

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

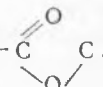
М. А. ЛУФЕРОВА и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

**ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

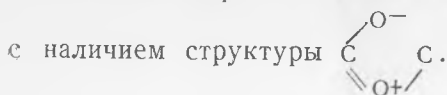
Нами были измерены дипольные моменты ряда веществ в бензоле при 25°. Электронная поляризация вычислена по рефракции. В случае кетона Михлера рефракция определена опытным путем. Полученные результаты приведены в табл. 1. P_{∞} означает полную поляризацию, экстраполированную к бесконечному разбавлению, $P_{эл}$ — электронную поляризацию. В последнем столбце приведено значение момента. Вычисление производилось по методу Гедестранда.

Таблица 1


Вещество	Формула	P_{∞}	$P_{эл}$	$m \cdot 10^{18}$
Этиловый эфир монохлоруксусной кислоты	$CH_2ClCO_2C_2H_5$	170,2	27,2	2,62
Этиловый эфир трихлоруксусной кислоты	$CCl_3CO_2C_2H_5$	169,6	36,9	2,53
Метилловый эфир монобромуксусной кислоты	$CH_2BrCO_2CH_3$	131,4	25,5	2,26
Этиловый эфир монобромуксусной кислоты	$CH_2BrCO_2C_2H_5$	149,7	30,1	2,40
Метилловый эфир α -бромпропионовой кислоты	$CH_3CHBrCO_2CH_3$	129,2	30,1	2,18
Этиловый эфир α -хлорпропионовой кислоты	$CH_3CHClCO_2C_2H_5$	155,3	31,8	2,44
Пропиловый эфир α -бромпропионовой кислоты	$CH_3CHBrCO_2C_2H_7$	152,2	39,3	2,34
Этиловый эфир монобромянтарной кислоты	$C_2H_5CO_2CH_2CHBrCO_2C_2H_5$	188,0	50,2	2,57
Метилловый эфир α -бромизомасляной кислоты	$(CH_3)_2CBrCO_2CH_3$	146,5	34,7	2,32
Этиловый эфир α -бромвалериановой кислоты	$C_3H_7CHBrCO_2C_2H_5$	174,6	43,9	2,51
Диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты	$CHCl(CO_2C_2H_5)_2$	259,8	42,7	3,23
Диэтиловый эфир дихлормалоновой кислоты	$CCl_2(CO_2C_2H_5)_2$	282,8	47,6	3,37
Трибромэтилалкоголь	CBr_3CH_2OH	98,9	36,2	1,73
Ди-пара-диметиламино-бензофенон (кетон Михлера)	$\left[(CH_3)_2N-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_2CO \right]$	644,0	94,5	5,14

Возможно много вариантов конфигурации группы .

Энергия этой группы равна 327 ккал. (1), т. е. гораздо больше аддитивной энергии по связям (305 ккал.). Это, повидимому, связано

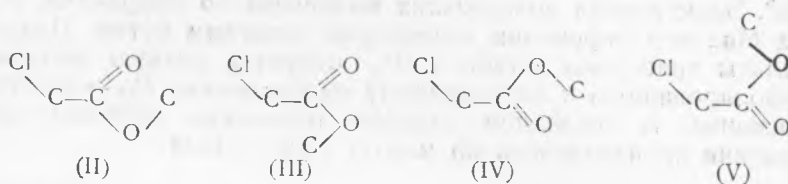


Опытные моменты эфиров (за исключением эфиров муравьиной кислоты) лежат в пределах между 1,85 и 1,7 *D*. С такими значениями

момента лучше всего согласуется конфигурация (I)  с, для

которой $m = \sim 1,55 D$. В эфирах муравьиной кислоты момент повышен до 1,9 *D*. Возможно, что это обусловлено индуктивным влиянием группы C=O (структура C⁺—O⁻) на группу C—H. В случае свободного вращения вокруг ординарной связи C—O момент имел бы значение около 2,25 *D*. Повидимому, вращение сильно заторможено.

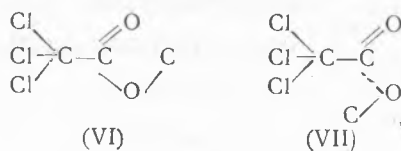
Для α -галогенозамещенных эфиров мы рассмотрим 4 предельные конфигурации (II, III, IV и V):



Если воспользоваться соответствующими углами и значениями групповых моментов C=O 2,72; C—Cl 1,86; C—O 1,12 *D*, то для конфигурации (II) получается момент 2,9—3 *D*; для (III) 4,5—4,6 *D*; для (IV) ~0,6 *D*; для (V) ~2,2 *D*.

Моменты монохлорзамещенных лежат в пределах 2,62—2,44 *D*, а монобромзамещенных между 2,18 и 2,40 *D*. Поэтому можно предположить, что действительная конфигурация близка к (V). Это вполне естественно, так как при таком расположении отрицательные концы моментов групп C—Cl и C=O наиболее удалены друг от друга. Свободное вращение, повидимому, сильно заторможено, особенно когда галоген находится в α -положении. Цис-конфигурация групп C—Cl и C=O энергетически заметно отличается от транс-конфигурации.

Для этилового эфира трихлоруксусной кислоты рассмотрены две предельные конфигурации (VI) и (VII):

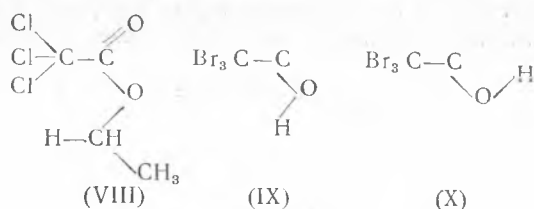


Если принять, что результирующий момент группы CCl₃ имеет такое же значение, как в хлороформе, то для (VI) получается момент ~1,25 *D*, а для (VII) ~2,7 *D*. Опытное значение 2,53 лежит ближе к конфигурации (VII), при которой водород CH₂ группы располагается ближе к хлору, чем в конфигурации (VI). Это видно из схемы (VIII).

Интересно отметить, что моменты этиловых эфиров моно-, ди- и трихлоруксусной кислоты очень близки (2).

Наличие двух групп COOR, например, в этилмалонате вызывает увеличение момента до 2,56 *D*. Соответственно по нашим данным увеличены и моменты диэтилового эфира хлор- и дихлормалоновой кислот.

Если считать, что в трибромэтилалкоголе группа CBr_3 имеет такой же момент, как в бромформе, то для двух конфигураций (IX) и (X) получаются моменты 0,55 и 2,48 D .



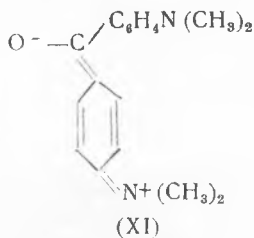
Опытная величина момента 1,73 лежит между этими значениями. Это показывает, что между водородами гидроксильной группы и бромом нет достаточного взаимодействия, которое могло бы стабилизировать конфигурацию (IX).

Таблица 2

100 f	ϵ	d	100 f	ϵ	d	100 f	ϵ	d
$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$			$\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$			$\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3$		
1,658	2,42585	0,88075	0,7743	2,3373	0,88155	0,4954	2,3057	—
3,123	2,56604	0,8852	1,666	2,4194	0,88719	1,9324	2,4093	0,8895
4,146	2,66289	0,88695	2,846	2,5214	0,8974	2,9146	2,4752	0,8975
6,243	2,8630	0,89494	3,098	2,5994	0,89839	3,7885	2,5364	0,9047
$\text{CH}_2\text{BrCOOC}_2\text{H}_5$			$\text{CH}_3\text{CHClCOOC}_2\text{H}_5$			$\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$		
1,329	2,374	0,8847	1,6624	2,3996	—	0,9734	2,3549	0,88336
2,541	2,4736	0,8941	2,0958	2,4454	0,88075	1,4452	2,4008	0,8871
3,9024	2,5803	0,90452	2,7252	2,438	0,88227	1,6383	2,4191	0,88908
—	—	—	3,6297	2,5569	0,88487	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CHBrCOOCH}_3$			$\text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_3\text{H}_7$			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$		
0,97368	2,33344	0,8819	1,0259	2,34820	0,88208	1,3569	2,37985	0,88424
1,5825	2,37499	0,88644	1,4452	2,37668	0,88478	1,3909	2,38375	0,88435
1,7331	2,38349	0,8880	1,571	2,38534	0,88593	1,6471	2,40837	0,88663
2,443	2,43112	0,8933	1,895	2,40919	0,88853	2,4725	2,46942	0,89226
$\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{OH}$			$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{CHCl}$			$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{CCl}_2$		
0,5162	2,29428	0,8854	0,7872	2,38597	0,8790	0,5848	2,36226	0,87929
0,7052	2,3038	0,8895	0,8586	2,39166	0,8796	0,8882	2,41059	0,88174
1,1222	2,32218	0,8988	1,7485	2,51746	0,88427	1,681	2,52981	0,88826
1,1765	2,326	0,9000	2,1235	2,58161	0,8869	1,952	2,57797	0,89055
$(\text{CH}_3)_2\text{CBrCOOCH}_3$			$[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CO}$					
0,777	2,3291	0,88026	0,29196	2,38559	0,8773	—	—	—
1,0235	2,3474	0,8822	0,35155	2,41034	0,8776	—	—	—
1,2534	2,3627	0,88426	0,46641	2,45317	0,8784	—	—	—
2,6513	2,4620	0,8946	0,51616	2,47236	0,87898	—	—	—

В кетоне Михлера мы обнаружили значительную экзальтацию рефракции. В случае аддитивности рефракции по связям должно получиться значение 81,4. Опыт дает 94,5. Момент оказался равным 5,14 D . Векторная сумма по связям равна 4,2.

Увеличение момента вызвано наложением резонансных структур типа (XI). Возможно, что вследствие отталкивания бензольных колец угол между ними больше 120° . В этом случае векторная сумма по связям меньше, чем $4,2 D$ и, следовательно, прирост момента за счет резонансных хиноидных структур типа (XI) больше, чем $0,94 D$.



Экспериментальная часть

Измерительные данные приведены в табл. 2. В первом столбце указаны молярные доли f растворенного вещества, умноженные на 100; во втором столбце приведены диэлектрические константы ϵ ; в третьем— удельные веса растворов d .

Институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Сыркин, ЖФХ, 17, 347 (1943). ² R. J. Le Fevre and H. Vine, J. Chem. Soc. London, 1795 (1938).