние диалкилфосфористых кислот, то можно ориентировочно вычислить процент мономера у средних членов ряда. Тогда диизобутилфосфористая кислота в жидком состоянии при 20° на 65% мономерна, дибутилфосфористая — на 70%, дипропилфосфористая — на 40%. Эти данные имеют ориентировочное значение*.

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

Поступило
31 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 55, 31 (1947); Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 617 (1947). ² А. Е. Арбузов, М. И. Батуев и В. С. Виноградова, ДАН, 54, 603 (1946). ³ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 60, 479 (1948). ⁴ Б. А. Арбузов и Е. К. Юлдашев, ДАН, 70, 231 (1950). ⁵ Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина, ДАН, 61, 63 (1948). ⁶ T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc., 665 (1942).

* Точность определения парахора в 0,2% дает расхождение при определении ассоциации в 10%.