

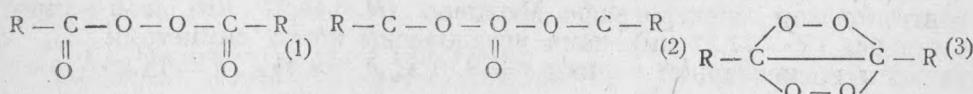
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. КАСАТОЧКИН, С. ПЕРЛИНА и К. АБЛЕЗОВА

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 26 IX 1944)

Для объяснения свойств ацильных перекисей, которые ведут себя и как окислители и как ацилирующие вещества, химики приписывали им разнообразные структурные формулы, например:



Представитель этого класса перекисей — перекись бензоила, по данным Березовской и Семихатовой⁽¹⁾, обладает особенностями при каталитическом разложении (не разлагается на MnO_2 и разлагается на Pt только в присутствии H_2O).

Объясняя наблюдения Ледерле и Рейхе⁽²⁾, установивших уменьшение молекулярной рефракции и смещение абсорбции в коротковолновую часть спектра при замещении водорода H_2O_2 на алкильные радикалы, электронным упрочнением перекисной группы, Березовская и Курносова⁽³⁾ истолковали обнаруженные ими особенности спектров Рамана перекиси бензоила искажением электронной системы перекисной группы.

В связи с этим авторы высказали сомнительное, по нашему мнению, предположение о возможности таутомерного сосуществования двух форм молекулы: симметричной (1) и несимметричной (2).

Кристаллы перекиси бензоила описаны Миллером⁽⁵⁾, Броди⁽⁶⁾ и Гротом⁽⁴⁾ и отнесены ими к голоэдрическому классу ромбической системы с отношением осей:

$$a : b : c = 0,6287 : 1 : 0,6595.$$

Кристаллическая структура перекиси бензоила впервые подробно была изучена М. Милоно⁽⁷⁾ рентгенографическим методом.

Ромбическая элементарная ячейка, по данным М. Милоно, содержит две молекулы перекиси бензоила и имеет размеры:

$$a = 5,34 \text{ \AA}; \quad b = 8,46 \text{ \AA}; \quad c = 11,04 \text{ \AA}$$

с отношением осей $a : b : c = 0,6313 : 1 : 1,305$, не совпадающим с кристаллографическими измерениями Миллера, Броди и Грота.

Плотность, вычисленная из этих рентгенографических данных ($\delta_{\text{выч}} = 1,596$), отличается от пикнометрически определенной плотности ($\delta_{\text{изм}} = 1,503$) на 6,20%.

Автором найдена пространственная группа D_2^3 , а также описано вероятное расположение молекул в элементарной ячейке.

На основании полученных данных М. Милоно приходит к изображенной на рис. 1 симметричной форме молекулы, обладающей двойной осью симметрии. Однако результаты, полученные М. Милоно, в нашем исследовании не были подтверждены.

В качестве объектов рентгенографического анализа структуры нами были использованы хорошо образованные монокристаллы, полученные перекристаллизацией из растворов перекиси бензоила в эфире. Для сравнения плотности вещества и рентгенограмм порошков были получены кристаллы также из растворов в бензоле и ацетоне. Вещество идентифицировалось по измерениям молекулярного веса (криоскопически), температуре плавления (т. пл. $103,8^\circ$) и элементарному химическому анализу (содержание углерода $69,63\%$, водорода $4,46\%$).

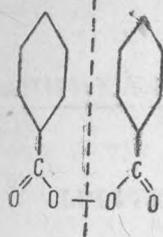


Рис. 1

Плотность (пикнометрическая) $\delta_{\text{изм}} = 1,334$. Расхождение в значениях плотности перекиси бензоила более чем на 42% при сравнении наших измерений с данными М. Милоно дало нам основание усомниться также в правильности найденной им структуры.

Геометрическим анализом рентгенограмм Лауэ, рентгенограмм вращения и качания вокруг различных направлений, полученных в рентгеновском спектрографе Мюллера ($R = 49,27$ мм) и в камере Симменса ($R = 77,37$ мм), нами установлены класс симметрии D_{2h} и размеры элементарной ячейки $a = 8,91 \text{ \AA}$, $b = 9,45 \text{ \AA}$, $c = 14,38 \text{ \AA}$ с отношением осей:

$$a : c : b = 0,622 : 1 : 0,660.$$

Число молекул в ячейке $Z = 4$.

Вычисленная плотность $\delta_{\text{выч}} = 1,328$. Трансляционная группа Γ_0 .

На рентгенограммах имеются во всех порядках рефлексы hkl , hko , hol , okl , hoo , oko , ool .

Из статистики погашений, для отражений различных типов (hkl), найдена пространственная группа D_{2h}^1 (P_{mmm}) и собственная симметрия молекулы C_s (σ).

Молекула перекиси бензоила обладает плоскостью симметрии. Исходя из предположения о наименьшем расстоянии $L_{c-c} = 3,0 \text{ \AA}$ между углеродными атомами соседних неассоциированных молекул известной длин связей в молекуле и единственной возможности расположения в виде вытянутой молекулы вдоль оси c (рис. 2), найден валентный угол в перекисной группе $\varphi = 113^\circ 15'$ по соотношению:

$$c = 2l_{c-o} \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) + l_{o-o} + 2l'_{c-c} + 4l_{c-c} + L_{c-c} = 14,33 \text{ \AA}.$$

Здесь $l_{c-o} = 1,47 \text{ \AA}$ — длина связи $C-O$; $l_{o-o} = 1,45 \text{ \AA}$ — длина связи $O-O$ в перекисной группе (σ); $l'_{c-c} = 1,54 \text{ \AA}$ — длина алифатической связи $C-C$; $l_{c-c} = 1,41 \text{ \AA}$ — длина связи в бензольном кольце; $L_{c-c} = 3,0 \text{ \AA}$ — наименьшее расстояние между углеродными атомами соприкасающихся молекул в направлении оси c .

Пространственная группа D_{2h}^1 (P_{mmm}) указывает на наличие в кристаллической решетке молекулярных групп, симметрия которых характеризуется тремя взаимно перпендикулярными плоскостями. Каждая группа составлена четырьмя ассоциированными

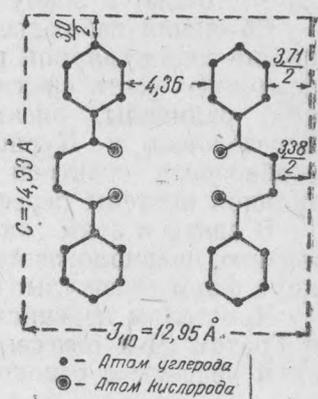


Рис. 2

молекулами. Молекула перекиси бензоила таким образом должна иметь плоскость симметрии, перпендикулярную оси молекулы. Ей должна быть приписана симметричная структурная химическая формула (1).

Наиболее вероятное пространственное расположение вытянутых молекул, удовлетворяющее симметрии и размерам элементарной ячейки, изображено на рис. 2 [проекция двух молекул на плоскость (110)].

Если принять, что и в плоскостях (001) наименьшее расстояние между углеродными атомами бензольных колец, принадлежащими соседним неассоциированным молекулам, также равно $3,0\text{\AA}$, то минимальное расстояние между углеродными атомами бензольных колец, принадлежащими соседним молекулам внутри ассоциированной группы, получается равным $2,56\text{\AA}$, а наименьшее расстояние между перекисными группами $2,40\text{\AA}$.

В кристаллической решетке четыре вытянутых молекулы перекиси бензоила, близко соприкасаясь своими перекисными группами, образуют ассоциированную группу, центр тяжести которой занимает узел простой ромбической пространственной решетки.

Найденная модель кристаллической решетки перекиси бензоила используется нами для уточнения атомных расстояний при помощи ряда Фурье.

Рентгеноструктурная лаборатория
Московского химико-технологического института
им. Менделеева

Поступило
26 IX 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Березовская и О. Семихатова, ЖФХ, VI, 114 (1935).
² E. Lederle u. A. Reiche, Ber., 2573 (1929). ³ Ф. Березовская и П. Курносова, ЖФХ, VI, 125 (1935). ⁴ P. Groth, Chem. Kristallogr., IV (1917).
⁵ Miller, Proc. Roy. Soc. Lond., 12, 394 (1862). ⁶ B. C. Brodie, Ann. d. Chem., 129, 282 (1864). ⁷ M. Milano, Atti R. Acad. Sc. Torino, 72, I, 425 (1937).
⁸ Intern. Tabellen Best. Kristallstr., Berlin, 1935. ⁹ W. Zachariasen und R. Mooney, Z. Krist., (13), 88, 63 (1934).