

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ШИДЛОВСКАЯ, М. И. ГОСТЕВ и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛА

Определение дипольных моментов соединений производных пентахлорфенола, синтезированных М. И. Гостевым, было предпринято нами для выяснения пространственной конфигурации атомов в этих молекулах и подтверждения их строения, установленного химическими методами. Все вещества были получены М. И. Гостевым химически чистыми после многократной перекристаллизации.

Диэлектрические постоянные производных пентахлорфенола были измерены в бензольных растворах при 25° по методу биений. Расчеты дипольных моментов производились по методу Гедестранда (см. табл. 1).

В табл. 1 приняты следующие обозначения: P_{∞} — полная поляризация, $P_{эл}$ — электронная поляризация, $P_{ат}$ — атомная поляризация, μ — дипольный момент.

При расчетах дипольных моментов производных пентахлорфенола мы принимали, что атомная поляризация их равна 15 см³, основываясь на работе Е. А. Шотт-Львовой и Я. К. Сыркина (1) по измерению дипольного момента хлоранила.

Значение дипольного момента пентахлорфенола, равное 2,12 D, несколько снижено по сравнению с парахлорфенолом, момент которого равен 2,22 D. Момент пентахлорфенолхлора значительно повышен по сравнению с векторной суммой (C₆HCl₅ 0,88 D).

Изомер пентахлорфенолхлора фенольного строения при нагревании, а также при растворении в жидкостях с большим значением диэлектрической постоянной постепенно переходит в изомер циклогексадиенонного строения, имеющий меньшее значение момента. Дипольный момент пентахлорфенолброма фенольного строения близок по величине к моменту хлоропроизводного; небольшая разница моментов μ_{O-Br} и μ_{O-Cl} не сказывается заметно на моменте в целом.

Для расчета дипольного момента пентахлорфенолхлора циклогексадиенонного строения были использованы данные (2) по дипольным моментам полизамещенных бензола.

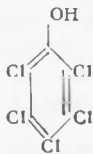
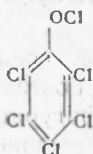
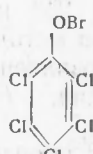
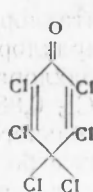
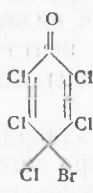
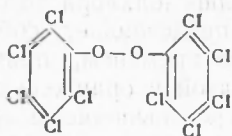
Используя значение момента пентахлорбензола, равного 0,88 D, был рассчитан момент пентахлорфенолхлора циклогексадиенонного строения. Расчет привел к значению 1,68 D, согласуется с моментом, полученным экспериментально.

Момент пентахлорфенолброма циклогексадиенонного строения несколько больше, чем у пентахлорфенолхлора того же строения.

Дипентахлорфенилпероксид представляет собой нестойкое соединение, частично распадающееся со временем, причем окраска раствора резко меняется, переходя из желтой в оранжевую. Все определения диэлектрической постоянной растворов выполнены при неизменной окраске.

Исходя из предположения, что это соединение может иметь структуру типа перекиси водорода, предложенную Пенни, с двумя связями O—H

Таблица 1

Вещество	Структурная формула	P_{∞}	$P_{эл} + P_{ат}$	$\mu \cdot 10^{18}$
Пентахлорфенол	 <p>Т. пл. 191°</p>	160,41	67,17	2,12
Пентахлорфенол-хлор (фенольного строения)	 <p>Т. пл. 51—52°</p>	161,32	72,03	2,07
Пентахлорфенол-бром (фенольного строения)	 <p>Т. пл. 87°</p>	160,82	74,93	2,03
Пентахлорфенол-хлор (циклогексадиенонного строения)	 <p>Т. пл. 106°</p>	125,52	70,99	1,62
Пентахлорфенол-бром (циклогексадиенонного строения)	 <p>Т. пл. 182°</p>	135,30	73,89	1,72
Дипентахлорфенилпероксид	 <p>Т. пл. 178°</p>	168,37	133,00	1,30

во взаимно-перпендикулярных плоскостях, был проведен расчет дипольного момента дипентахлорфенилпероксида. Расчетное значение момента равно 1,32 D.

Учитывая, что дипольные моменты в растворах отличаются обычно от дипольного момента в газообразном состоянии примерно на 0,2 D, полученное совпадение может служить указанием на возможность расположения бензольных колец в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях.

Т а б л и ц а 2

Вещество	f_2	ϵ	d	$\alpha_{\text{ср}}$	$\beta_{\text{ср}}$
Пентахлорфенол	0,001606	2,2882	0,8768	3,59	1,89
	0,001817	2,2892	0,8770		
	0,001872	2,2909	0,8771		
Пентахлорфенол-хлор (фенольного строения)	0,001270	2,2851	0,8764	3,50	2,18
	0,001456	2,2862	0,8768		
	0,001568	2,2884	0,8770		
Пентахлорфенолбром (фенольного строения)	0,001238	2,2850	0,8770	3,50	2,77
	0,001242	2,2855	0,8770		
	0,001439	2,2863	0,8775		
Пентахлорфенолхлор (циклогексадиенонного строения)	0,001450	2,2825	0,8769	2,34	2,14
	0,001753	2,2851	0,8772		
	0,002180	2,2862	0,8779		
Пентахлорфенолбром (циклогексадиенонного строения)	0,001106	2,2826	0,8767	3,05	2,76
	0,001267	2,2839	0,8770		
Дипентахлорфенилпероксид	0,000842	2,2796	0,8768	2,86	4,06
	0,000608	2,2790	0,8762		
	0,000541	2,2785	0,8759		

Экспериментальная часть

В табл. 2 приняты следующие обозначения: f_2 — молярная доля растворенного вещества, ϵ — диэлектрическая постоянная раствора, d — плотность раствора, $\alpha_{\text{ср}}$ и $\beta_{\text{ср}}$ — средние значения соответствующих констант из уравнения Гедестранда.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. А. Шотт-Львова, Я. К. Сыркин, Acta physico-chim. URSS, 11, № 4 (1939). ² Ch. P. Smyth, G. L. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 62, 721 (1940).