

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

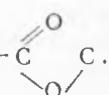
М. А. ЛУФЕРОВА и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

**ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

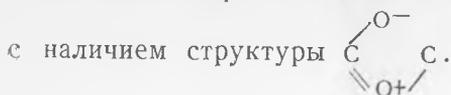
Нами были измерены дипольные моменты ряда веществ в бензоле при 25°. Электронная поляризация вычислена по рефракции. В случае кетона Михлера рефракция определена опытным путем. Полученные результаты приведены в табл. 1. P_{∞} означает полную поляризацию, экстраполированную к бесконечному разбавлению, $P_{эл}$ — 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	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	170,2	27,2	2,62
Этиловый эфир трихлоруксусной кислоты	$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	169,6	36,9	2,53
Метилловый эфир монобромуксусной кислоты	$\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{CH}_3$	131,4	25,5	2,26
Этиловый эфир монобромуксусной кислоты	$\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	149,7	30,1	2,40
Метилловый эфир α -бромпропионовой кислоты	$\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{CH}_3$	129,2	30,1	2,18
Этиловый эфир α -хлорпропионовой кислоты	$\text{CH}_3\text{CHClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	155,3	31,8	2,44
Пропиловый эфир α -бромпропионовой кислоты	$\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{C}_2\text{H}_7$	152,2	39,3	2,34
Этиловый эфир монобромянтарной кислоты	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHBrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	188,0	50,2	2,57
Метилловый эфир α -бромизомасляной кислоты	$(\text{CH}_3)_2\text{CBrCO}_2\text{CH}_3$	146,5	34,7	2,32
Этиловый эфир α -бромвалериановой кислоты	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHBrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	174,6	43,9	2,51
Диэтиловый эфир хлормалоновой кислоты	$\text{CHCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	259,8	42,7	3,23
Диэтиловый эфир дихлормалоновой кислоты	$\text{CCl}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	282,8	47,6	3,37
Трибромэтилалкоголь	$\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{OH}$	98,9	36,2	1,73
Ди-пара-диметиламино-бензофенон (кетон Михлера)	$\left[(\text{CH}_3)_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right]_2 \text{CO}$	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

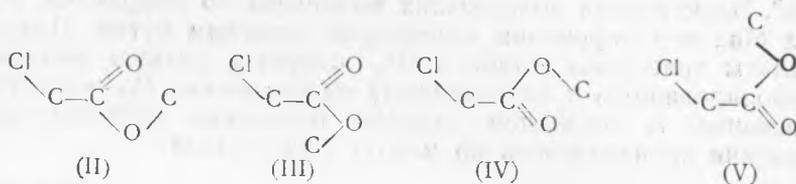


Опытные моменты эфиров (за исключением эфиров муравьиной кислоты) лежат в пределах между 1,85 и 1,7 *D*. С такими значениями

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.

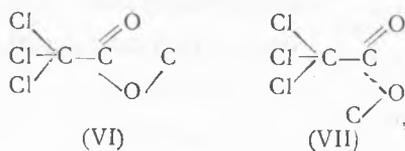
Для α -галогенозамещенных эфиров мы рассмотрим 4 предельные конфигурации (II, III, IV и V):



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):

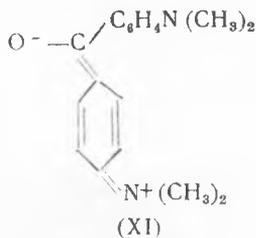


Если принять, что результирующий момент группы CCl_3 имеет такое же значение, как в хлороформе, то для (VI) получается момент ~1,25 *D*, а для (VII) ~2,7 *D*. Опытное значение 2,53 лежит ближе к конфигурации (VII), при которой водород CH_2 группы располагается ближе к хлору, чем в конфигурации (VI). 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.

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).