

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

О ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТАХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущем сообщении (1) были приведены данные об измеренных нами дипольных моментах циклических эфиров угольной кислоты, которые указывают на характер изменения дипольных моментов при переходе от эфиров с открытой цепью к эфирам циклическим.

В настоящем сообщении приводятся данные измерений дипольных моментов циклических эфиров сернистой кислоты. В литературе имеются определения дипольного момента метилового эфира сернистой кислоты $\mu = 2,90 \text{ D}$ (2) и этилового эфира $2,96 \text{ D}$ (3).

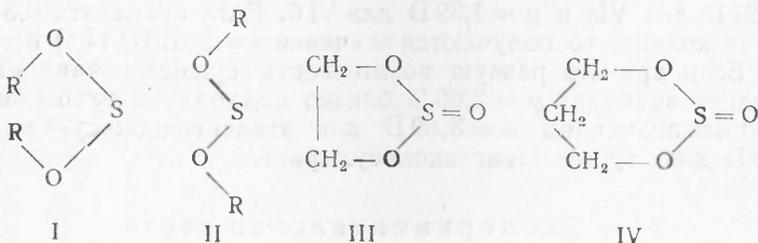
Данных о дипольных моментах циклических эфиров сернистой кислоты не имеется.

Свайрбели и Лендер (3) произвели расчет дипольного момента диэтилсульфита, считая, что эфир имеет пирамидальную структуру с углом $\text{O} - \text{S} - \text{O}$, равным 103° , $\mu(\text{S} - \text{O}) = 1,0 \text{ D}$ и $\mu(\text{S} = \text{O}) = 3,0 \text{ D}$.

Вычисленный дипольный момент диэтилсульфита при принятии свободного вращения $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -групп и указанных углов и моментов связей $3,08 \text{ D}$ находится в хорошем согласии с экспериментальным значением μ (3).

Поскольку Прайс (4) приводит другие значения: $\mu(\text{S} - \text{O}) = 0,25 \text{ D}$ (?) и $\mu(\text{S} = \text{O}) = 2,5 \text{ D}$, для проверки нами был вычислен дипольный момент этилового эфира сульфоксиловой кислоты $\text{S} - (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ по данным углов и моментов связей Свайрбели и Лендера и сравнен с экспериментальными данными.

Для свободного вращения этокси групп, считая угол $\text{O} - \text{S} - \text{O} = 103^\circ$, $\mu(\text{S} - \text{O}) = 1 \text{ D}$, $\mu(\text{O} - \text{R}) = 1,12 \text{ D}$, было получено значение μ диэтилового эфира сульфоксиловой кислоты $1,73 \text{ D}$, что близко подходит к экспериментальной величине $\mu = 1,90 \text{ D}$ (5). Для жестких структур I и II вычисленные значения μ равны $0,90$ и $2,42 \text{ D}$, соответственно.



Нами были измерены дипольные моменты этиленгликольсульфита III и триметиленгликольсульфита IV. Как можно было ожидать, диполь-

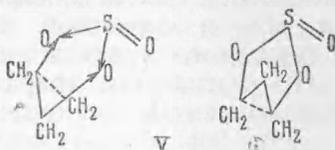
ные моменты циклических эфиров сернистой кислоты оказались выше дипольного момента эфиров с открытой цепью (2,9 D).

Эфир III имел $\mu = 3,65$ D, эфир IV $\mu = 3,60$ D. В противоположность циклическим эфирам угольной кислоты, где μ эфира с шестичленным кольцом на 0,3—0,4 D больше, нежели с пятичленным кольцом, дипольные моменты сульфитов III и IV одинаковы.

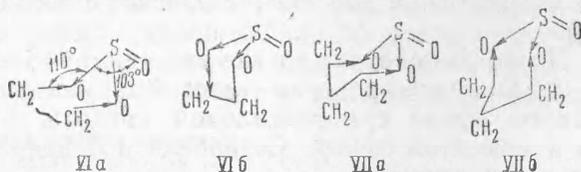
Нами был проведен расчет дипольного момента циклических сульфитов, принимая пирамидальную структуру их с углом O—S—O, равным 103° , $\mu(S-O) = 1,0$ D, $\mu(S=O) = 3,0$ D и $\mu(O-R) = 1,12$ D.

Для эфира III при принятии плоскостного строения пятичленного кольца было получено значение $\mu = 3,46$ D. Сравнение дипольных моментов диэтилсульфида ($\mu = 1,59$ D) и тетрагидроотиофена ($\mu = 1,87$ D) ⁽⁶⁾ показывает, что отнятие двух атомов водорода и замыкание кольца повышает μ на 0,3 D. Прибавляя это значение к вычисленному дипольному моменту эфира III, получаем значение $\mu = 3,76$ D, что близко подходит к найденному значению $\mu = 3,65$ D.

Для объяснения одинаковых дипольных моментов эфиров III и IV можно сделать следующие предположения. Шестичленное кольцо в эфире IV не является плоскостным (V). В таком случае дипольный момент эфира IV не должен заметно отличаться от дипольного момента эфира III.



Другим предположением может быть принятие неплоскостного строения как пятичленного, так и шестичленного циклов в эфирах сернистой кислоты:



В таком случае дипольные моменты эфиров с шестичленным кольцом не должны заметно отличаться от эфиров с пятичленным кольцом.

Вычислением дипольных моментов для жестких моделей VIa и VIб при принятии тех же параметров были получены значения $\mu = 5,21$ D для VIa и $\mu = 1,39$ D для VIб. Если прибавить 0,3 D на замыкание кольца, то получаются значения $\mu = 5,51$ D (VIa) и $\mu = 1,69$ D (VIб). Если принять равную возможность существования VIa и VIб, то среднее значение $\mu = 3,60$ D близко подходит к экспериментально найденным значениям $\mu = 3,60$ D для этиленгликольсульфита и $\mu = 3,65$ D для триметиленгликольсульфита.

Экспериментальная часть

Циклические эфиры сернистой кислоты готовились действием хлористого тионила на соответствующие гликоли. Этиленгликольсульфит имел т. кип. $64-65^\circ / 22$ мм; $n_D^{20} = 1,4455$; $d_4^{20} = 1,4313$; $MK = 20,11$.

Триметиленгликольсульфит имел т. кип. 69—69,5°/15 мм; $n_D^{20} = 1,4560$; $d_0^{20} = 1,3406$; $MR = 24,77$.

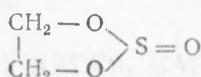
Измерение диэлектрической постоянной производилось в аппарате Киппа в бензольном растворе. Бензол имел $\epsilon_{20} = 2,2830$; $d_0^{22} = 0,8776$.

P_E приравнивалось MR_D и $P_A + P_E = 1,05 MR_D$.

$$\mu = 0,0127 \sqrt{P_\infty - P_{E+A}} \cdot 10^{-18}.$$

Получены следующие данные (табл. 1 и 2).

Таблица 1



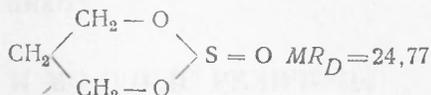
C_2	ϵ_{12}	d_{12}	P_2
0,001965	2,3216	0,8793	304,0
0,009784	2,4875	0,8836	309,8
0,005327	2,3910	0,8816	305,6
0,01192	2,5354	0,8843	311,5

$$P_\infty = 302,5, P_{E+A} = 21,1$$

$$\mu = 3,64 \text{ D}, P_0 = 281,4$$

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Таблица 2



C_2	ϵ_{12}	d_{12}	P_2
0,0000	2,2830	0,8774	
0,007679	2,4183	0,8803	272,4
0,009844	2,4595	0,8808	285,9
0,01228	2,5027	0,8823	280,3
0,01409	2,5359	0,8834	277,8
0,001849	2,6183	0,8854	275,8

$$P_\infty = 299,0, P_{E+A} = 25,42$$

$$P_0 = 273,58, \mu = 3,60 \text{ D}$$

Поступило
22 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН, 68, № 5 (1949). ² E. C. Hunter and J. R. Partington, Journ. Chem. Soc., 309 (1933). ³ W. Svirbely and J. Hander, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 4121 (1948). ⁴ C. Price, Mechanisms of Reactions of Carbon-Carbon Double Bonds interse, Pub. inc., N. Y., 1946, p. 14. ⁵ G. Scheibe u. O. Stoll, Ber., 71, 1571 (1938). ⁶ H. de Vries Robles, Rec. trav. chim., 59 184 (1940).