

ХИМИЯ

К. И. КУЗЬМИН и ГИЛЬМ КАМАЙ

О ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТАХ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АРСИНОВ

(Представлено академиком А. Е. Арсузовым 18 IV 1950)

Дипольные моменты органических производных мышьяка мало изучены. В литературе указаны значения дипольных моментов всего лишь 12 соединений. Бергман и Шютц⁽¹⁾ дали дипольный момент трифениларсина $\mu = 1,07 \text{ D}$; из значения дипольного момента трифениларсина следует, как указывают авторы, что трифениларсина имеет пирамидальную структуру. Молер⁽²⁾ опубликовал значения дипольных моментов следующих 7 соединений: дифениларсинглорида, дифениларсинцианида, фенарсазинхлорида, этиларсиндихлорида, β -хлорвиниларсиндихлорида, β , β' -дихлордивиниларсинглорида и β , β' , β'' -трихлортривиниларсина. В статье обсуждены дипольные моменты лишь трех последних соединений. Дипольные моменты остальных соединений не обсуждаются вследствие отсутствия сведений о моменте связи As—C. Ле Февр и Паркер⁽³⁾ на основании определенного ими дипольного момента арсенобензола ($\mu = 0$) считают, что арсенобензол имеет симметрично построенную молекулу, которая по аналогии с устойчивой формой азобензола является транс-формой. Жансен⁽⁴⁾ определил дипольные моменты производных пятивалентного мышьяка: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} = 0$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})\text{Cl}$. Величина момента окиси трифениларсина указывает на наличие семиполярной связи. По величине момента гидрата окиси трифениларсина можно предположить, что в этом соединении молекула воды связана водородной связью с атомом кислорода окиси.

На основании обзора литературных данных можно сделать следующие выводы: 1) все измеренные значения дипольных моментов говорят о пирамидальном расположении валентностей мышьяка; измеренные значения дипольных моментов в большинстве случаев невозможно обсудить, так как неизвестны характеристические моменты связей As—C_{ap} и As—C_{ax}.

В связи с малой изученностью дипольных моментов органических соединений мышьяка работа в этой области не лишена интереса. Без сомнения, изучение дипольных моментов соединений общего вида R₁R₁R₁≡As; R₂R₂R₂≡As, R₃R₃R₃≡As и, наконец, асимметрических производных мышьяка R₁R₂R₃≡As поможет разъяснению некоторых вопросов стереохимии мышьяка.

Нами было произведено определение дипольных моментов 5 третичных арсинов (см. табл. 1). Последнее соединение — этил-*n*-бутил-*n*-толиларсин — еще не описано в литературе.

Из полученных данных можно заметить, что дипольные моменты третичных арсинов жирного ряда убывают с переходом от триэтиларсина к три-*n*-бутиларсину. Дипольный момент три-*n*-толиларсина значительно больше дипольного момента трифениларсина. Момент связи As—C_{ap}, вычисленный из дипольного момента трифениларсина, принял

Таблица 1

Содержание	P_∞	$\mu \cdot 10^{18}$	Т. кип. °C/mm	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D	
						выч. *	найд.
Триэтиларсин	65,4	1,04	31—32/13	1,0670	1,4715	42,5	42,5
Три- <i>n</i> -пропиларсин	77,0	1,00	82—83/17	1,0228	1,4707	55,8	55,8
Три- <i>n</i> -бутиларсин	87,5	0,92	119—120/12	0,9834	1,4697	69,8	69,9
Три- <i>n</i> -толиларсин	167	1,74	Т. пл. 146	—	—	102,8	—
Этил- <i>n</i> -бутил- <i>n</i> -толиларсин	108,8	1,29	152—154/17	1,0991	1,5390	73,0	73,5

* Молекулярная рефракция вычислялась по данным (6).

угол между валентностям С—As—С в 96°, как это определено для trimетиларсина методом дифракции электронов (5), составляет 0,69 D.

Интересно отметить, что векторная сумма моментов связей для три-*n*-толиларсина, при условии направления момента связи C_{ap} —As в сторону от бензольного кольца к мышьяку, составляет 1,68 D, т. е. отличается от наблюденного всего лишь на 0,06 D (момент группы CH_3 принят 0,4 D). Векторная сумма моментов связей для этил-*n*-бутил-*n*-толиларсина составляет 1,23 D, что также лежит весьма близко к значению, найденному экспериментально.

Триэтиларсин, три-*n*-пропиларсин и три-*n*-бутиларсин синтезированы взаимодействием соответствующего магнийбромоморганического соединения с треххлористым мышьяком в среде абсолютного эфира и очищены трехкратной разгонкой. Три-*n*-толиларсин был получен взаимодействием треххлористого мышьяка с *n*-бротолуолом под действием металлического натрия в абсолютном эфире (реакция Михаэлиса) и дважды перекристаллизован из абсолютного спирта. Этил-*n*-бутил-*n*-толиларсин был получен взаимодействием $n-C_4H_9MgBr$ с этил-*n*-толилиодарсином в среде абсолютного эфира.

Определение дипольных моментов производилось измерением диэлектрической постоянной разбавленных растворов третичных арсинов в бензоле. Диэлектрические постоянные растворов измерялись аппаратом Киппа при температуре 20°. Молекулярную поляризацию для бесконечного разбавления получили экстраполяцией графически. Электронная поляризация считалась равной молекулярной рефракции вещества. Атомная поляризация не учитывалась. Дипольный момент подсчитывался по формуле

$$\mu = 0,0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_\infty - MR_D) T}.$$

Авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность Т. Г. Шавша за определение диэлектрических постоянных растворов третичных арсинов в бензоле.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
13 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Bergmann и W. Schütz, Zs. Phys. Chem. (B), **19**, 401 (1932). ² H. Mohler, Helv. Chim. Acta, **21**, 789 (1938); **21**, 784, (1939). ³ R. J. Le Feuvre and C. A. Parker, Journ. Chem. Soc., **1939**, 677. ⁴ K. A. Jensen, Zs. anorg. allgem. Chem., **250**, 268 (1943). ⁵ Л. Пауллинг, Природа химической связи, 1947, стр. 86. ⁶ W. J. Jones, W. J. C. Dyke, Dowies Journ. Chem. Soc., **1932**, 2284.