

Änderungen des Dipolmomentes von Phenol in verschiedenen Lösungsmitteln

Von

A. Tarnawski

Aus einem privaten Laboratorium, Kattowitz (Katowice*)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Dezember 1961)

Auf Grund des Mengenverhältnisses der bei Nitrierung von Phenol in verschiedenen Lösungsmitteln entstehenden Ortho- und Para-Isomeren wurden die Dipolmomente von Phenol berechnet. Es wurde die funktionelle Abhängigkeit dieser Momente von der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel bestimmt.

Einleitung

Die Untersuchung des Einflusses der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf das Verhältnis des Ortho- zum Para-Isomeren bei der Nitrierung von Phenol¹ hat gezeigt, daß die Dielektrizitätskonstante einen deutlichen und definierten Einfluß auf die Reaktionsprodukte ausübt. Beim Übergang von Lösungsmitteln wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff über Nitromethan und Ameisensäure zu Wasser, d. h. von niedriger zu hoher Dielektrizitätskonstante, nimmt der Anteil des entstehenden o-Nitrophenols zugunsten des p-Nitrophenols allmählich ab.

Der Vorgang läßt sich im allgemeinen durch Einführung des Begriffes der Elektronendichte an verschiedenen Stellen des Benzolringes erklären. Es wird bekanntlich angenommen, daß Stellen mit hoher Elektronendichte für elektrophile Substitution, jene mit niedriger Elektronendichte dagegen für nukleophile Substitution bevorzugt zugänglich sind. Hierdurch können in vielen Fällen die Versuchsergebnisse zufriedenstellend erklärt werden, obwohl dies vom Standpunkt der Theorie des Übergangszustandes nicht völlig einwandfrei ist.

* Anschrift des Verfassers: Katowice, Ul. Swierczewskiego 31e.

¹ J. Podkowska und A. Tarnawski, Mh. Chem. **90**, 179 (1959).

Eine Methode zur Berechnung der Ladungen an den einzelnen Kohlenstoffatomen in monosubstituierten Benzolkernen wurde von *T. Ri* und *H. Eyring*^{2, 3} angegeben. Wenn man das Verhältnis der Isomeren kennt, die z. B. durch Nitrierung eines Benzol-Monoderivats entstehen, so läßt sich daraus das Dipolmoment des Monoderivats berechnen. Umgekehrt kann man auf Grund des bekannten Dipolmomentes das Verhältnis der entstehenden Isomeren voraussehen.

Ohne die Einzelheiten der Rechnung zu wiederholen, darf man hier auf folgende Zusammenhänge hinweisen:

$$\frac{k_Y}{k_H} = e^{-e_Y e_n / r D k T} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

k_Y . . . Geschwindigkeitskonstante der Reaktion am Kohlenstoffatom des Benzol-Monoderivats.

k_H . . . Geschwindigkeitskonstante der Reaktion am Kohlenstoffatom des nichtsubstituierten Benzols.

e_n . . . effektive Ladung des elektrophilen Reagens.

e_Y . . . Ladung des reagierenden C-Atoms im Benzol-Monoderivat.

r . . . Abstand der Ladungen e_n und e_Y im aktiven Zustand.

D . . . Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Ladungen e_Y und e_n .

T . . . Temperatur in °K.

k . . . Boltzmannsche Konstante.

In dem Molekül C_6H_5X sind je zwei Ortho- und Meta-Stellungen sowie eine Para-Stellung, und im nichtsubstituierten Benzol sechs gleichwertige Stellungen vorhanden. Das Verhältnis der Substitutionsgeschwindigkeiten dieser Stellungen V_o und V_p zu der Substitutionsgeschwindigkeit des Benzols V_H ist daher:

$$\frac{v_p}{v_H} = \frac{1}{6} \frac{k_p}{k_H} = \frac{1}{3} e^{-e_p e_n / r D k T} \quad (2)$$

$$\frac{v_o}{v_H} = \frac{1}{3} \frac{k_o}{k_H} = \frac{1}{6} e^{-e_o e_n / r D k T} \quad (3)$$

worin k_o und k_p die Geschwindigkeitskonstanten der Ortho- und Para-Substitution bezeichnen.

Indem man Gl. (2) durch (3) dividiert, erhält man:

$$\frac{v_p}{v_o} = \frac{1}{2} e^{e_n (e_o - e_p) / r D k T} \quad (4)$$

² *T. Ri* und *H. Eyring*, *J. Chem. Phys.* **8**, 433 (1940).

³ *S. Glasstone*, *K. J. Laidler* und *H. Eyring*, „The Theory of Rate Processes“, New York 1941.

Wenn also das Dipolmoment des im nichtpolaren Lösungsmittel, z. B. in Benzol, gelösten C_6H_5X bekannt ist, so lassen sich die Ladungen am Ortho- und Para-Kohlenstoffatom (e_{o1} und e_{p1}) und daraus das Verhältnis des Ortho- zum Para-Isomeren errechnen (der Anteil des Meta-Isomeren kann hierbei als gering vernachlässigt werden). Findet die Umsetzung in einem anderen Medium statt, in dem die Mengen der entstehenden Isomeren und damit auch die Ladungen e_{o2} und e_{p2} an den C-Atomen sich anders gestalten, so lassen sich diese neuen Ladungen folgendermaßen berechnen:

$$\frac{v_{p1}}{v_{p2}} = e^{e_n(e_{p2} - e_{p1})/r D k T} \quad (5)$$

$$\frac{v_{o1}}{v_{o2}} = e^{e_n(e_{o2} - e_{o1})/r D k T} \quad (6)$$

Die Quotienten auf der linken Seite obiger Gleichungen sind evident identisch mit den Quotienten der gebildeten Mengen der Ortho- und Para-Isomeren. Aus der Größe der Ladungen an den Ortho- und Para-Kohlenstoffatomen kann die Ladung am Meta-C-Atom errechnet werden (ohne daß man die in der Reaktion entstehende Menge des Meta-Isomeren kennt), und hieraus das Dipolmoment des Benzol-Monoderivats. Es wird somit Kenntnis darüber erlangt, wie sich das Dipolmoment von C_6H_5X in polaren Lösungsmitteln ändert, in welchen die direkten Messungen versagen.

Berechnungen

Der Berechnung von Dipolmomenten des Phenols aus den Mengen seiner Nitrierungsprodukte in verschiedenen Lösungsmitteln wurden folgende Voraussetzungen zugrunde gelegt:

1. Die Ladung des Nitrierungsreagens, d. i. des NO_2^+ -Ions, beträgt $4,80 \cdot 10^{-10}$ esL.

2. Der Abstand r zwischen dem reagierenden C-Atom und dem NO_2^+ -Ion beträgt $1,6 \text{ \AA}$.

3. Die Dielektrizitätskonstante D des Mediums zwischen dem reagierenden C-Atom und dem NO_2^+ -Ion beträgt $1,00$ und ist von dem Reaktionsmedium unabhängig.

4. Der Bindungsabstand der C-Atome im Benzolring ist gleich $1,39 \text{ \AA}$.

5. Der Abstand zwischen der OH-Gruppe und dem C-Atom im Phenol beträgt $1,43 \text{ \AA}$.

6. Die Dipolmomente von Phenol und Methylalkohol in einem nichtpolaren Lösungsmittel betragen $-1,60$ bzw. $-1,66$ Debye⁴.

⁴ A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Vol. I., New York, 1949.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	D	ϵ_0	ϵ_m	ϵ_p	ϵ_1	ϵ_x
in esL · 10 ⁻¹⁰							
1.	Nichtpolares Lösungsmittel	—	0,0902	0,0980	0,0887	0,1120	— 0,5730 — 1,60
2.	CCl ₄	2,22	0,0899	0,0928	0,0894	0,0980	— 0,5509 — 1,52
3.	C ₆ H ₆	2,28	0,0900	0,0943	0,0892	0,1020	— 0,5573 — 1,56
4.	(C ₂ H ₅) ₂ O	4,38	0,0930	0,1350	0,0847	0,2100	— 0,7356 — 2,06
5.	CHCl ₃	4,84	0,0905	0,1030	0,0882	0,1250	— 0,5950 — 1,65
6.	CH ₃ COOH	6,13	0,0995	0,1962	0,0802	0,3710	— 1,0040 — 2,60
7.	n-C ₅ H ₁₁ OH	16,00	0,0953	0,1584	0,0827	0,2720	— 0,8365 — 2,20
8.	(CH ₃) ₂ CO	21,45	0,0971	0,1748	0,0815	0,3150	— 0,9080 — 2,37
9.	n-C ₃ H ₇ OH	22,00	0,0949	0,1541	0,0830	0,2610	— 0,8183 — 2,16
10.	C ₂ H ₅ OH	25,00	0,0934	0,1387	0,0844	0,2200	— 0,7505 — 2,00
11.	CH ₃ OH	31,20	0,0891	0,0573	0,0910	0,0066	— 0,4005 — 1,20
12.	CH ₃ CN	38,80	0,0953	0,1584	0,0827	0,2720	— 0,8375 — 2,25
13.	CH ₃ NO ₂	39,40	0,0993	0,1970	0,0802	0,3680	— 1,0060 — 2,60
14.	HCOOH	57,00	0,1054	0,2450	0,0781	0,4890	— 1,2200 — 3,10
15.	H ₂ O	80,40	0,1233	0,3620	0,0758	0,7900	— 1,7450 — 4,32

In Tab. 1 ist die Ladungsverteilung (Abb. 1) und das daraus folgende Dipolmoment von Phenol in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben. An erste Stelle wurden hierbei die Ladungswerte (e_{p1} und e_{o1}) gesetzt, die aus den bekannten Dipolmomenten von Phenol und Methylalkohol, gelöst in nichtpolarem Lösungsmittel, berechnet worden waren.

Wenn man den Logarithmus des Produktes von berechnetem Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante gegen den Logarithmus der Dielektrizitätskonstante des entsprechenden Lösungsmittels einzeichnet, erhält man eine Gerade (Tab. 2, Abb. 2). Für $D = 1,00$ ist das Dipolmoment gleich 1,40, d. h. dem Wert für Phenol im Dampfzustand.

Die Gleichung der in Abb. 2 dargestellten Geraden hat folgende Gestalt:

$$\log \mu D = A + B \log D \quad (7)$$

wobei $\mu = \mu_L$, d. i. dem Dipolmoment von Phenol im Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante D .

$A = \log \mu_G$, d. i. dem Logarithmus des Dipolmomentes von Phenol im Dampfzustand, wo $D = 1,00$ ist.

Hieraus ergibt sich:

$$\log \mu_L = \log \mu_G + (B - 1) \cdot \log D \quad (8)$$

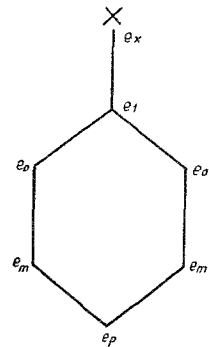
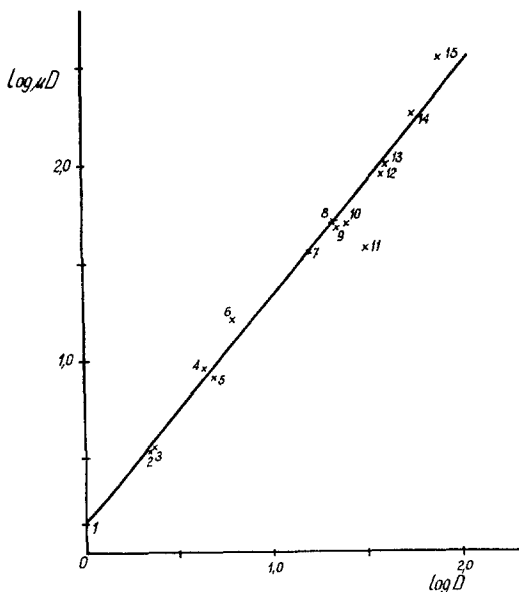


Abb. 1. Ladungsverteilung am monosubstituierten Benzolring

Tabelle 2*

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	D	μ	$\mu \cdot D$	$\log D$	$\log \mu \cdot D$
1.	Phenol im Dampfzustand	1,00	1,40	1,40	0,000	0,146
2.	CCl ₄	2,22	1,52	3,38	0,346	0,529
3.	C ₆ H ₆	2,28	1,56	3,56	0,358	0,552
4.	(C ₂ H ₅) ₂ O	4,38	2,06	9,02	0,642	0,955
5.	CHCl ₃	4,84	1,65	7,98	0,685	0,902
6.	CH ₃ COOH	6,13	2,60	15,94	0,788	1,203
7.	n-C ₅ H ₁₁ OH	16,00	2,20	35,20	1,204	1,547
8.	(CH ₃) ₂ CO	21,45	2,37	50,90	1,331	1,707
9.	n-C ₃ H ₇ OH	22,00	2,16	47,50	1,342	1,677
10.	C ₂ H ₅ OH	25,00	2,00	50,00	1,398	1,699
11.	CH ₃ OH	31,20	1,20	37,40	1,494	1,573
12.	CH ₃ CN	38,80	2,26	87,70	1,589	1,943
13.	CH ₃ NO ₂	39,40	2,60	102,50	1,596	2,011
14.	HCOOH	57,00	3,10	176,85	1,756	2,248
15.	H ₂ O	80,40	4,32	347,50	1,905	2,541

* Das Vorzeichen des Dipolmomentes wurde als unwesentlich weggelassen.

Abb. 2. Abhängigkeit von $\log \mu \cdot D$ vom $\log D$

oder

$$\mu_L = \mu_G \cdot D^{B-1}, \quad (9)$$

wobei B (Abb. 1) 1,172 beträgt.

Obige Gleichung gibt die Änderung des Dipolmomentes von Phenol an, wenn es in Lösungsmitteln mit weit auseinanderliegenden Werten

der Dielektrizitätskonstante gelöst wird. Mit steigender Dielektrizitätskonstante des Mediums wird das Phenolmolekül immer mehr polar, um im Wasser den Dipolmoment-Wert von 4,32 zu erreichen. Dies bestätigt die Tatsache, daß Phenol in wäßriger Lösung die Eigenschaften einer schwachen Säure mit bestimmter Dissoziationskonstante besitzt.

Wenn auch die berechneten Werte des Dipolmomentes vor allem wegen theoretischer Vereinfachungen mit beträchtlichen Fehlern belastet sein dürften, so erklären sie qualitativ die Änderungen, denen das Phenolmolekül in verschiedenen Lösungsmitteln unterliegt.