

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Е. Тер-Минасян

Об отклонениях между вычисленными и экспериментально измеренными величинами молекулярных рефракций некоторых производных пара-алкокси-бензойных кислот

(Представлено А. Л. Мнджояном 31. X. 1956)

Рефрактометрический метод, основанный на аддитивности атомных рефракций, широко применяется в органической химии как простой и надежный способ проверки правильности предполагаемых структурных формул. Однако, в общем случае, атомная система расчетов рефракций со всеми поправками не позволяет удовлетворительно вычислять молекулярные рефракции химических соединений. Во многих случаях между вычисленными и экспериментально измеренными величинами молекулярных рефракций наблюдается значительное расхождение, причем экспериментальное значение обычно выше вычисленного (экзальтация). По-видимому, при идентификации органических соединений на аддитивности атомных рефракций можно основываться лишь при рассмотрении соединений, в которых отсутствует эффект сопряжения, вызывающего значительные экзальтации, которые быстро растут по мере увеличения числа сопряженных связей.

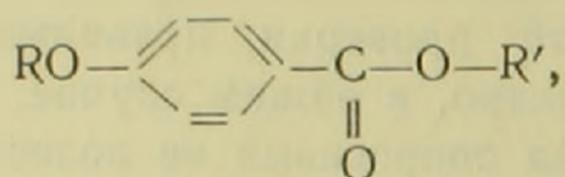
Известно, что явление сопряжения зависит от взаимодействия валентных электронов. Это взаимодействие, наиболее ярко проявляющееся при сопряжении двух двойных связей ( $\pi\pi$ —сопряжение), сказывается на многих физических свойствах молекул: спектрах поглощения, молекулярных рефракциях, величинах дипольных моментов и т. д. (1).

В последнее время А. Н. Несмеяновым (2) развиты представления о сопряжении простой связи с двойной ( $\sigma, \pi$ —сопряжение) и двух простых связей ( $\sigma, \sigma$ —сопряжение). При этом  $\sigma, \pi$ — и  $\sigma, \sigma$ —сопряжения в своих основных чертах подобны  $\pi, \pi$ —сопряжению, хотя они и выражены слабее. Поэтому можно ожидать отклонения молекулярной рефракции не только при наличии в молекуле  $\pi, \pi$ —сопряжения, но и при наличии  $\sigma, \pi$ — или  $\sigma, \sigma$ —сопряжений. Очевидно, что в последних случаях влияние сопряжения на молекулярную рефракцию будет выражено слабее, чем в случае  $\pi, \pi$ —сопряжения.

Вероятно этим можно объяснить тот факт, что значительными экзальтациями молекулярных рефракций зачастую обладают органические соединения, которые не содержат  $\pi, \pi$ —сопряженных связей.

Известно, например, что молекулярная рефракция азотистых соединений сильно зависит от их строения. Пытаясь объяснить эту зависимость, Эйзенлор (<sup>3-5</sup>) рассматривал амидные группы как „скрыто-сопряженные“ системы и считал, что молекулярные рефракции амидов, как и конъюгированных соединений, должны характеризоваться специфическими значениями экзальтации. Очевидно, что по современным воззрениям „скрыто-сопряженные“ системы Эйзенлора соответствуют  $\sigma, \pi$  — сопряжению.

В процессе определения молекулярных рефракций большого числа органических соединений, синтезированных А. Л. Мнджояном и его сотрудниками (<sup>6-9</sup>), нами было выяснено, что во многих случаях между вычислениями и опытными величинами молекулярных рефракций существуют большие расхождения. Значительные отклонения между вычисленными и опытными величинами наблюдаются, например, в некоторых рядах аминоэфиров пара-алкокси-бензойных кислот с общей структурной формулой



где: R — алкильная группа, R' — диалкиламиноалкильная группа.

При рассмотрении вопроса, какая из этих групп (алкильная R или диалкиламиноалкильная R') может вызвать возникновение эффекта

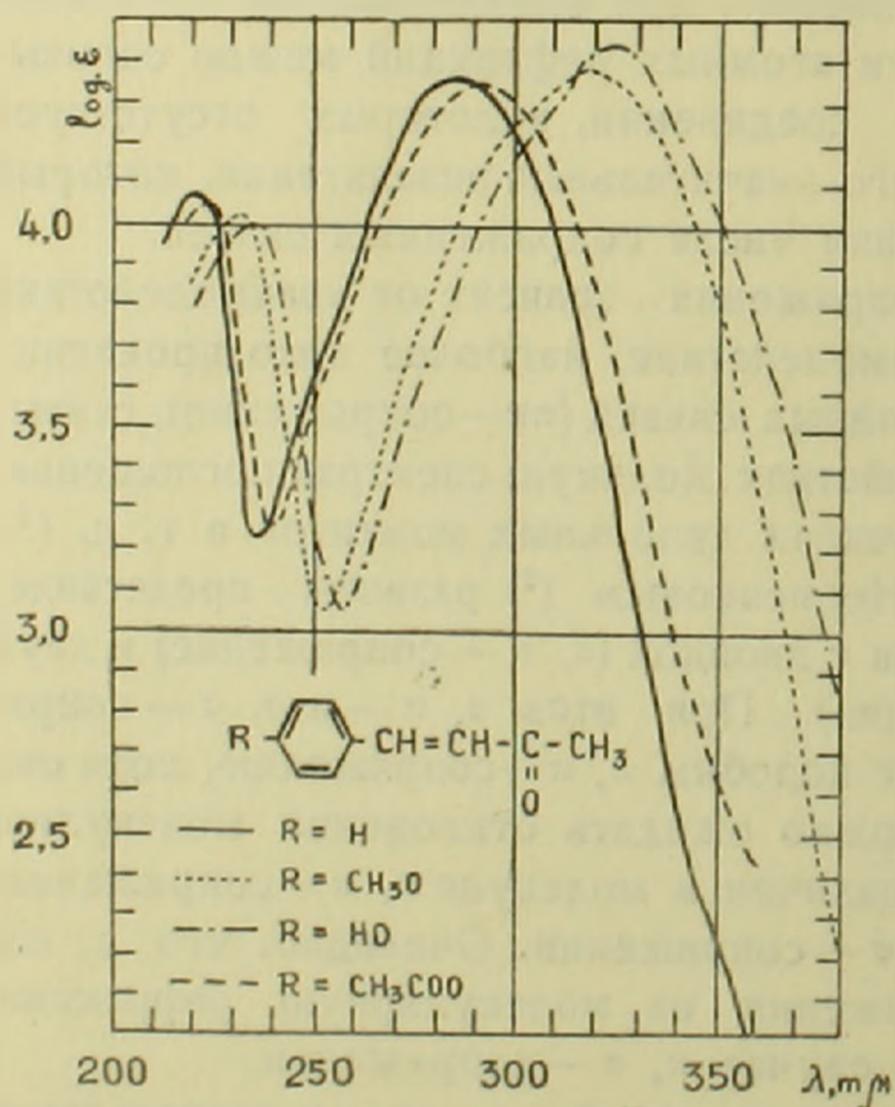
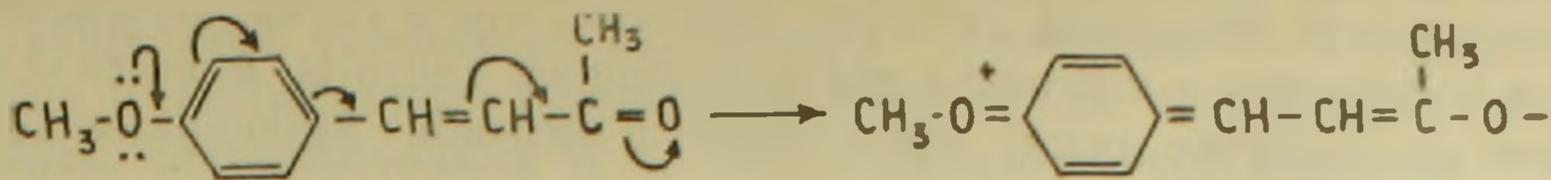


Рис. 1

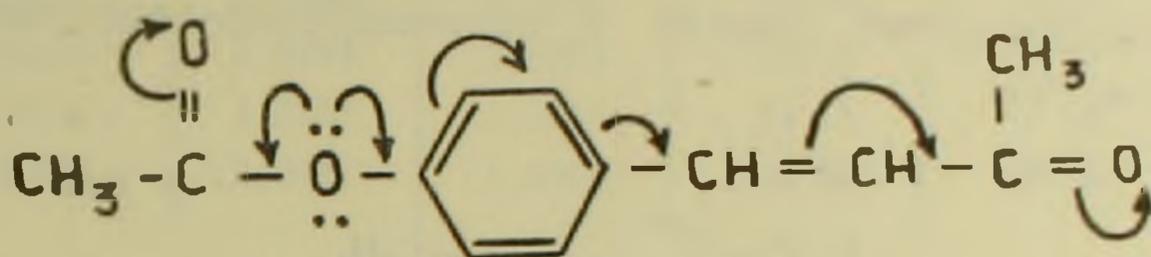
сопряжения в молекуле, мы обратили внимание на данные, полученные группой авторов (<sup>10</sup>) при исследовании спектров поглощения в ультрафиолетовой области  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных жирно-ароматических кетонов, метоксилированных в пара-положении. Авторами были изучены спектры поглощения бензальцетона и его пара-окси- и пара-метокси-производных в ультрафиолетовой области. Эти производные бензальцетона дают сильное смещение главного максимума в сторону длинных волн, соответственно на 32 и 37  $m\mu$  (рис. 1). Этот сдвиг авторы объясняют действием алкокси-группы в пара-положении,

вызывающим следующее смещение электронов:



Авторы одновременно нашли, что этот сдвиг, обусловленный введением метокси-группы в пара-положении, почти идентичен сдвигу, получаемому при введении одной дополнительной двойной связи в сопряженную систему (рис. 2).

С другой стороны, авторы заметили, что спектр поглощения пара-ацетоксибензальацетона мало отличается от спектра поглощения незамещенного соединения; в этом случае имеет место лишь незначительный сдвиг в сторону длинных волн (рис. 1). Это явление может быть обусловлено электронным сдвигом в самой ацетильной группе, направленным в противоположную сторону.



В этом случае общее смещение электронов является результатом суммарного действия двух, противоположно направленных, сдвигов на сопряженную систему.

Таким образом, исследование спектров поглощения пара-окси- и пара-метокси-бензальацетона свидетельствует о наличии смещения электронной плотности, вызываемого гидроксильной и метоксильной группами в пара-положении. Изменение характера связей, вызываемого этим сдвигом, обуславливает смещение кривых поглощения в сторону длинных волн. Надо полагать, что такое изменение характера связей должно отразиться и на других оптических свойствах молекулы, в частности, на коэффициенте преломления.

Желая проверить правильность такого предположения о роли алкоксильной группы при введении ее в пара-положение, мы исследовали влияние пара-алкоксильной группы на величину молекулярной рефракции эти-

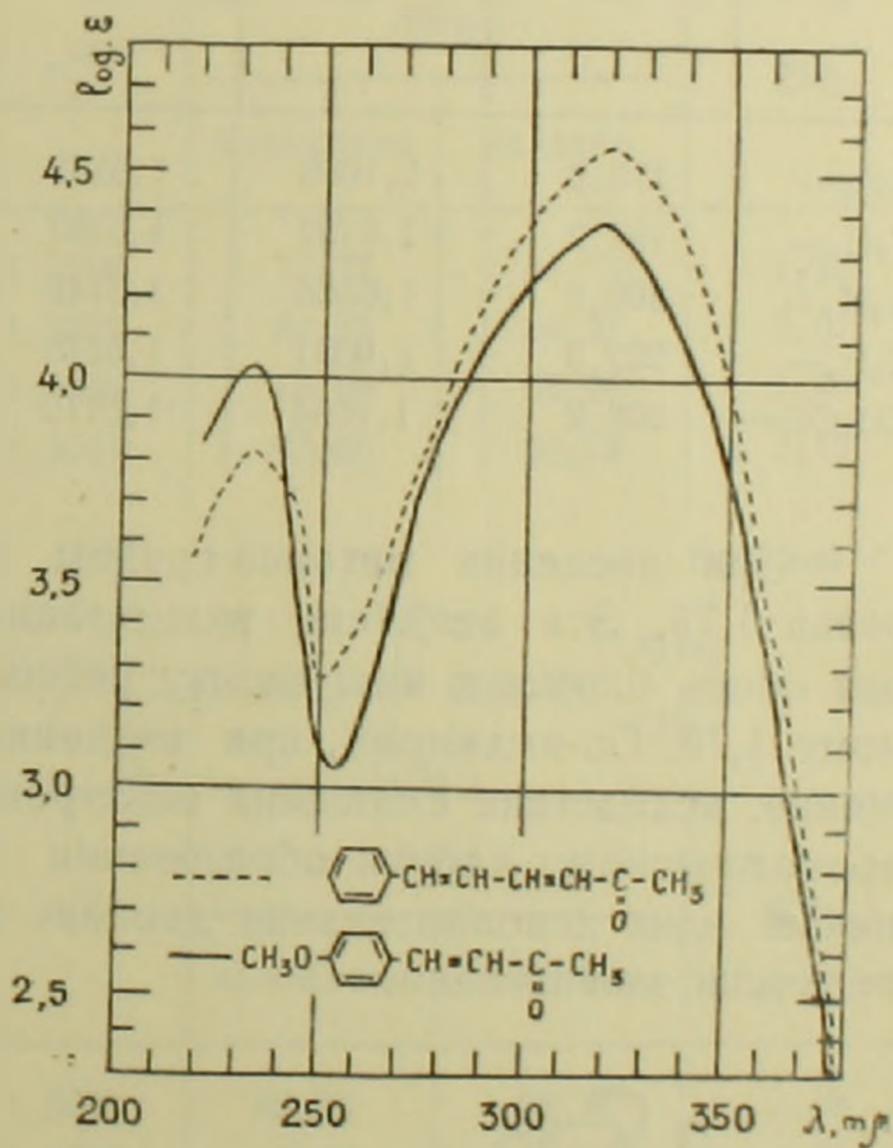
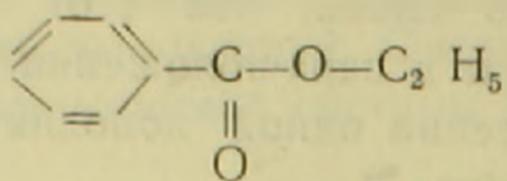


Рис. 2

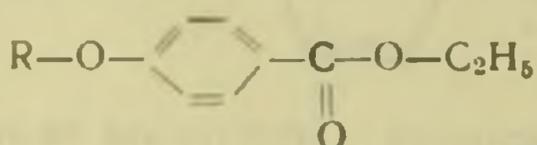
лового эфира бензойной кислоты. Отметим, что в случае незамещенного соединения, — этилового эфира бензойной кислоты, имеется некоторое расхождение между вычисленной и опытной величинами молекулярной рефракции



$M$  150,2;  $d_4^{20}$  1,0487;  $n_D^{20}$  1,5040  $MR_D$  вычислено 41,82; найдено 42,41;  $EM_D$  0,59.

Несмотря на свою незначительность, такое расхождение находится вне пределов ошибок опыта и, по-видимому, его следует объяснить действием сопряжения связи  $C=O$  с ароматическим ядром. Значения вычисленных и опытных молекулярных рефракций этиловых эфиров пара-алкокси-бензойных кислот и пара-ацетокси-бензойной кислоты приводятся в табл. 1.

Таблица 1



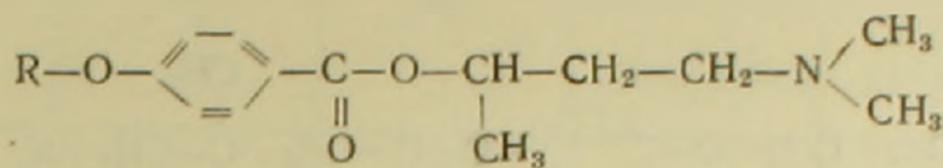
| R                               | M     | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |         | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------------|-------|------------|------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                 |       |            |            | вычислено       | найдено |                 |
| CH <sub>3</sub> —               | 180,2 | 1,1086     | 1,5252     | 48,08           | 49,83   | 1,75            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — | 194,2 | 1,0782     | 1,5180     | 52,69           | 54,58   | 1,89            |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — | 208,2 | 1,0565     | 1,5142     | 57,31           | 59,35   | 2,04            |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — | 222,3 | 1,0391     | 1,5115     | 61,93           | 64,14   | 2,21            |
| CH <sub>3</sub> CO—             | 208,2 | 1,1654     | 1,5110     | 52,71           | 53,52   | 0,81            |

При введении метокси-группы в пара-положение экзальтация равна 1,75. Эта величина экзальтации, на наш взгляд, не случайна; она очень близка к инкременту рефракции одной двойной связи, равному 1,73. По-видимому, при введении метокси-группы в пара-положение, вследствие смещения электронов от метоксильной группы к ароматическому ядру и образования пара-хиноидной структуры, возникает одна дополнительная двойная связь, которой и обуславливается величина экзальтации.



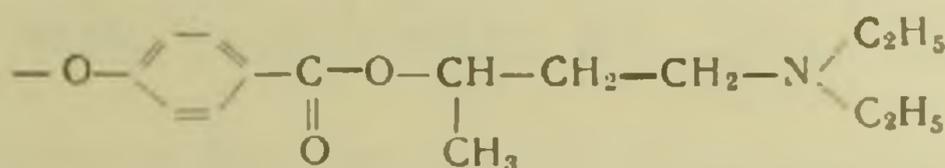
Как видно из табл. 1, с увеличением алкокси-радикала наблюдается незначительное увеличение экзальтации. В таблицах 2—7 приведены данные о молекулярных рефракциях целого ряда органических соединений, синтезированных А. Л. Мнджояном и его сотрудниками (6—9). Приведенные в таблицах данные подтверждают правильность наших наблюдений.

Таблица 2



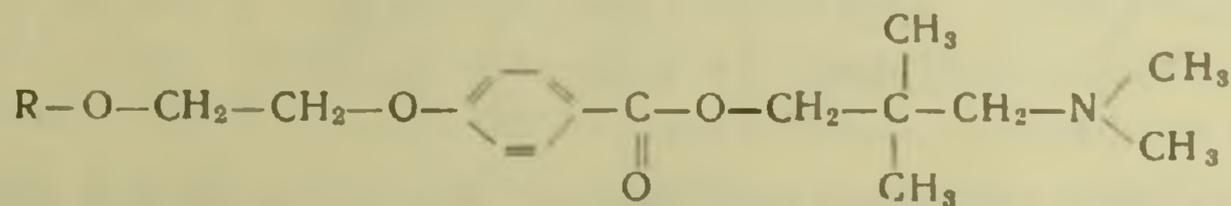
| R                               | M     | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |         | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------------|-------|------------|------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                 |       |            |            | вычислено       | найдено |                 |
| CH <sub>3</sub> —               | 251,3 | 1,0451     | 1,5146     | 70,50           | 72,36   | 1,86            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — | 265,3 | 1,0194     | 1,5063     | 75,12           | 77,27   | 2,15            |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — | 279,4 | 1,0102     | 1,5053     | 79,74           | 81,93   | 2,19            |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — | 293,4 | 1,0035     | 1,5054     | 84,36           | 86,63   | 2,27            |

Таблица 3



| R                               | M     | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |         | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------------|-------|------------|------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                 |       |            |            | вычислено       | найдено |                 |
| CH <sub>3</sub> —               | 279,4 | 1,0284     | 1,5108     | 79,77           | 81,22   | 1,45            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — | 293,4 | 1,0029     | 1,5032     | 84,36           | 86,37   | 2,01            |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — | 307,4 | 0,9972     | 1,5026     | 88,98           | 90,92   | 1,94            |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — | 321,4 | 0,9882     | 1,5013     | 93,60           | 95,72   | 2,12            |

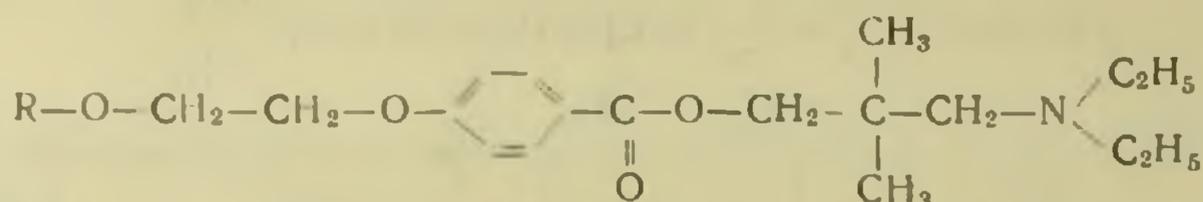
Таблица 4



| R                               | M     | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |         | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------------|-------|------------|------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                 |       |            |            | вычислено       | найдено |                 |
| CH <sub>3</sub> —               | 309,4 | 1,0402     | 1,5045     | 85,99           | 88,17   | 2,18            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — | 323,4 | 1,0264     | 1,5011     | 90,61           | 92,63   | 2,02            |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — | 337,4 | 1,0134     | 1,4975     | 95,23           | 97,51   | 2,28            |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — | 351,5 | 1,0101     | 1,4965     | 99,85           | 101,77  | 1,92            |

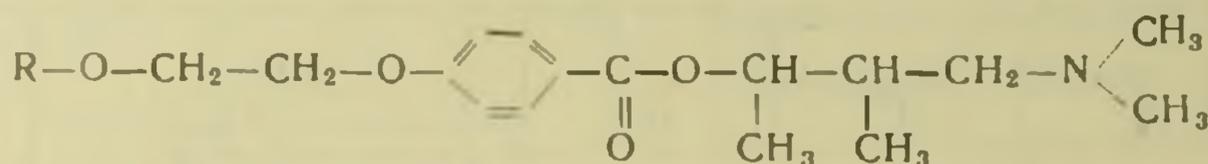
При замене пара-алкоксильной группы пара-ацетокси-группой расхождение между вычисленной и опытной величинами молекулярной рефракции только незначительно отличается от такового для этилового эфира бензойной кислоты. И в этом случае подобное влияние ацетокси-группы можно объяснить противоположно направленным сдвигом электронов в самой ацетильной группе.

Таблица 5



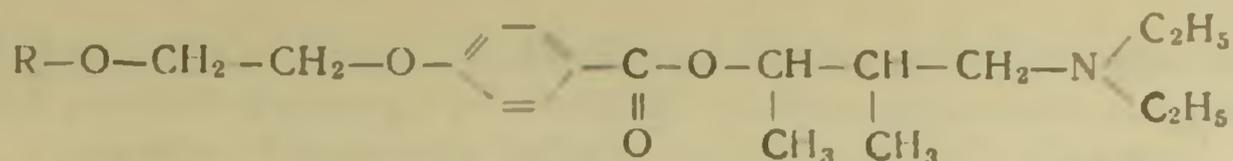
| R                               | M     | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |         | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------------|-------|------------|------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                 |       |            |            | вычислено       | найдено |                 |
| CH <sub>3</sub> —               | 337,4 | 1,0212     | 1,5023     | 95,23           | 97,37   | 2,14            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — | 351,5 | 1,0145     | 1,4995     | 99,85           | 101,79  | 1,94            |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — | 365,5 | 1,0022     | 1,4959     | 104,47          | 106,49  | 2,02            |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — | 379,5 | 0,9944     | 1,4942     | 109,09          | 111,16  | 2,07            |

Таблица 6



| R                               | M     | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |         | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------------|-------|------------|------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                 |       |            |            | вычислено       | найдено |                 |
| CH <sub>3</sub> —               | 309,4 | 1,0448     | 1,5059     | 85,99           | 87,98   | 1,99            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — | 323,4 | 1,0256     | 1,5000     | 90,61           | 92,74   | 2,13            |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — | 337,4 | 1,0161     | 1,4983     | 95,23           | 97,39   | 2,16            |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — | 351,5 | 1,0084     | 1,4964     | 99,85           | 101,89  | 2,04            |

Подобного смещения электронной плотности можно ожидать при наличии метоксильной или гидроксильной группы также и в орто-положении по отношению к карбоксильной группе, но в этом случае смещение, если оно вообще будет иметь место, должно быть менее заметно, так как орто-хиноидные системы, как известно, образуются значительно труднее и гораздо менее устойчивы, чем пара-хиноидные системы. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что молекулы, имеющие орто-хиноидную структуру, обладают окислительно-восстановительными потенциалами, которые на 85—95 мв выше



| R                               | M     | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |         | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------------|-------|------------|------------|-----------------|---------|-----------------|
|                                 |       |            |            | вычислено       | найдено |                 |
| CH <sub>3</sub> —               | 337,4 | 1,0221     | 1,5019     | 95,23           | 97,42   | 2,19            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — | 251,5 | 1,0095     | 1,4968     | 99,85           | 101,82  | 1,97            |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — | 365,5 | 0,9993     | 1,4952     | 104,47          | 106,69  | 2,22            |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — | 379,5 | 0,9950     | 1,4936     | 109,09          | 111,07  | 1,98            |

потенциалов изомерных молекул, имеющих пара-хиноидную структуру. А это значит, что запас энергии в первых из этих структурных изомеров выше, чем у вторых и, следовательно, пара-хиноидные структуры более устойчивы, чем орто-хиноидные (<sup>11</sup>). Данные, полученные нами при определении молекулярной рефракции этилового эфира орто-метокси-бензойной кислоты (M 180,2;  $d_4^{20}$  1,1157;  $n_D^{20}$  1,5208; MR<sub>D</sub> вычислено 48,08; найдено 49,17; EM<sub>D</sub> 1,09), подтвердили это предположение.

Выражаю глубокую благодарность Г. Т. Татевосяну за предложение настоящей темы.

**Выводы.** 1. Установлено, что введение алкоксильной группы в молекулу этилового эфира бензойной кислоты в пара-положение, вследствие смещения электронов от алкоксильной группы к ароматическому ядру, вызывает экзальтацию молекулярной рефракции.

2. Экзальтация при введении метоксильной группы равна 1,75, что, очевидно, соответствует инкременту одной двойной связи, равному 1,73. С увеличением алкильного радикала алкокси-группы наблюдается некоторое повышение экзальтации (от 1,75 для метокси-производного до 2,21 для бутокси-производного).

3. Показано, что ацетилирование пара-окси группы практически устраняет этот эффект, что объясняется обратным смещением электронной плотности вследствие противоположно направленного сдвига электронов в самой ацетильной группе.

4. Установлено, что введение алкокси-группы в орто-положение вызывает значительно меньшую экзальтацию. Это явление находится в соответствии с меньшей устойчивостью орто-хиноидных структур по сравнению с пара-хиноидными.

Институт тонкой органической химии  
Академии наук Армянской ССР

**Պարա-ալկոբսի-բենզոական քրուների մի քանի ածանցյալների մոլեկուլյար ուեֆրակցիաների հաշված եվ էրուպերիոմենտալ կերպով չափված մեծությունների միջեվ գոյություն ունեցող տարբերությունների մասին**

Ատոմային ուեֆրակցիաների ազդիտիվության վրա հիմնված ուեֆրակտոմետրիկ մեթոդը օրգանական քիմիայի մեջ լայն կիրառություն է գտել ենթադրվող ստրուկտուրային բանաձևերի ճշտությունը ստուգելու համար: Սակայն ընդհանուր դեպքում ուեֆրակցիաների հաշվման ատոմային սխեմերը բոլոր ուղղումներով հանդերձ թույլ չի տալիս բավարար ճշտությամբ հաշվել քիմիական միացությունների մոլեկուլյար ուեֆրակցիաները: Շատ դեպքերում մոլեկուլյար ուեֆրակցիաների թերետիկ և փորձնական մեծությունների միջև գոյություն ունեն գգալի տարբերություններ (էկզալտացիա): Այսպես, օրինակ, զգալի տարբերություններ երեկան եկան Ա. Լ. Մնջոյանի և նրա աշխատակիցների (8-9) կողմից սինթեզված բազմաթիվ օրգանական միացությունների մոլեկուլյար ուեֆրակցիաների որոշման պրոցեսում:

Այս երևույթը բացատրելու համար մենք ուշադրություն դարձրեցինք մի խումբ շեղինակների (10) կողմից ա, ք — շեղեցած ալիֆատիկ-արոմատիկ կետոնների կլանման սպեկտրների հետազոտության ժամանակ ստացված տվյալների վրա: շեղինակները ցույց են տվել, որ պարա-օբսի և պարա-մեթոբսի-բենզալացետոնի մոլեկուլներում բենզալացետոնի մոլեկուլի նկատմամբ տեղի ունի էլեկտրոնային տեղաշարժ, որը ծագում է հիդրոբսիլ — և մեթոբսի — խմբերի ազդեցությամբ, երբ այդ խմբերը գտնվում են պարա — դիրքում:

Էլեկտրոնների այդպիսի տեղաշարժի հետևանքով առաջացած քիմիական կապերի բնույթի փոփոխումը պայմանավորում է կլանման կորերի տեղաշարժը երկար ալիքների կողմը: Պետք է ենթադրել, որ կապերի բնույթի այդպիսի փոփոխությունը կարող է ազդել նաև մոլեկուլի մյուս օպտիկական հատկությունների, մասնավորապես՝ բեկման գործակցի վրա:

Ծանկանալով ստուգել մեր այս ենթադրության ճշտությունը պարա-դիրքում գտնվող ալկոբսի խմբի ազդեցության վերաբերյալ, մենք հետազոտեցինք պարա-ալկոբսի խմբի ազդեցությունը բենզոական թթվի էթիլ էթերի մոլեկուլյար ուեֆրակցիայի վրա (տես աղյուսակ 1 հիմնական տերստում): Փորձնական տվյալները ցույց են տալիս, որ պարա-դիրքում մեթոբսի-խումբը մտցնելու դեպքում էկզալտացիան հավասար է 1,78: Էկզալտացիայի այդպիսի մեծությունը, մեր կարծիքով, պատահական չէ, այլ մոտավորապես հավասար է մեկ կրկնակի կապի ուեֆրակցիայի ինկրեմենտին, որը կազմում է 1,73: Հավանաբար պարա-դիրքում մեթոբսի խումբը մտցնելու դեպքում մեթոբսի խմբից դեպի արոմատիկ սղակը տեղի ունեցող էլեկտրոնների տեղաշարժի և պարա-խինոիդային ստրուկտուրայի գոյացման հետևանքով ծագում է մեկ լրացուցիչ կրկնակի կապ, որով և պայմանավորվում է էկզալտացիայի մեծությունը: Ալկոբսի սաղիկալի մեծացման հետ դուրընթաց էկզալտացիան աննշան կերպով մեծանում է:

**ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ**

1 А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ 25, 41 (1955). 2 А. Н. Несмеянов, Ученые записки МГУ, вып. 132, 5 (1950). 3 Ф. Эйзенлор, Z. phys. Chem. 75, 603 (1910). 4 Ф. Эйзенлор, Ber. 44, 3198 (1911). 5 Ф. Эйзенлор, Z. phys. Chem. 79, 129, (1912). 6 А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, А. Н. Оганесян, ДАН АрмССР 18, 7 (1954). 7 А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, ДАН АрмССР 18, 39 (1954). 8 А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян ДАН АрмССР 19, 105 (1954), 9 А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР 19, 137 (1954). 10 А. Уальдс, Л. Бек, В. Клоус, К. Дьерасси, Лж. Джонсон, Т. Джонсон, К. Шунк. J. Am. Chem. Soc. 69, 1985 (1947). 11 Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, Изд. ИЛ, Москва, стр. 637 (1949).