

А. Н. ШИДЛОВСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН  
и академик И. Н. НАЗАРОВ

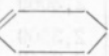
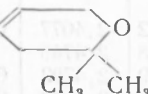

### ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В работе приведены результаты измерений дипольных моментов ряда несимметричных диенинов, в которых имеется одна незамещенная винильная группа, а во второй винильной группе имеются различные заместители, вызывающие изменение полярности.

Все вещества были синтезированы в лаборатории И. Н. Назарова в достаточно чистом виде. Сразу по получении свежеприготовленного препарата готовились бензольные растворы и производились измерения. Определения дипольных моментов производились в бензоле при 25° гетеродинным способом. Значения электронной поляризации взяты из опытных данных по рефракции.

В табл. 1 указаны полные поляризации  $P_{\infty}$ , электронные поляризации и значения дипольных моментов.

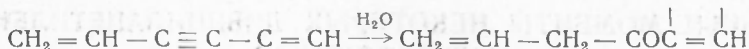
Таблица 1

Вещество	$P_{\infty}$	$P_{эл}$	$\mu \cdot 10^{18}$
Дивинилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,55	29,46	0—0,2
5-метил-1,5-гексадиен-3-ин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	39,28	33,94	0,51
5-метил-1,5-гептадиен-3-ин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$	46,81	39,0	0,61
5-фенил-1,5-гептадиен-3-ин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CH}_3$	69,99	59,70	0,70
Винил- $\Delta^1$ -циклогексенилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 	61,32	45,95	0,86
2,2-диметил-4-винилэтинил- $\Delta^4$ -тетрагидропиран $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 	87,27	52,80	1,29
Диметилвинилэтинилкарбинол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ 	91,68	34,88	1,66

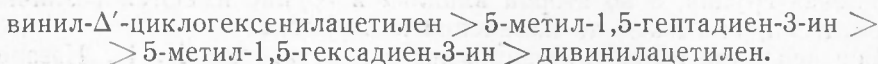
В случае дивинилацетилена разница между  $P_{\infty}$  и  $P_{эл}$  составляет 1,019. Не исключено, что эта величина может быть отнесена к атомной поляризации. Поэтому в пределах точности опыта дипольный

момент дивинилацетилену лежит около нуля. Если такое же значение имеет атомная поляризация и остальных исследованных веществ, то приведенные в таблице дипольные моменты чуть завышены (на 0,05—0,03 D для соединений 2, 3 и 4). Во всяком случае, все исследованные углеводороды, кроме дивинилацетилену, имеют дипольные моменты, заметно отличные от нуля, что ясно показывает влияние заместителей на полярность несимметрично замещенных диенинов.

С указанной поляризацией, повидимому, связан и тот факт, что гидратация несимметрично замещенных диенинов, как показано И. Н. Назаровым с сотр. (1), имеет строго направленный характер и при этом карбонильная группа всегда образуется рядом с замещенным винильным радикалом:



Интересно отметить, что по способности гидратироваться с образованием кетонов дивинилацетиленовые углеводороды, согласно данным И. Н. Назарова, располагаются следующим образом:



Дипольные моменты соответствующих веществ располагаются в ряд: 0,88; 0,61; 0,51; 0.

В табл. 2 дана сводка экспериментальных результатов. Приведены молярные доли  $f$  исследованных растворов, диэлектрические константы  $\epsilon$ , плотности  $d$  и вычисленные по Гедестранду константы  $\alpha$  и  $\beta$

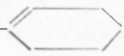
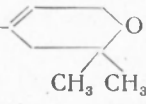
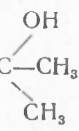
Таблица 2

Вещество	$f$	$\epsilon$	$d$	$\alpha$	$\beta$
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0,057614 0,074585 0,087123	2,2782 2,2800 2,2830	0,87060 — 0,86838	0,056	—0,075
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$	0,064562 0,071610 0,093032	2,2890 2,2912 2,2983	— 0,86494 0,86247	0,127	—0,1377
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$	0,046630 0,055127	2,2956 2,2999	0,86814 0,86953	0,232	—0,1097
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{CH} - \text{CH}_3$	0,018808 0,022155	2,2950 2,2977	0,87770 0,87818	0,546	0,205
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$	0,026039 0,026339	2,3056 2,3069	— 0,87654	0,590	0,127
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$	0,034597 0,036655	2,3509 2,3542	0,87977 —	1,008	0,185
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	0,037782 0,055018 0,056679 0,077961	2,4077 2,4749 2,4793 2,5569	0,87363 — 0,87371 0,87441	1,615	—0,015

Дивинилацетилен получался полимеризацией ацетилену (2), очищался от изомерного ему бутадиенилацетилену встряхиванием с водно-аммиачным раствором однохлористой меди и затем перегонялся в присутствии небольших количеств пирогаллола. Остальные диенины получались дегидратацией соответствующих винилэтинилкарбинолов,

как описано И. Н. Назаровым с сотр. (3), и перегонялись в вакууме в присутствии пирогаллала. В табл. 3 приведены константы диенинов, а также диметилвинилэтинилкарбинола, взятых для определения дипольных моментов.

Таблица 3

Вещество	Т. кип. в ° и давление в мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR		Экзальтация рефракции
				найд.	выч.	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	84/760	1,5035	0,7850	29,46	26,97	2,49
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	29/25	1,4970	0,7950	33,94	31,59	2,35
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$	41/23	1,5030	0,8020	39,00	36,21	2,79
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CH}_3$	94/1,5	1,5942	0,9575	59,70	55,85	3,85
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ 	83/13	1,5480	0,9135	45,95	43,24	2,71
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ 	93/10	1,5275	0,9441	52,80	49,50	3,3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ 	53/10	1,4775	0,8920	34,88	33,70	1,18

Поступило  
11 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Н. Назаров, Усп. хим., 20, 71 (1951). <sup>2</sup> J. A. Nieuwland, Calcott, et al., J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931). <sup>3</sup> И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, 693 (1938); 211 (1941); 529 (1946); 633 (1946); ЖОХ, 911 (1948); 1338 (1948).