

М. Г. ВОРОНКОВ, Л. А. ЖАГАТА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 17 IV 1970)

Наши криоскопические исследования (¹) показали, что CCl₄, равно как и некоторые другие хлорпроизводные элементов IV Б группы (¹, ²), в циклогексане при 5—6° ассоциирован. Представлялось интересным выяснить, распространяется ли это явление на другие галогенсодержащие органические соединения.

Криоскопическое определение молекулярного веса органических галогенпроизводных различного типа (табл. 1) показало, что в циклогексане примерно в такой же степени, как и CCl₄ (¹), ассоциирован хлорпикрин — Cl₃CNO₂. Степень ассоциации $\alpha = M / M'$ (где M — найденный, а M' — вычисленный молекулярный вес) CCl₄ падает (!) с увеличением концентрации от 5,3 до 3,6, а Cl₃CNO₂ с 4,1 до 3,7. Таким образом, оба эти соединения образуют в C₆H₁₂ ассоциаты (CCl₄)_n и (Cl₃CNO₂)_n, где n может быть равно четырем, а возможно даже выше. Об ассоциированном состоянии CCl₄ также могут свидетельствовать необычайно высокая мультиплетность его спектра я.к.р., содержащего 15 сигналов при 77° К (³); непод-

Таблица 1

Молекулярный вес органических галогенпроизводных, криоскопически определенный в циклогексане, в сравнении с вычисленными

Соединение	Молекулярный вес			Соединение	Молекулярный вес			
	Концентрация, г/100 г циклогексана	найденно (M)	вычислено (M')		Концентрация, г/100 г циклогексана	найденно (M)	вычислено (M')	
CCl ₄	0,354	896	153,81	C ₆ H ₅ COCl	0,348	454	140,45	
	0,443	819	5,8		0,904	147	1,09	
	0,648	810	5,3		0,485	124	1,05	
	0,949	640	5,2		1,229	133	1,10	
	1,070	584	4,1		0,152	146	1,18	
Cl ₃ CNO ₂	1,478	586	3,8	1,4-Cl ₂ C ₆ H ₄	0,834	154	146,91	
	0,865	674	3,8		0,041	241	1,00	
	0,991	626	4,1		0,150	242	1,04	
	1,666	624	3,8		0,302	242	1,02	
	2,140	611	3,7		0,584	191	1,02	
(CH ₃) ₂ CCl	0,397	281	92,45	C ₆ H ₅ CCl ₂	1,210	194	195,36	
	0,853	195	3,1		1,433	188	0,97	
	1,208	159	2,1		0,432	126	0,99	
	1,770	143	1,5		0,742	125	0,96	
	1,083	226	1,5		1,035	125	0,89	
CH ₂ COCl	1,278	170	78,45	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	0,616	140	126,45	
	0,417	158	2,8		1,852	145	0,89	
	0,680	157	2,1		0,153	1239	147,00	
	0,949	129	2,0		0,249	840	0,95	
	1,212	125	1,6		1,284	519	0,99	
(CH ₃) ₂ CHCl	0,665	184	78,45	CBr ₄	0,949	435	331,62	
	0,926	153	2,0		2,551	389	3,7	
	1,300	152	1,5		3,543	386	2,5	
	0,671	186	1,6		0,322	192	1,5	
	0,897	177	1,6		0,578	198	1,1	
CH ₂ Cl ₂	1,500	174	119,38	CH ₂ Br ₂	0,985	197	173,85	
	0,845	111	1,56		0,377	1402	1,1	
	0,897	177	1,48		0,580	1299	1,1	
	1,500	174	1,46		0,985	197	1,1	
	0,564	102	1,3		0,377	1402	2,7	
Cl ₂ C=CCl ₂	1,040	113	84,90	CJ ₄	0,380	1299	2,5	
	0,564	102	1,2		0,586	225	1,6	
	0,845	111	1,3		1,126	227	1,6	
	0,094	196	1,18		1,920	205	1,4	
	0,667	196	1,18		0,481	571	1,4	
BrCCl ₃	0,984	195	166,00	HCJ ₃	0,804	441	395,71	
	0,487	228	1,15		1,266	441	1,4	
	1,410	227	1,15		0,931	299	1,1	
					1,568	313	1,1	
				CH ₂ J ₂			267,80	1,1

чинение закону вязкости Бачинского, что характерно и для других органических галогенпроизводных⁽⁴⁾; его очень большой парамагнетизм⁽⁵⁾ и, наконец, то, что при 20° около 13% молекул CCl_4 полярны⁽⁶⁾. О значительной молекулярной ассоциации CCl_4 также говорит и его температура кипения (76,8°), значительно более высокая, чем у SiCl_4 (57,6°). В то же время температуры кипения неассоциированных CH_4 , CF_4 и $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, как и следует ожидать, ниже, чем у соответствующих соединений кремния. Кроме того, CCl_4 обладает большими значениями поверхностного натяжения и вязкости ($\sigma^{20} = 25,68$ дин/см; $\eta^{20} = 0,969$ спз), чем SiCl_4 ($\sigma^{20} = 19,71$ дин/см; $\eta^{20} = 0,482$ спз).

Замена в CCl_4 одного атома хлора на атом H, Br или группу CCl_3 , C_6H_5 резко понижает способность соединения к ассоциации. У HCCl_3 $\alpha = 1,4$ —1,5, у BrCCl_3 — 1,2—1,3, а у Cl_3CCCl_3 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ 1,0. Степень ассоциации

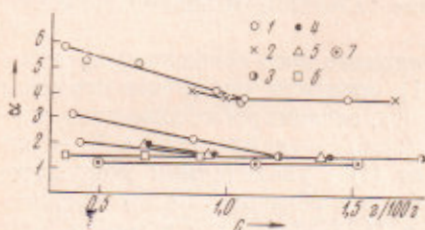


Рис. 1. Изменение величины α в зависимости от концентрации органического хлорпроизводного в циклогексане: 1 — CCl_4 , 2 — CCl_3NO_2 , 3 — $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$, 4 — $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, 5 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, 6 — HCCl_3 , 7 — BrCCl_3 .

трех последних веществ от концентрации почти не зависит (у BrCCl_3 имеется нормальная тенденция к увеличению величины α с ростом концентрации). При дальнейшем переход от HCCl_3 к H_2CCl_2 способность к ассоциации снова падает ($\alpha = 1,3$ —1,2).

Хлористые алкилы, однако, в циклогексане более ассоциированы, чем хлористый метил. Для $(\text{CH}_3)\text{CCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ значение α соответственно равно 3,1—1,5; 2,0—1,5 и 2,0—1,6. Во всех этих случаях величина α опять-таки падает с увеличением концентрации хлорпро-

изводного в растворе. Надо полагать, что хлористые алкилы, HCCl_3 , BrCCl_3 и H_2CCl_2 способны образовывать димеры. В незначительной степени ($\alpha = 1,2$) ассоциированы также тетрахлорэтилен и хлорбензол (у последнего величина α с концентрацией возрастает). В то же время 1,2- и 1,4-дихлорбензол и хлористый бензил склонности к ассоциации не проявляет ($\alpha = 1,0$).

Довольно сильно ассоциирован хлористый ацетил ($\alpha = 2,1$ —2,3), тогда как хлористый бензоил если и ассоциирован, то лишь в незначительной степени ($\alpha = 1,1$).

Как известно, с повышением концентрации в растворе степень ассоциации способных к ней соединений всегда возрастает.

В связи с этим особенно интересно, что при падении концентрации всех хлорпроизводных с $\alpha \geq 1,5$ значения криоскопически определенного их молекулярного веса значительно повышаются (см. рис. 1), тогда как рост их концентрации постепенно приводит к стабильной постоянной величине α (3,8 у CCl_4 и Cl_3CNO_2 ; 1,5—1,6 у хлористых алкилов и HCCl_3). Увеличение молекулярного веса этих хлорпроизводных с падением их концентрации в циклогексане можно объяснить либо вымораживанием твердого раствора исследуемого вещества в циклогексане, либо действительно возрастанием степени ассоциации.

Замена в органических хлорпроизводных атомов хлора на атомы брома или йода приводит к понижению степени ассоциации, которая, однако, имеет у бром- и иодпроизводных примерно одинаковую величину. В то же время влияние замещения на величину α в случае всех изученных галогенпроизводных оказывается в основном одинаковым.

Методом и.к.-спектроскопии установлено, что HCBBr_2 более ассоциирован, чем HCCl_3 , несмотря на то, что энтропия димеризации HCBBr_2 меньше, чем для HCCl_3 ⁽⁷⁾. По криоскопическим данным степени ассоциации HCCl_3 и HCBBr_2 близки. Отсутствие ассоциации у $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ и Cl_3CCCl_3 можно объ-

яснить пространственным эффектом заместителя, связанного с группой CCl_3 (в случае $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ наблюдается аналогичное явление).

Криоскопическое определение молекулярного веса CCl_4 в бензоле указывает на отсутствие ассоциации, что, вероятно, обусловлено способностью четыреххлористого углерода к образованию к.п.з. с этим растворителем. В то же время $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (равно как и алкилхлорсиланы и SiCl_4) ассоциирован даже в нитробензоле ($\alpha = 1,5$) *.

Мы полагаем, что ассоциация органических хлорпроизводных обусловлена так называемой межгалогенной связью, т. е. взаимодействием неподеленных пар электронов атома галогена (X) одной молекулы с вакантной d -орбиталью атома X другой:



Возможность существования межгалогенной связи подтверждается экспериментально. Так, например, исследование квадрупольного взаимодействия в кристаллическом иоде показывает, что молекулы I_2 связаны между собой слабыми связями (их порядок около 10%) за счет вакантных $5d$ -орбиталей (^{9, 10}). Атом хлора в ClF_3 может использовать свои $3d$ -орбитали для связи с атомом фтора соседней молекулы (¹¹). На существование межгалогенной связи указывает и бимолекулярность JCl_2 (¹²).

В HCCl_3 и HCBBr_3 , содержащих достаточно подвижный атом водорода, ассоциацию можно приписать и образованию водородной связи >C---H...X---C (¹³), существование которой доказано спектроскопически (⁷). Эта связь может препятствовать возникновению межгалогенной связи и образованию более крупных ассоциатов.

Результаты дальнейшего исследования ассоциации органических галогенпроизводных будут опубликованы.

Экспериментальная часть

Исходные хлорпроизводные тщательно сушились на CaCl_2 или PCl_5 и очищались перегонкой на эффективной колонке. Бром- и иодпроизводные после сушки над P_2O_5 также очищались перегонкой при обыкновенном или пониженном давлении или перекристаллизацией.

Химически чистый циклогексан дополнительно взбалтывался с серной кислотой, промывался водой, сушился над CaCl_2 и перегонялся над металлическим натрием, после чего дважды вымораживался.

Физические константы всех изученных соединений отвечали наиболее надежным литературным данным. Молекулярные веса определялись сразу же после очистки криоскопическим методом в циклогексане. Для их вычисления использовалась формула $M = KC / \Delta t$, где K — криоскопическая константа циклогексана ($20,2^\circ$), C — количество исследуемого вещества в 1000 г растворителя, Δt — понижение точки замерзания растворителя.

Институт органического синтеза
Академии наук ЛатвССР
Рига

Поступило
15 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Воронков, М. В. Позднякова, Л. А. Жагата, ЖОХ, 40, (1970).
² М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, ДАН, 168, 337 (1966). ³ В. С. Гречишкин, Ю. Г. Светлов, Г. Б. Соيفер, ФТТ, 3, 2390 (1961). ⁴ Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, М.—Л., 1947. ⁵ Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, М., 1955. ⁶ М. И. Шахпаронов, ЖОХ, 40, 1964 (1966). ⁷ S. Singh, C. N. R. Rao, J. Phys. Chem., 71, 1074 (1967). ⁸ М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Теоретич. и экп. хим., 1, 663 (1965); Изв. АН ЛатвССР, сер. хим. № 5, 558 (1966). ⁹ H. G. Robinson, A. G. Denolt, W. Gordy, J. Chem. Phys., 22, 511 (1954). ¹⁰ R. Versohn, J. Chem. Phys., 36, 3445 (1962). ¹¹ Я. А. Филалков, Межгалогенные соединения, Киев, 1958. ¹² Дж. Пиментел, О. МакКеллан, Водородная связь, ИЛ, 1964, стр. 197.

* В (⁸) повышенный молекулярный вес неправильно объяснен образованием к.п.з. с растворителем.