

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

О ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТАХ И СТРУКТУРЕ ЭФИРОВ ОРТОУГОЛЬНОЙ, ОРТОКРЕМНИЕВОЙ И ОРТОТИТАНОВОЙ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях нами были приведены данные о дипольных моментах эфиров ортоугольной⁽¹⁾, ортокремниевой и ортотитановой кислот⁽²⁾.

Среднее значение дипольного момента эфиров ортоугольной кислоты ($\mu = 1,1 D$) резко отличается от дипольного момента эфиров ортокремниевой кислоты (среднее значение $\mu = 1,66 D$) и ортотитановой кислоты (среднее значение $\mu = 1,65 D$). Вместе с тем все указанные эфиры имеют центральную группировку (CO_4 , SiO_4 , TiO_4), дипольный момент которой вследствие симметричности равен нулю, и дипольный момент эфиров ортоугольной, ортокремниевой и ортотитановой кислот должен быть одинаков и определяется дипольным моментом четырех алкоксигрупп.

Дипольный момент, вычисленный для тетраэдрической модели при полном свободном вращении групп OR, равен $1,70 D$ (видоизмененная формула Цана) или $1,78 D$ (формула Свайербели и Лендера).

Такое несоответствие найденного и вычисленного дипольных моментов эфиров ортоугольной кислоты можно объяснить затруднением свободного вращения из-за влияния пространственных факторов, что и побудило нас разобрать возможные пространственные модели указанных эфиров⁽³⁾.

Кроме модели со свободным вращением четырех алкоксигрупп, возможны крайние жесткие структуры А, Б, В и Г, изображенные на рис. 1. Дипольные моменты, вычисленные для этих структур, равны: для А $3,18 D$, для Б $3,88 D$.

В структуре В две цепи расположены в плоскости чертежа, а две другие — в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа. Вычисленное значение дипольного момента для структуры В равно $1,62 D$ ⁽³⁾. В структуре Г три цепи расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа, а четвертая группа OR вращается свободно. Вычисленное для Г значение дипольного момента равно $1,1 D$.

Очевидно, изменение в структуре эфиров ортоугольной, ортокремниевой и ортотитановой кислот, что находит выражение в разнице их дипольных моментов, может быть обусловлено разницей в атомных радиусах центрального атома.

Если принять атомные радиусы С $0,77 \text{ \AA}$, О $0,66 \text{ \AA}$, Si $1,17 \text{ \AA}$ и Ti $1,80 \text{ \AA}$ и радиус действия сил Ван-дер-Ваальса для метильной группы равным $2,0 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾, то рассмотрение моделей показывает невозможность свободного вращения алкоксигруппу эфиров ортоугольной и ортокремниевой кислот вследствие наложения полей действия сил Ван-дер-

Ваальса, что видно из рис. 2. Даже для эфиров ортотитановой кислоты имеется наложение поля действия сил Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрение молекулярных моделей эфиров ортоугольной кислоты показывает малую вероятность структур А, В и Б вследствие большого перекрывания сфер действия сил Ван-дер-Ваальса метильных групп и возможность структуры Г (дипольный момент равен 1,12 D).

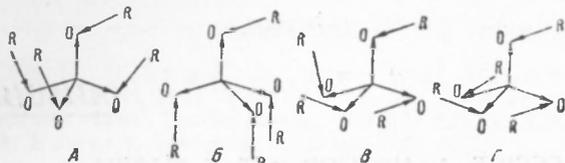


Рис. 1

Значение дипольного момента структуры Г ($\mu = 1,12 D$) находится в согласии с найденным значением дипольного момента эфиров ортоугольной кислоты ($\mu = 1,1 D$).

Подобное же рассмотрение моделей эфиров ортокремниевой кислоты показало малую вероятность структур А и Б и возможность структур В и Г. Дипольный момент для структуры В ($\mu = 1,62 D$) совпадает с найденным дипольным моментом для эфиров ортокремниевой кислоты ($\mu = 1,66 D$).

Для эфиров ортотитановой кислоты возможна структура В или полное свободное вращение ($\mu = 1,70 D$).

Интересно отметить, что данные о структурах, выведенных на основании изучения дипольного момента, согласуются с данными парахоров, полученных Б. А. Арбузовым и В. С. Виноградовой⁽⁵⁾ для эфиров ортоугольной и ортокремниевой кислот. Данные парахоров указывают на попарное расположение эфирных цепей у ортокремниевых эфиров (структура В). Для эфиров ортоугольной кислоты парахоры эфиров, изученных Б. А. Арбузовым и В. С. Виноградовой, не дают возможности решить вопрос в смысле выбора между структурами В и Г. Парахоры ортотитановых эфиров вследствие их легкой гидролизуемости измерить не удалось.

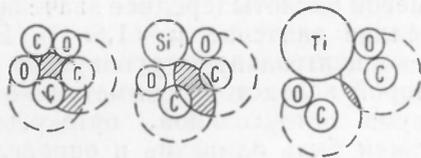


Рис. 2

На отсутствие свободного вращения групп OR в эфирах ортокремниевой кислоты указывают также данные электронографического изучения тетраметилсиликата⁽⁶⁾.

Теоретические кривые интенсивности, вычисленные для цис-конфигураций или свободного вращения метильных групп, не находятся в согласии с визуальной кривой.

Приведенные данные указывают на большое влияние стерических факторов, которое необходимо учитывать при решении вопросов структуры молекул (см., например,⁽⁷⁾), и на согласие выводов о структуре молекул изученных эфиров, полученных на основании определения парахоров и дипольных моментов.

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

Поступило
1 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН, 68, № 3 (1949). ² Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН, 68, № 5 (1949). ³ Т. Г. Шавша, Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 110, кн. 9, 135 (1950). ⁴ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ⁵ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, 60, 799 (1948); В. С. Виноградова, Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 110, кн. 9, 41 (1950). ⁶ К. J amasaki, A. K otera, M. J okei and J. U e d a, Journ. Chem. Phys., 18, 1414 (1950). ⁷ L. A. K. S t a v e l e y, H. P. P a g e t, B. B. G o a l b y and J. B. W a r r e n, Journ. Chem. Soc., 2300 (1950); H. C. B r o w n and R. A d a m s, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 2562 (1942).