

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Кочарян, чл.-корр. АН Армянской ССР, С. Т. Барсамян и  
 В. Н. Пикалова

Дипольные моменты винилэтинилкарбинолов

(Представлено 4/1 1964)

Определение дипольных моментов винилэтинилкарбинолов\* представляет значительный интерес в связи с изучением влияния различных радикалов на общий дипольный момент этих веществ.

Вещества были исследованы в растворах бензола из каждого по четыре концентрации. Измерения плотности, показателя преломления, диэлектрической проницаемости винилэтинилкарбинолов и их растворов проводились согласно ранее описанному методу (1). Все измерения проводились при температуре  $20^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Для расчета дипольных моментов применен метод Г. П. Михайлова и Л. Л. Бурштейн (2) по формуле Харриса и Олдера (3).

Свойства исследуемых веществ приведены в табл. 1.

Сводка экспериментальных результатов приведена в табл. 2.

В таблице  $x_2$  — молярные доли,  $\epsilon$  — диэлектрические проницаемости,  $v$  — удельные объемы растворов,  $\left(\frac{d\epsilon}{dx_2}\right)_{x_2=0}$  и  $\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_{x_2=0}$  — приросты диэлектрической проницаемости и удельного объема соответственно,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость и  $v_0$  — удельный объем растворов при бесконечном разбавлении. Последние четыре величины получены графически путем построения зависимостей  $\epsilon$  и  $v$  растворов от  $x_2$  и экстраполированием прямых участков кривых до значения  $\epsilon_0$  и  $v_0$  при  $x_2=0$ .

Из всех винилэтинилкарбинолов дипольные моменты ( $\mu$ ) (табл. 3) обусловлены в основном присутствием в молекулах сильно полярной карбинольной связи, дипольный момент которой  $\simeq 1,5 - 1,7\text{D}$ .

Повышенные значения дипольных моментов у вторичных винилэтинилкарбинолов по сравнению с третичными: диметилвинилэтинилкарбинола, метилэтилвинилэтинилкарбинола и метилтретичный-бутилвинилэтинилкарбинола можно объяснить более свободным вращением полярной карбоксильной связи, хотя векторная сумма дипольных мо-

\* Винилэтинилкарбинолы синтезировались в достаточно чистом виде в лаборатории полимеризации и поликонденсации ИОХ АН Армянской ССР.

№	Вещество	Мол. вес вещества, М	Плотность $d$ [г/см <sup>3</sup> ]	Показатель преломле- ния, $n$
1	Диметилвинилэтинилкарбинол $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \diagup \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \diagdown \\   \\ \text{OH} \end{array}$	110,157	0,8916	1,4750
2	Метилэтилвинилэтинилкарбинол $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \diagup \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagdown \\   \\ \text{OH} \end{array}$	124,2	0,8903	1,4758
3	Циклогексилвинилэтинилкарбинол $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	150,21	0,9742	1,5169
4	Метилфенилэтинилкарбинол $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	172,22	1,0464	1,5724
5	Метил-третичный-бутилвинилэтинилкар- бинол $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\   \quad   \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	152,2	0,8874	1,4765
6	Метилвинилэтинилкарбинол $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	96,1	0,9112	1,4851
7	Этилвинилэтинилкарбинол $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	110,157	0,9065	1,4820
8	Пропилвинилэтинилкарбинол $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	124,2	0,8919	1,4775

№	Вещество	$x_2$	$\Sigma$	$\nu$	$\left(\frac{dz}{dx_2}\right)_{x_2=0}$	$\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_{x_2=0}$	$\epsilon_0$	$\nu_0$
1	Диметилвинилэтинилкарбинол	0,0	2,2840	1,1393	+3,21	-0,069	2,2860	1,1393
		0,00717	2,3145	1,1387				
		0,01420	2,3329	1,1385				
		0,01770	2,3414	1,1383				
		0,02150	2,3590	1,1381				
				0,0				
2	Метилэтилвинилэтинилкарбинол	0,0	2,2830	1,1394	+3,77	-0,0524	2,2840	1,1396
		0,00635	2,3044	1,1393				
		0,01269	2,3287	1,1390				
		0,01720	2,3440	1,1387				
		0,01910	2,3519	1,1386				
3	Циклогексилвинилэтинилкарбинол	0,0	2,2830	1,1394	+4,18	-0,26	2,2840	1,1399
		0,00522	2,3044	1,1385				
		0,01040	2,3240	1,1372				
		0,01300	2,3360	1,1364				
		0,01580	2,3498	1,1357				
4	Метилфенилэтинилкарбинол	0,0	2,2820	1,1395	+5,70	-0,41	2,2830	1,1395
		0,00456	2,3082	1,1376				
		0,00917	2,3340	1,1356				
		0,01210	2,3500	1,1344				
		0,01583	2,3609	1,1337				
5	Метил-третичный-бутилвинилэтинилкарбинол	0,0	2,2840	1,1393	+3,44	-0,049	2,2850	1,1394
		0,00515	2,3000	1,1392				
		0,01036	2,3180	1,1389				
		0,01260	2,3260	1,1388				
		0,01562	2,3350	1,1386				
6	Метилвинилэтинилкарбинол	0,0	2,2830	1,1394	+4,2	-0,032	2,2840	1,1388
		0,00814	2,3184	1,1385				
		0,01630	2,3503	1,1383				
		0,02030	2,3680	1,1382				
		0,02450	2,3869	1,1380				
7	Этилвинилэтинилкарбинол	0,0	2,2840	1,1393	+4,13	-0,035	2,2860	1,1390
		0,00711	2,3140	1,1388				
		0,01420	2,3421	1,1385				
		0,01910	2,3640	1,1383				
		0,02140	2,3745	1,1383				
8	Пропилвинилэтинилкарбинол	0,0	2,2820	1,1395	+4,2	-0,001	2,2830	1,1385
		0,00631	2,3076	1,1395				
		0,01260	2,3350	1,1394				
		0,01540	2,3460	1,1393				
		0,01900	2,3618	1,1392				

ментов полярных связей у обоих видов должна быть одинаковой, так как дипольные моменты связей  $\text{CH}_3-$  и  $\text{H}-$  почти одинаковы  $\approx 0,4\text{D}$  и составляют с углеродным атомом тетраэдрические углы.

Некоторые увеличения значений дипольных моментов метилэтилвинилэтинилкарбинола и метил-третичный-бутилвинилэтинилкарбинола по сравнению с диметилвинилэтинилкарбинола объясняется маленьким дипольным моментом группы  $\text{CH}_3-$  по сравнению с группами  $\text{C}_2\text{H}_5-$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ , так как в последних двух группах концевые  $\text{CH}_3-$  группы имеют сильно электроотталкивающий индукционный эф-

№	Вещество	$\mu$ , [D]	$r$
1	Диметилвинилэтинилкарбинол	1,63	0,3152
2	Метилэтилвинилэтинилкарбинол	1,76	0,3157
3	Циклогексилвинилэтинилкарбинол	1,80	0,3107
4	Метилфенилэтинилкарбинол	2,07	0,3147
5	Метил-третичный-бутилвинилэтинилкарбинол	1,72	0,3178
6	Метилвинилэтинилкарбинол	1,86	0,3157
7	Этилвинилэтинилкарбинол	1,84	0,3150
8	Пропилвинилэтинилкарбинол	1,87	0,3182

фект (<sup>4</sup>). Этот эффект не наблюдается в метилвинилэтинилкарбиноле, этилвинилэтинилкарбиноле и пропилвинилэтинилкарбиноле из-за преобладающего эффекта свободного вращения карбинольной связи. В пропилвинилэтинилкарбиноле электроотталкивающий индукционный эффект совсем ничтожный из-за большого расстояния группы  $\text{CH}_3$ —. Некоторые изменения значений дипольных моментов этих трех карбинолов можно отнести к ошибкам измерений  $\approx (\pm 0,02\text{D})$ . Повышенные значения дипольных моментов метилфенилэтинилкарбинола и циклогексилвинилэтинилкарбинола, по-видимому, можно объяснить сравнительно большими значениями дипольных моментов циклогексильной и фенильной групп, которые векторно суммируются с дипольным моментом карбоксильной группы.

Интересно также отметить, что в данной работе наблюдается постоянство удельных рефракций ( $r$ ) для всех исследованных нами винилэтинилкарбинолов (табл. 3), то есть этот ряд веществ удовлетворяет формуле Лоренц—Лорентца:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.},$$

где  $r$  — удельная рефракция,  $n$  — показатель преломления,  $d$  — удельный вес.

Авторы выражают свою благодарность сотрудникам ИОХ АН Армянской ССР С. Г. Мацояну и Н. М. Морляну за консультацию и синтезирование ими веществ.

ЦНИ физико-техническая лаборатория  
Академии наук Армянской ССР

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՍՅԱՆ ԵՎ Վ. Ն. ՊԻՎԱԼՈՎԱ

### ՎԻՆԻԼԵՏԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՂԻՎՈՂԱՅԻՆ ՄՈՄԵՆՏՆԵՐԸ

Ուսումնասիրվել են վինիլէթինիլկարբինոլների շարքի Ղիվոլային մոմենտները, նպատակ ունենալով պարզել տարբեր ռադիկալների ազդեցութիւնը այդ նյութերի ընդհանուր Ղիվոլային մոմենտների վրա:

Պարզվեց, որ բոլոր վինիլէթինիլկարբինոլների Ղիվոլային մոմենտները հիմնականում պայմանավորված են նրանց մոլեկուլում գտնվող ուժեղ բիվեռային կարբինոլային կապով:

Նրկրորդային վինիլէթիլէկարբինոլներում զգալի մեծ դիպոլային մոմենտները համեմատաբար երրորդայինների բացատրվում է բովենային կարբոքսիլային կապի ավելի ազատ շարժմամբ:

Տվյալ ուսումնասիրությունով պարզվեց նաև, որ այս նյութերի շարքի տեսակարար ունիվերսալները բավականին մեծ ճշտությամբ բավարարում են Լորենց-Լորենտցի ֆորմուլային:

#### ЛИТЕРАТУРА — ՊՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> Н. М. Кочарян, С. Г. Мацюян, С. Т. Барсамян, В. Н. Пикалова, Л. С. Толмачян, Н. М. Морляк, ДАН АрмССР, XXVII, 1 (1963). <sup>2</sup> Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ 27, 688, 1957. <sup>3</sup> Ф. Е. Гаррис, J. Chem. Phys. 23, 1663, 1955. <sup>4</sup> R. J. W. Le Fevre, Dipole moments, London, 1948. <sup>5</sup> К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. 1, М., 1962.