

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и Т. Г. ШАВША

О ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТАХ ЭФИРОВ ОРТОУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

В литературе имеется весьма ограниченное количество данных о дипольных моментах эфиров ортоугольной кислоты. В 1927 г. Эгберт и Гартель⁽¹⁾ определили дипольный момент метилового эфира, равный 0,8 D, и этилового эфира, равный 1,1 D. В 1930 г. Фукс⁽²⁾ дал для метилового эфира ортоугольной кислоты значение $\mu = 0,3$. Как видно, данные довольно разноречивы.

Приведенные значения дипольного момента эфиров ортоугольной кислоты резко отличаются от вычисленных при принятии для последних тетраэдрической модели.

Благодаря симметричности группировки $C(O)_4$ центрального углеродного атома с кислородом взаимно компенсируются, и дипольный момент ортокарбонатов должен обуславливаться лишь моментами O—R-связей (рис. 1).

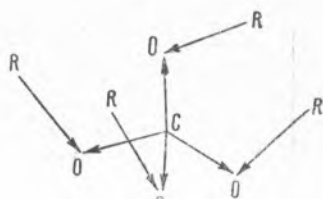


Рис. 1

Вычисленный нами по видоизмененной формуле Цана при принятии свободного вращения O—R-групп дипольный момент оказался равным 1,70 D*.

Таблица 1

Эфир ортоугольной кислоты	$\mu \cdot 10^{-18}$	Т. кип.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR_D	
					выч.	найд.
Метилловый . . .	0,83	113,5—114°, 755 мм	1,0010	1,3837	31,86	31,79
Этиловый ⁽¹⁾ . . .	1,1	168—168,5°, 755 мм	—	—	—	—
n-бутиловый . . .	1,00	140°, 11 мм	0,8850	1,4195	87,28	87,07
n-гексильовый* . . .	1,00	184—185,5°, 2 мм	0,8767	1,4323	124,2	123,3
n-октиловый* . . .	0,93	242—245°, 2 мм	0,8704	1,4425	161,17	161,0
n-нониловый* . . .	1,17	237—240°, 1,5 мм	0,8742	1,4402	179,65	176,4
n-дециловый* . . .	1,06	288—290°, 2 мм	0,8692	1,4462	198,11	196,9

* Не описанные в литературе гексильовый, октиловый, нониловый и дециловый эфиры были получены Б. А. Арбузовым и В. С. Виноградовой из метилового эфира ортоугольной кислоты реакцией перэтерификации.

Ограниченность и противоречивость данных о дипольных моментах эфиров ортоугольной кислоты и несоответствие их вычисленным

* Момент связи O—R принят равным 1,12 D, угол C—O—C = 110°. Свайрбли и Лэндер⁽³⁾ вычислили средний момент для свободного вращения четырех этокси-групп при тетраэдрической модели равным 1,78 D ($\mu(C_2H_5-O) = 1,1 D$).

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_ε	C_2	ε_{12}	d_{12}	P_ε
$C(OCH_3)_4$							
0,00000	2,2714	0,8735	—	0,002390	2,2730	0,8740	184,7
0,004711	2,2738	0,8744	47,03	0,01042	2,2751	0,8740	157,3
0,006200	2,2747	0,8745	47,63	0,004258	2,2735	0,8740	184,2
0,008824	2,2752	0,8756	45,76	0,006836	2,2742	0,8740	183,8
0,009975	2,2764	0,8753	46,70	0,009080	2,2747	0,8740	181,5
$P_\infty = 48,00, P_\varepsilon + A = 33,38$ $\mu = 0,83 D, P_0 = 14,62$							
$C(OC_4H_9)_4$							
0,0019	2,2722	0,8735	110,4	0,003365	2,2748	0,8740	228,4
0,003216	2,2728	0,8735	111,8	0,005499	2,2773	0,8740	212,7
0,005656	2,2734	0,8735	108,9	0,005938	2,2771	0,8740	211,7
0,007038	2,2735	0,8735	107,7	0,007805	2,2791	0,8740	212,4
0,008206	2,2738	0,8736	107,8	0,008318	2,2787	0,8740	211,1
$P_\infty = 112,0, P_\varepsilon + A = 91,42,$ $\mu = 1,000 D, P_0 = 20,58$							
$C(OC_6H_{13})_4$							
0,001866	2,2729	0,8737	149,5	0,003551	2,2739	0,8735	229,1
0,003892	2,2747	0,8738	152,3	0,004496	2,2753	0,8735	230,6
0,004010	2,2743	0,8737	151,0	0,005957	2,2753	0,8735	228,4
0,002470	2,2730	0,8737	148,9	0,008456	2,2779	0,8735	230,7
0,004921	2,2749	0,8737	151,4	0,00700	2,2755	0,8735	227,3
$P_\infty = 150,0, P_\varepsilon + A = 129,45,$ $\mu = 0,999 D, P_0 = 20,54$							
$C(OC_8H_{17})_4$							
$P_\infty = 187,0, P_\varepsilon + A = 169,05$ $\mu = 0,93 D, P_0 = 18,0$							
$C(OC_9H_{19})_4$							
$P_\infty = 217,0, P_\varepsilon + A = 188,63,$ $\mu = 1,17 D, P_0 = 28,37$							
$C(OC_{10}H_{21})_4$							
$P_\infty = 230,0, P_\varepsilon + A = 206,7,$ $\mu = 1,062 D, P_0 = 23,3$							

побудили нас измерить дипольные моменты ряда алкилортокарбонатов в бензольном растворе.

Полученные данные приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, дипольные моменты ряда эфиров ортоугольной кислоты близки между собой и равны в среднем 1,1 D. Найденный нами дипольный момент метилортокарбоната близок к найденному Эгбертом и Гартелем (0,8 D) и отличается от данных Фукса (0,3 D).

По нашим данным, лишь для нонилового и децилового эфиров замечается незначительное увеличение значения μ .

Полученные нами данные с несомненностью показывают, что значения μ эфиров ортоугольной кислоты значительно ниже вычисленных для модели со свободным вращением O—R-групп.

Такое пониженное значение дипольного момента могло объясняться затруднением свободного вращения благодаря влиянию пространственных факторов⁽³⁾, однако для обсуждения этого вопроса необходим дополнительный материал по дипольным моментам аналогично построенных эфиров других ортокислот (ортокремневой, ортитановой), что и составит предмет нашего следующего сообщения.

Экспериментальная часть

Диэлектрические константы растворов дипольного вещества в бензоле измерялись аппаратом Киппа при температуре 20 и 25°. Электронная поляризация подсчитывалась из найденных величин удельного веса и коэффициента преломления вещества, т. е. считалась равной молекулярной рефракции вещества.

Дипольный момент подсчитывался при 25° по формуле

$$0,22 \sqrt{P_{\infty} - P_{\epsilon+A}} \cdot 10^{-18}.$$

Атомная рефракция учитывалась. $P_{\epsilon} + P_A = 1,05 MR_D$.

Полученные данные см. в табл. 2.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
22 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Egbert u. H. Hartel, Naturwiss., 15, 669 (1927). ² O. Fuchs, Zs. f. Phys., 63, 824 (1930). ³ W. J. Svirbely und J. Lander, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 4121 (1948).