

Ю. А. БЕДОВ и С. Р. СЕРГИЕНКО

ПАРАХОРЫ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ В КОЛЬЦЕ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 1 III 1954)

Применение парахоров для изучения структуры органических соединений стало особенно успешно развиваться за последнее время в результате появления ряда работ, в которых парахоры молекул рассматриваются не как сумма неизменных для различных структур атомных парахоров, а с учетом их изменчивости вследствие взаимного влияния атомов и групп атомов в молекуле. Это направление, берущее начало в работах Гиблинга ⁽¹⁾, получило особенно успешное развитие в работах Б. А. Арбузова с сотр. ⁽²⁾, М. Г. Воронкова ⁽³⁾ и других советских исследователей.

В литературе имеется мало сведений по гетероциклическим соединениям вообще и почти совершенно отсутствуют сведения по шестичленным гетероциклическим соединениям с двумя гетероатомами.

Представленное в настоящей работе исследование структуры шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами в поло-

Таблица 1

Основные физические константы исследованных соединений

Соединение	Т. замерз. в °Ц	Т. кип. в °Ц	Давление в мм рт.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	σ^{20}
Диоксан	+ 12,0	101,2—101,4	760	1,4220	1,0338	33,64
Тиоксан	— 23,4	146,5—147,1	750	1,5063	1,1168	39,95
Дитиан	+110,0	—	—	—	—	—
Тиазан	— 5,2	171,5—172,5	742	1,5283	1,0613	39,92
Морфолин	— 4,9	128,1—128,4	761	1,4542	1,0010	37,80
Пиперазин	+146	—	—	—	—	—
Этиловый эфир оксиметилморфолина . . .	— 27,65	36,2—36,4	2,0	1,4413	0,9697	30,74
Пропиловый эфир оксиметилморфолина . . .	— 56,0	58,5—59,0	2,0	1,4429	0,9589	30,64
Аллиловый эфир оксиметилморфолина . . .	— 45,5	57,6—57,8	1,0	1,4592	0,9881	33,09
Оксиэтилморфолин . . .	— 1,6	100,0	4,0	1,4781	1,0733	42,04
Виниловый эфир оксиэтилморфолина . . .	— 95*	208,9—209,3	752	1,4680	1,0021	35,19
Этиловый эфир оксиэтилморфолина . . .	—100*	54,1—54,4	2,0	1,4487	0,9627	31,34
Пропиловый эфир оксиэтилморфолина . . .	— 96*	109,5—110,0	12	1,4485	0,9406	30,85
Аллиловый эфир оксиэтилморфолина . . .	—103*	116,5	14	1,4620	0,9750	33,10

* Эфиры оксиэтилморфолина не переходят в кристаллическое состояние при низкой температуре. Для них определялась температура застывания по стандартной методике, принятой для нефтепродуктов ⁽¹³⁾.

жении 1,4 и некоторых их производных (см. табл. 1) полностью подтверждает сказанное выше о применимости парохора и дополняет имеющиеся в литературе сведения о парохорах циклических соединений.

При подсчете групповых значений парохоров мы пользовались методикой Гиблинга с применением уточненных значений групповых парохоров, данных в работах Б. А. Арбузова с сотр. и М. Г. Воронкова. Особенно это относится к поправкам для шестичленного цикла, выведенным М. Г. Воронковым ⁽⁴⁾, ввиду того, что соответствующая поправка, приведенная в работе Гиблинга ⁽⁵⁾, совершенно не соответствует наблюдаемым величинам парохоров.

Парахор одной из групп, а именно $(N) - CH_2 - (O)$, оказавшийся необходимым для подсчета значений парохора эфиров оксиметилморфолина, содержащих такую группировку, был выведен нами, так как его значение отсутствует в литературе. Для этой группы значение парохора было принято равным 38,5. Это значение было выведено по аналогии из значения группы $(O) - CH_2 - (O) - 38,3$ и из того, что изменение парохора для групп $(C) - OH_2 - (O)$ при переходе $(C) - CH_2 - (N)$ составляет 0,2.

В ходе исследования оказалось, что для подавляющего большинства парохоров исследованных нами вещества наблюдается небольшое отклонение порядка 0,6 единицы в сторону завышения наблюдаемого значения парохора по сравнению с вычисленным значением. Повидимому, здесь мы сталкиваемся с необходимостью введения новой поправки на расширение, связанной с наличием в цикле двух гетероатомов. Таким образом, нами предлагается поправка для гетероциклических соединений с двумя гетероатомами в положении 1,4, равная +0,6. При применении этой поправки величина вычисленных парохоров отклоняется от наблюдаемых в среднем не более чем на $\pm 0,3\%$.

Для двух веществ из серии шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами в положении 1,4, представляющих собой твердые вещества, а именно, для дитиана и пиперазина, парохоры определялись в растворе по методике Гаммика и Эндрю ⁽⁶⁾. В качестве растворителя применялся диоксан, так как измерение парохоров растворов этих веществ в бензоле показало наличие ассоциации, а, как показала Л. К. Юлдашева ⁽⁷⁾, применение диоксана в качестве растворителя препятствует ассоциации растворенных веществ.

В табл. 2 приводятся результаты определения парохоров шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами и некоторых из N-производных морфолина. Все эти соединения синтезировались нами * по известным в литературе методам ⁽⁸⁻¹¹⁾.

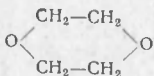
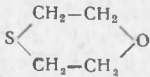
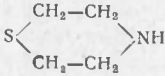
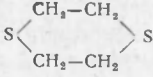
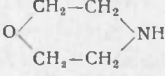
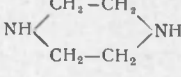
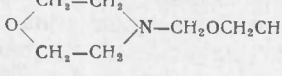
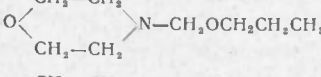
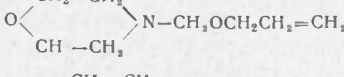
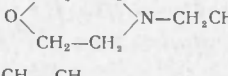
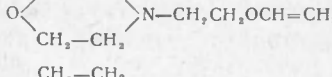
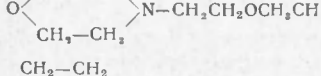
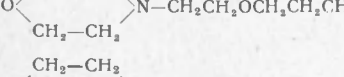
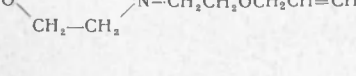
Как видно из приведенных в таблице данных, парохоры всей группы соединений довольно хорошо совпадают с вычисленными величинами. Исключение составляет оксиэтилморфолин, показывающий более значительное отклонение от вычисленной величины парохора, что, повидимому, объясняется наличием у него ассоциации подобно тому как это имеет место у спиртов жирного ряда. Попытка определения парохора этого соединения в растворе диоксана не дала удовлетворительных результатов — величина парохора осталась той же, что повидимому, свидетельствует о более прочной ассоциационной связи молекул оксиэтилморфолина между собой, чем это наблюдается у жирных спиртов.

Определение поверхностного натяжения производилось нами по методу, пользующемуся в настоящее время наибольшим распространением, — методу наибольшего давления пузырьков, предложенному П. А. Ребиндером ⁽¹²⁾. Отсчет высоты столба толуольного манометра производился при помощи микрокатетометра с точностью 0,01 мм.

* В синтезе соединений принимали участие М. И. Красавченко и Е. В. Всеволожская.

Таблица 2

Значения парاخоров для шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами в положении 1,4

Соединение	Структурная формула	Стандартное значение паракора	Поправка на расширение	Парахор P		ΔP в %	Применяемые поправки
				выч.	набл.		
Диоксан		203,6	0,3	203,9	205,1	+0,6	VI : + 2,4* 1 : 4 + 0,6**
Тиоксан		233,9	0,3	234,2	234,4	+0,1	То же
Тиатан		244,8	0,3	245,1	244,3	-0,3	" "
Дитиан		264,2	0,3	264,5	264,7	+0,1	" "
Морфолин		214,5	0,3	214,8	215,8	+0,3	" "
Пиперазин		225,4	0,3	225,7	224,5	-0,5	" "
Этиловый эфир оксиметилморфолина		350,1	0,9	351,0	353,0	+0,5	" "
Пропиловый эфир оксиметилморфолина		389,2	1,2	390,4	390,6	+0,1	VI : + 2,4 1 : 4 + 0,6 γ - 0,7 ***
Аллиловый эфир оксиметилморфолина		378,2	1,2	379,4	381,5	+0,5	То же
Оксиэтилморфолин		313,7	0,7	314,4	311,5	-0,9	" "
Виниловый эфир оксиэтилморфолина		379,2	1,2	380,4	382,3	+0,5	VI : + 2,4 1 : 4 + 0,6
Этиловый эфир оксиэтилморфолина		390,6	1,2	391,8	391,3	-0,1	То же
Пропиловый эфир оксиэтилморфолина		429,7	1,5	431,2	430,8	-0,1	VI : + 2,4 1 : 4 + 0,6 γ - 0,7
Аллиловый эфир оксиэтилморфолина		418,7	1,5	420,2	421,0	+0,1	То же

* Поправка на шестичленную циклическую структуру.

** Поправка на два гетероатома в положении 1 : 4.

*** Поправка на γ -атом углерода.

Так как большинство исследованных веществ гигроскопично, а также обладает способностью жадно поглощать углекислоту, то воздух, поступающий в прибор, предварительно очищался пропусканием через трубку с твердым едким кали. При определении парахоров веществ в растворе воздух, поступающий в капилляр, предварительно пропускался в гусек с растворителем во избежание фракционного испарения растворителя из раствора.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
20 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 1941, 299; 194, 380; 1945, 236. ² Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, 54, 795 (1946); 55, 415 (1947); 60, 799 (1948); Б. А. Арбузов, Л. М. Гужавина, 61, 63 (1948); Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 459 (1947); Б. А. Арбузов, Л. М. Гужавина, ЖФХ, 23, 1070 (1949). ³ М. Г. Воронков, ЖФХ, 23, 1311 (1949); 22, 975 (1948); ЖОХ, 19, 293 (1949). ⁴ М. Г. Воронков, ЖФХ, 26, 2, 245 (1952). ⁵ T. W. Gibling, J. Chem. Soc., 1942, 661. ⁶ D. L. Hammick, L. W. Andrew, *ibid.*, 1929, 754. ⁷ Л. К. Юлдашева, Уч. зап. Казанск. гос. унив., 112, кн. 4, 35 (1952). ⁸ W. Marckwald, M. Chain, Ber., 34, 1157 (1901). ⁹ Герм. патент кл. 12, 14 X 1890, Frdl., 3, 948 (1891). ¹⁰ J. P. Mason, M. Zief, J. Am. Chem. Soc., 62, 1450 (1940). ¹¹ J. P. Mason, S. Malkiel, *ibid.*, 62, 1448 (1940). ¹² П. А. Ребиндер, Журн. эксп. биол. и мед., 4, 393 (1927). ¹³ Методы испытания нефтепродуктов, Сборн. стандартов, стр. 20, ГОСТ 1533-42, 1950.