

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН и К. М. АНИСИМОВА

**ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИОКСАНА
И ПИРИДИНА**

Если образование молекулярного соединения обусловлено действием ван-дер-ваальсовых сил, то, как правило, теплота образования невелика и дипольный момент мало отличается от момента полярного компонента. Так например, по данным Шидловской и Сыркина, момент молекулярного соединения *m*-динитробензола с нафталином равен 3,43 *D*, между тем как момент *m*-динитробензола в бензоле равен 3,73 *D*.

Совсем иная картина наблюдается, если при образовании молекулярного соединения играют роль новые валентные состояния. В этом случае тепловой эффект может достигать заметной величины и дипольный момент сильно отличается от моментов исходных веществ. В качестве примеров можно указать на молекулярные соединения, образованные галогенидами бора, хлористым алюминием, фосфористым водородом и др. (1).

С этой точки зрения представляло интерес исследование молекулярных соединений диоксана с серной кислотой, бромом и иодом, открытых А. Е. Фаворским (2). Кислород диоксана в большей мере склонен к переходу в оксониевое состояние, чем, например, кислород диэтилового эфира. Можно считать установленным, что молекулы, содержащие связи N—H и O—H, имеют в диоксане большие дипольные моменты, чем в бензоле. Повидимому, молекулярные соединения диоксана принадлежат к оксониевому типу.

Дипольные моменты диоксановых молекулярных соединений измерились нами в диоксановых растворах. Результаты измерений приведены в табл. 1. Был измерен также дипольный момент соединения пиридин — иод, имеющего, по литературным данным (3), формулу C₅H₅N·J₂.

Момент этого соединения измерялся в бензольном растворе.

Таблица 1

Вещество	P_{∞}	$P_{эл}$	$m \cdot 10^{18}$
C ₄ H ₈ O ₂ · H ₂ SO ₄	478,5	35,6	4,63
C ₄ H ₈ O ₂ · Br ₂	74,12	39,2	1,3
C ₄ H ₈ O ₂ · J ₂	82,5	64	0,95
C ₅ H ₅ N · J ₂	424	65,3	4,17

Во втором столбце табл. 1 приводится поляризация, экстраполированная к бесконечному разбавлению, в третьем — электронная поляризация ϵ , наконец, в четвертом — дипольный момент. Для электрон-

ной поляризации иода (4) использована величина 42,2, полученная нами.

Ход поляризации в зависимости от концентрации раствора виден из табл. 2. В первом столбце даны молярные доли соединения f , умноженные на 100; во втором — диэлектрические константы раствора ϵ ; в третьем — удельные веса ρ , в четвертом — рассчитанные поляризации.

Таблица 2

$f \cdot 100$	ϵ	d	P
---------------	------------	-----	-----

Диоксан — серная кислота
 $C_4H_8O_2 \cdot H_2SO_4$

0,8846	2,4857	1,0303	471,3
1,2577	2,6115	1,0328	467,2
1,6250	2,7375	1,0349	463,1
2,010	2,8757	1,0373	459,5

Диоксан — бром $C_4H_8O_2 \cdot Br_2$

0,3492	2,2788	0,8736	73,9
0,5831	2,2827	0,8803	73,7
1,7663	2,3077	0,8955	74,7

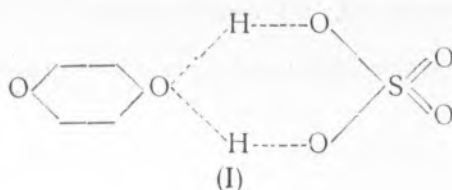
Диоксан — иод $C_4H_8O_2 \cdot J_2$

0,1328	2,2748	0,8759	83,7
0,3337	2,2826	0,8806	92,0
0,6345	2,2942	0,8876	96,4
0,8784	2,3062	0,8937	101,6

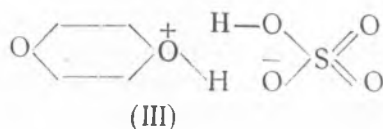
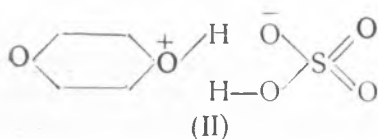
Пиридин — иод $C_5H_5N \cdot J_2$

1,504	2,6506	0,8846	438,6
1,959	2,7860	0,8894	444,4
2,516	2,9606	0,8954	448,8

В случае молекулярного соединения диоксан — серная кислота поляризация растет с разбавлением. Структура соединения может быть описана следующим образом (I):

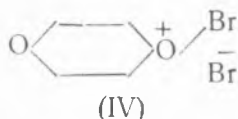


Кислород диоксана образует водородные связи с участием оксониевых структур (II) и (III):



Поляризация соединения диоксан—бром почти не меняется с разбавлением (в пределах от 0,0176 до 0,0034 молярных долей).

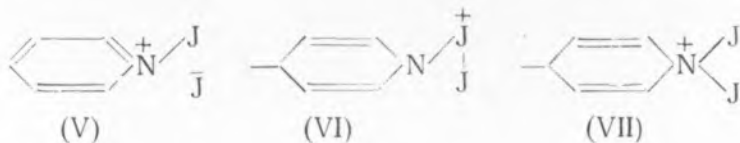
Расчет показывает, что если диоксан индуцирует момент в молекуле брома, то результирующий момент молекулярного соединения должен иметь значение около 0,75 *D*. Опытное значение момента показывает, что некоторую роль играют структуры типа (IV):



Поведение раствора молекулярного соединения диоксан—иод отличается от рассмотренных выше случаев. Поляризация раствора падает при разбавлении. Наблюдаемый момент близок к тому значению, которое получается при расчете индуцирующего влияния диоксана на иод.

Таким образом, в рассмотренных трех случаях наблюдается градация от значительной роли водородной связи и оксониевой структуры в соединении диоксан—серная кислота до преобладающего значения неспецифических ван-дер-ваальсовых сил в соединении диоксан—иод.

Момент молекулярного соединения иод—пиридин, измеренный в бензоле, оказался весьма большим. Объяснение полученного значения влиянием пиридина, который индуцирует момент в иоде, как показал наш расчет, недостаточно. Повидимому, в этом случае значительно представлены структуры типа (V) и частично типов (VI) и (VII), при которых отрицательный конец диполя переносится на орто- и пара-атомы кольца:



Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1947, стр. 321. ² А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 38, 741 (1906). ³ P. Waentig, Z. phys. Chem., 68, 513 (1909). ⁴ С. В. Кафтанов, В. Г. Васильев; и Я. К. Сыркин, Acta Physicochimica URSS, 7, 75 (1937).