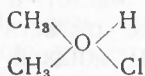


М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, М. И. БАТУЕВ, П. В. ТЮПАЕВ и А. Д. МАТВЕЕВА
**ОКСОНИЕВАЯ ТЕОРИЯ И ЕЕ ОПТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
НА ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРАХ**

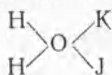
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 XII 1952)

Переход от углеводородов к кислородсодержащим соединениям показывает, что последние обладают целым рядом новых свойств, которые иногда в явной форме зависят от наличия кислорода. Примерами таких соединений могут служить простые виниловые эфиры, которые и являются объектом нашего исследования.

История исследования кислородсодержащих соединений показывает, что их свойства и роль кислорода давно привлекали внимание химиков и физиков, причем кислороду различными авторами в различных соединениях и условиях опыта приписывалась не только двухвалентность, но и более высокая, даже шестивалентность. Д. И. Менделеев (категорически отрицавший неизменность «атомности элементов» вообще, обосновывая положения, что «атомность — переменная величина» и зависит от соединения, в которое элемент включен, и от условий опыта) еще в 1871 г. говорил о возможной переменной многоатомности кислорода, как и ряда других элементов (1). Получив в 1875 г. соединение диметилового эфира с хлористым водородом, существующее даже в парообразном состоянии, Фридель (2) приписал ему строение



в котором кислород четырехвалентен. Несколько позже (в 1894 г.) в России о четырехвалентном кислороде в соединении



поднял вопрос И. Ф. Шредер (3) в связи с попыткой объяснить электролитическую электропроводность соответствующих растворов. О четырехвалентном кислороде в диметилпироне писал П. Вальден (4). О «высшей валентности кислорода» (четырёх-, шестивалентности) в соединениях типа Фриделя или в $[\text{Br}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$, в высших гидратах указывал Н. С. Курнаков (5). О шестивалентном кислороде в гидратах высшего порядка писал Ф. Флавицкий (6) в связи с развивавшейся им теорией химических форм. О трех- и четырехвалентном кислороде указывают в своих работах Вант-Гофф (7), А. Е. Фаворский (8) и др.

В работах одного из авторов этой статьи (9) в связи с развивавшейся им на примере простых виниловых эфиров оксониевой теорией высказано предположение, что валентность кислорода в этих соединениях тоже изменчива: в зависимости от условий кислород проявляет себя то как двух-, то как трехвалентный элемент.

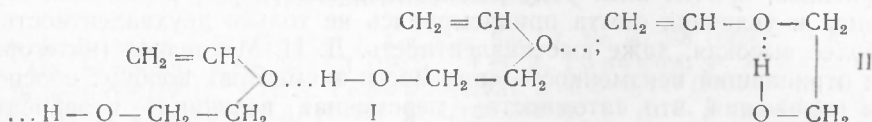
В связи с изложенным представляет большой интерес выяснить природу «аномальной» валентности кислорода и, соответственно, строение кислородсодержащих соединений, что и предпринято нами на примере простых виниловых эфиров методом комбинационного рассеяния света. Указанным методом был исследован моновиниловый эфир этиленгликоля $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ и изомерный ему циклический ацеталь. Моновиниловый эфир и циклический ацеталь этиленгликоля получались по способу А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского⁽¹⁰⁾ присоединением ацетиленов к этиленгликолю, содержащему в растворе 5% едкого кали, взятого в качестве катализатора. Синтез проводился во вращающемся автоклаве под давлением.

Очищенный моновиниловый эфир этиленгликоля имел следующие константы: т. кип. 140° при 745 мм, n_D^{20} 1,4360.

Циклический ацеталь этиленгликоля получался нагреванием до $190-200^\circ$ реакционной смеси, которая при этой температуре выдерживалась в течение 3 час. после подачи каждой порции ацетиленов.

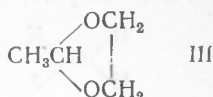
Очищенный циклический ацеталь этиленгликоля имел следующие константы: т. кип. $81-82^\circ$ при 750 мм, n_D^{20} 1,3972.

Если строение винилалкиловых эфиров в их чистом виде, исследованных ранее⁽¹¹⁾ ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OR}$, где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; C_3H_7 ; $i\text{C}_3\text{H}_7$; C_4H_9 ; C_8H_{17}), не допускает возможности образования водородной связи*, то в случае моновинилового эфира этиленгликоля ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$) наличие гидроксильной группы позволяет предполагать образование межмолекулярной (I) и внутримолекулярной (II) водородной связи:



Исследование спектров комбинационного рассеяния света моновинилового эфира этиленгликоля ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$) в жидкой фазе совершенно однозначно подтвердило наличие в этом веществе водородной связи: частота гидроксильной группы оказалась смещенной в сторону низких частот и размытой в широкую полосу в характеристической для нее области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$, аналогично полосе гидроксильной группы жидкой воды, жидкой уксусной кислоты⁽¹²⁾ и т. д.

Изомерный моновиниловому эфиру циклический его ацеталь (III),



как и следовало ожидать, никаких частот в характеристической для гидроксильной группы области спектра, конечно, не имеет.

Мы полагаем, что наличие широкой полосы гидроксильной группы обязано в основном образованию цепочных комплексов, ассоциированных при посредстве межмолекулярной водородной связи (I); внутримолекулярная водородная связь (II), если образуется, то лишь на концах этой цепи, в чем убеждают следующие данные.

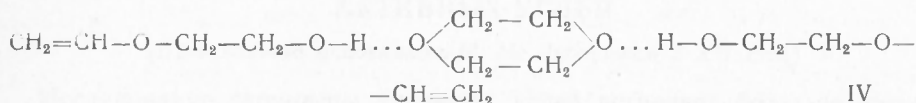
При растворении моновинилового эфира этиленгликоля в CCl_4 с концентрацией в 15 объемн. % (аналог газовой фазы) межмолекулярные водородные связи рвутся, молекулы изолируются друг от друга, однако при этом происходит не замыкание кольца на основе образования вну-

* Конечно, при взаимодействии этих эфиров с соединениями, содержащими подвижный водород, образование межмолекулярной водородной связи возможно.

тримолекулярной водородной связи (II), а перестройка молекулы в циклический ацеталь (III), что подтверждено исследованием спектров комбинационного рассеяния света этих растворов и химическими исследованиями.

В циклогексане моновиниловый эфир этиленгликоля (15 объемн. %) практически не растворяется, раствор расслаивается, в отслоенной от циклогексана части сохраняется моновиниловый эфир как таковой; перешедшая в раствор незначительная часть моновинилового эфира этиленгликоля также не изомеризуется в циклический ацеталь; молекулы эфира в этом растворе, очевидно, существуют в изолированном друг от друга виде — как мономеры.

При растворении в диоксане (15 объемн. %) молекула моновинилового эфира этиленгликоля сохраняется при посредстве межмолекулярных водородных связей, образованных с молекулами диоксана (IV):

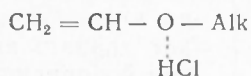


Это положение также подтверждается исследованием спектров комбинационного рассеяния света этих растворов и соответствующими химическими исследованиями их состава, а также рефрактометрическими.

Экспериментально открытое и обоснованное нами явление межмолекулярной водородной связи в жидком моновиниловом эфире этиленгликоля находится в полном согласии с такими данными, как значительно большая его температура кипения и вязкость, чем у изомерного ему циклического ацетала.

Полученные результаты имеют важное значение для понимания различного химического поведения простых виниловых эфиров, отличающихся друг от друга по составу и строению.

Активацию винилалкиловых эфиров под влиянием минеральных кислот мы представляем как стадию образования, изомеризации и диссоциации комплексов



Разумеется, моновиниловый эфир этиленгликоля не может подчиняться этой схеме по той причине, что его строение уже включает наличие водородной связи, чем и объясняется его химическая инертность.

Таким образом, «аномальность» валентности кислорода, о которой говорилось в развивавшейся одним из нас (М. Ф. Шостаковский) оксониевой теории простых виниловых эфиров, получила в исследованном нами случае экспериментально обоснованную интерпретацию.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Менделеев, Периодический закон химических элементов, 1934, стр. 133. ² Ch. Friedel, Bull. Soc. Chim. Fr., 24, 1f0, 241 (1875). ³ И. Ф. Шредер, ЖРФХО, 26, 50 (1894). ⁴ P. Walden, Ber., 1704—1772, 4185—4205 (1902). (В этих статьях П. Вальден дает краткий исторический очерк работ о многовалентности кислорода). ⁵ Н. С. Курнаков, ЖРФХО, 25, 727 (1893). ⁶ Ф. Флавицкий, Общая или неорганическая химия, Казань, 3-е изд., 1907, стр. 461 и др.; ЖРФХО, 23, 101 (1891). ⁷ Van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie, I Teil, 1877—1888, S. 62. ⁸ А. Е. Фаворский, ЖРХО, 45, 1557 (1913). ⁹ М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 20, 608 (1950). ¹⁰ А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, 1 (1943); М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпаев, ЖОХ, 21, 1830 (1951). ¹¹ М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, изд. АН СССР, 1952. ¹² М. И. Батуев, ДАН, 53, 321 (1947); 53, 511 (1946); Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 402 (1950).