

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

О ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТАХ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ И ОРТОТИТАНОВОЙ КИСЛОТ

В нашем предыдущем сообщении⁽¹⁾ было показано, что эфиры ортоугольной кислоты имеют дипольный момент, резко отличающийся от вычисленного при принятии свободного вращения эфирных групп и тетраэдрической модели ортоугольных эфиров (вычислено $\mu = 1,70$ D, найдено $\mu = 1,1$ D).

При принятии тетраэдрической модели для эфиров ортоугольной кислоты центральная группировка $C(O_4)$ благодаря своей симметричности должна иметь дипольный момент, равный нулю, а дипольный момент эфиров ортоугольной кислоты должен обуславливаться моментами четырех $O-R$ групп.

В таком случае эфиры, где вместо центрального атома углерода имеется атом другого четырехвалентного элемента, должны обладать тем же дипольным моментом, равным $1,70$ D, в случае, если они имеют тетраэдрическое строение и имеет место свободное вращение $O-R$ групп.

Указанные причины и побудили нас измерить дипольные моменты ряда эфиров ортокремневой $Si(OR)_4$ и ортотитановой $Ti(OR)_4$ кислот.

Результаты измерений представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Ортокремневый эфир $Si(OR)_4$ *	$\mu \cdot 10^{-18}$	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	$MR_{выч}$
Метилловый	1,61	65	760	1,028	1,3677	33,44
Этиловый	1,70**	168—168,5	760	—	1,3829	—
<i>n</i> -пропиловый	1,66	94	5	0,9158	1,4016	70,26
<i>n</i> -бутиловый	1,65	127,5—128	3	0,8990	1,4128	88,83
<i>n</i> -гексилловый	1,66	216	6	0,8845	1,4300	125,73
<i>n</i> -гептиловый	1,64	222—224	3	0,8760	1,4300	144,2
<i>n</i> -октиловый	1,60	242—242,5	2	0,8778	—	162,68
<i>n</i> -нониловый	1,75	267—268	2	0,8765	—	181,15
<i>n</i> -дециловый	1,69	291,5—292,5	2	0,8806	—	199,62

* Эфиры ортокремневой кислоты были предоставлены в наше распоряжение В. С. Виноградской⁽³⁾.

** Данные Свайрбли и Лэндера⁽²⁾.

Как видно из данных табл. 1*, дипольные моменты 9 эфиров орто-

* Литературных данных о дипольных моментах эфиров ортокремневой кислоты до последнего времени не имелось. В то время, как настоящая работа заканчивалась, появились данные Свайрбли и Лэндера о дипольном моменте тетраэтилсиликата, которые включены в табл. 1.

кремневой кислоты, от метилового до децилового, весьма близки между собой и находятся в полном соответствии со значением дипольного момента, вычисленного для тетраэдрической модели с принятием свободного вращения O—R-групп ($\mu_{\text{выч}} = 1,70 \text{ D}$).

Данных о дипольных моментах эфиров ортотитановой кислоты в литературе не имеется. Нами были измерены в бензольном растворе дипольные моменты 5 эфиров ортотитановой кислоты от *n*-бутилового до *n*-нонилового *. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эфир ортотитановой кислоты $\text{Ti}(\text{OR})_4$	$\mu \cdot 10^{-18}$	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	$MR_{\text{найд}}$
<i>n</i> -бутиловый	1,68	166	6,5	1,0051	1,4925	98,25
<i>n</i> -гексиловый	1,62	201—204	2	0,9573	1,4830	132,0
<i>n</i> -гептиловый	1,60	232—235	4	0,8963	1,4610	155,7
<i>n</i> -октиловый	1,67	255—258	2	0,9339	1,4810	172,0
<i>n</i> -нониловый	1,68	264—265	1,5	0,9241	1,4785	189,1

Как видно из данных табл. 2, как в случае эфиров ортокремневой кислоты, так и в случае эфиров ортотитановой кислоты дипольные моменты эфиров точно соответствуют значению, вычисленному при принятии свободного вращения O—R-групп.

Причины, вызывающие резкое понижение дипольного момента эфиров ортоугольной кислоты ($\mu = 1,1 \text{ D}$), требуют выяснения и будут обсуждены позднее.

Экспериментальная часть

Диэлектрические константы растворов дипольного вещества в бензоле измерялись аппаратом Киппа при температуре 20°. Электронная поляризация приравнивалась молекулярной рефракции вещества и вычислялась по формуле $MR_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d}$. Атомная поляризация учитывалась. Диэлектрическая константа бензола 2,2830; $d_4^{20} = 0,8780$. Дипольный момент подсчитывался по формуле:

$$\mu = 0,0127 \sqrt{P_\infty - P_{\epsilon+A}} \cdot 10^{-18}, \quad P_{\epsilon+A} = 1,05 MR_D.$$

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

Поступило
22 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН, 68, №3 (1949). ² W. I. Svirbely and J. Lander, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 4121 (1948). * Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 60, 799 (1948).

* Не описанные в литературе *n*-гексиловый, *n*-гептиловый, *n*-октиловый и *n*-нониловый эфиры ортотитановой кислоты были получены в нашей лаборатории З. Г. Исасевой перэтерификацией этилортотитаната.