

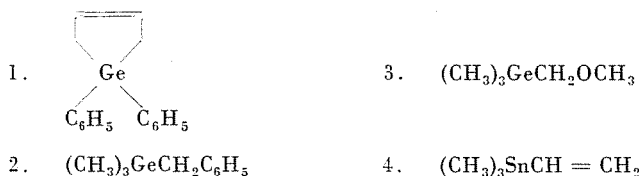
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ НЕКОТОРЫХ ГЕРМАНИЙ- И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Й. НАДЬ*, Ш. ФЕРЕНЦИ-ГРЕС,* О. М. НЕФЕДОВ**

(Поступило 7-ого мая 1966 г.)

С целью исследования молекулярной структуры нами определялись дипольные моменты некоторых германий- и оловоорганических соединений. Справедливость экспериментально определенных значений дипольных моментов была доказана расчетами при помощи метода векторного анализа.

Нами были определены дипольные моменты следующих четырех соединений:



Соединения были получены и очищены по методу, описанному в литературе [1].

Чистота соединений определялась по совпадению в пределах допускаемой погрешности значений мольной рефракции (MR_D), измеренной при 25° С, а также рассчитанной из инкрементов связей.

Кроме этого чистота соединений 2,3 и 4 была проверена газовой хроматографией.

Газохроматографический анализ проводился на приборе G.C.H.F. 18.2. В качестве несущего газа применялся азот, давлением 0,6—0,8 атм. Длина колонки хроматографа составляла 1 м, диаметр 4 мм. В качестве неподвижной фазы использовался цеолит 80—120 меш, содержащий 3% метилсиликонового жира. Хроматограммы были сняты с чувствительностью 8. Сила тока в детекторе равнялась 125 μa , скорость бумаги составляла 600 мм/час.

Для определения дипольных моментов нами был выбран метод *Онзагера* [2], так как каждое из наших соединений является жидкостью при комнатной температуре, и повидимому ни одно из них не ассоциирует.

* Будапештский политехнический институт, кафедра неорганической химии.

** ИОХ АН СССР им. Зелинского.

Согласно уравнению Овзагера дипольный момент при 25° С

$$\mu = 0,22 \sqrt{P^x} \quad (1)$$

где

$$P^x = (\epsilon_0 - \epsilon_{эфф.}) V \frac{2 \epsilon_0 + \epsilon_{эфф.}}{\epsilon_0 (\epsilon_{эфф.}^2)^2} \quad (2)$$

ϵ_0 — экспериментально полученное значение диэлектрической постоянной

V — мольный объем в мл.

$$\epsilon_{эфф.} = \frac{2R + V}{V - R}. \quad (3)$$

В уравнении (3) R равно сумме атомной и электронной поляризации: $R = P_A + P_e$. Это значение было рассчитано обычным методом приближения из значения мольной рефракции (MR_D^{25}), определенной при 25° С.

$$R = P_A + P_e = 1,05 \cdot MR_D^{25}. \quad (4)$$

Измерения проводились при температуре $25 \pm 0,02^\circ$ С. Плотности (d^{25}) соединений определялись dilatометрически, показатели преломления (n_D^{25}) — на рефрактометре Аббэ, значения диэлектрической постоянной на приборе собственной конструкции, служащем для определения диэлектрической постоянной при частоте 10 кгерц. Металлическая обкладка жидкостного конденсатора была покрыта родием. Основная емкость конденсатора составляла 310 пф.

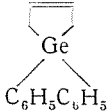
Температура поддерживалась ультратермостатом.

Результаты измерений и расчетов сведены в таблицу 1.

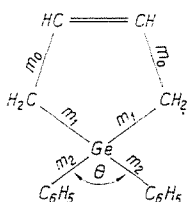
В таблице 1 приведены значения показателей преломления (n_D^{25}); измеренных диэлектрических постоянных (ϵ^{25}); плотностей (d^{25}), мольных объемов (V^{25}), рассчитанных из инкрементов связей мольных рефракций (MR_D^{25} мл); экспериментально определенных мольных рефракций ($MR_{D,мл}$ экспер.); разности показателей преломления, относящиеся к линиям С и F ($n_F - n_C$) исследуемых соединений. В таблице также приведены значения показателей преломления n_∞ , относящиеся к значениям электронной поляризации, рассчитанным на основе аномальной дисперсии; электронной поляризации, (P_e); Суммы атомной и электронной поляризации, рассчитанные по уравнению (4); а также значения эффективной диэлектрической постоянной ($\epsilon_{эфф.}$), рассчитанные по уравнению (3). Наконец, в таблице приведены значения мольной поляризации (P^*), определенные по уравнению (2), и рассчитанные при помощи этих значений величины дипольных моментов (μ).

Справедливость определенных значений дипольных моментов была нами доказана следующими расчетами методом векторного анализа. Расчеты

Таблица 1

	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$		$(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$
n_D^{25}	1,4571	1,6041	1,5091	1,4122
ϵ^{25}	2,369	2,813	2,6538	3,193
d^{25}	1,28635	1,2424	1,0914	1,0484
V^{25}	148,3577	226,0959	191,137	155,1018
MR_D (мл)	40,44	78,06	56,27	38,34
рассчитанная				
MR_D (мл)	40,3978	77,799	57,081	38,605
экспер.				
$n_F - n_C$	0,01375	0,02118	0,016	0,00908
n_∞	1,43637	1,5722	1,485	1,3985
P_e	38,8190	74,4149	54,78	37,4757
1,05. MR_D	42,4177	81,6878	59,935	40,5351
$\epsilon_{\text{эфф.}}$	2,20	2,697	2,370	2,0614
P^*	4,1366	3,5174	8,2049	28,1502
$\mu D \cdot 10^{-18}$	0,4486	0,4137	0,6318	1,1672

В то же время подтверждают справедливость определения молекулярной структуры.



$$\mu = 0,4137 D$$

В дифенил-герма-циклопентане-3,4 атом германия, а также 2-ой и 5-ый углеродные атомы находятся в sp^3 , а 3-ий и 4-ый углеродные атомы в sp^2 гибридном состоянии. Вследствие этого результирующая связей C—H равна нулю. Значение дипольного момента определяется векторами m_1 и m_2 , так как значение векторов m_0 близко к нулю.

Применяя правило сложения векторов, значение дипольного момента равно:

$$\mu = 2 \sin \left(90^\circ - \frac{\theta}{2} \right) [m_1 - m_2] \quad \text{т. е.}$$

$$\mu = 2 \cos \frac{\theta}{2} [m_1 - m_2] \dots \quad (5)$$

m_1 и m_2 значения дипольных моментов соответствующих связей:
где

$$m_1 = m(\text{Ge} - \text{C}_{\text{алиф.}}) \quad \text{и}$$

$$m_2 = m(\text{Ge} - \text{C}_6\text{H}_5)$$

Значение дипольного вектора Ge—C рассчитывалось исходя из дипольных значений, приведенных для метил-хлор-германов Г. Н. Крайцевым [4], на основе следующих соображений.

Дипольный момент связи Ge — C_{ал.} (алиф.) исходя из дипольного момента соединений типа (CH₃)₃ GeX (где X = F, Cl, Br, I):

$$m(\text{Ge} - \text{C}_{\text{ал.}}) = [m(\text{Ge} - x) + m(\text{C} - \text{H})] - \mu \quad (6)$$

где

$$m(\text{Ge} - \text{C}_{\text{ал.}}), \quad m(\text{Ge} - x) \quad \text{и} \quad m(\text{C} - \text{H})$$

соответственно дипольные векторы связи германий-алифатический углерод, германий-галогид и углерод-водород, а μ — дипольный момент соединения. Дипольный момент соединения (CH₃)₃ Ge F — $\mu = 2,51 D$, значение дипольного вектора связи Ge — F равно $m(\text{Ge} - \text{F}) = 2,80 D$. Значение дипольного вектора связи углерод-водород $m(\text{C}_{\text{ал.}} - \text{H}) = 0,4 D$. Подставляя эти значения в уравнение (6)

$$m(\text{Ge} - \text{C}_{\text{ал.}}) \cong 0,7 D.$$

Подставляя значение $m(\text{Ge} - \text{C}_{\text{ал.}})$ и значение угла связи $\theta = 110^\circ$ в уравнение (5), можно было рассчитать дипольный вектор связи германий, фенильная группа:

$$m_2 = m(\text{Ge} - \text{C}_6\text{H}_5) = 0,344 D.$$

Это значение гораздо меньше значения дипольного вектора связи $m(\text{Ge} - \text{C}_{\text{ал.}})$. Это объясняется положительным индуктивным (+I) и отрицательным мезомерным (—M) эффектом германия.

В одной из наших предыдущих работ [5] нами был определен дипольный момент

$$(\text{CH}_3)_3 \text{GeC}_6\text{H}_5 (\mu = 0,38 D),$$

исходя из которого для этой же связи методом векторного анализа нами получено значение

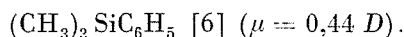
$$m(\text{Ge} - \text{C}_6\text{H}_5) = m(\text{Ge} - \text{C}_{\text{ал.}}) - \mu = 0,32 D.$$

Значения дипольных моментов группы

$$m(\text{Ge} - \text{C}_6\text{H}_5),$$

рассчитанные из двух различных типов соединений хорошо совпадают

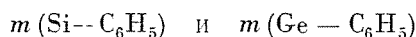
Аналогично рассчитывается дипольный вектор группы $m(\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5)$, исходя из дипольного момента



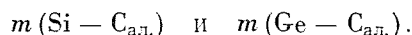
В литературе [7] для связи кремний-алифатический углерод приводится дипольное значение

$$m(\text{Si} - \text{C}_{\text{ал.}}) = 0,6 D, \text{ так } m(\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5) = m(\text{Si} - \text{C}_{\text{ал.}}) = \mu \cdot 0,16 D.$$

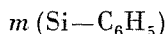
Таким образом, и в этом случае сказывается тенденция, аналогичная наблюдаемой при связи $\text{Ge} - \text{C}$: значения дипольных векторов связей



соответственно ниже значений



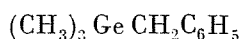
Также очевидно, что в силу меньшего положительного индуктивного (+I) и большего отрицательного мезомерного (—M) эффекта, значение дипольного вектора



меньше значения

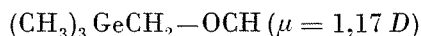


2. Дипольный момент триметил-бензил-германа

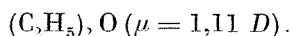


(см. табл. 1.) — $\mu = 0,63 D$ — больше, чем триметил-фенил-германа ($\mu = 0,38 D$). Это объясняется тем, что на бензильной группе сказывается лишь положительный индуктивный (+I) эффект германия.

3. Значение дипольного момента соединения

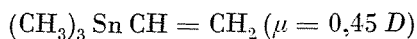


почти равно дипольному моменту



Это подтверждает тот факт, что дипольные векторы четырех связей $m(\text{Ge} - \text{C})$ практически равнозначны.

4. Дипольный момент триметил-винил-олова



гораздо больше дипольного момента триметил-винил силана

$$(\mu = 0,34 D)[8].$$

Это объясняется большим $+I$ и меньшим $-M$ эффектом олова.

Наконец выражаем благодарность за синтез некоторых исследованных соединений С. П. Колесникову и А. А. Ивашенко и Эмёке Редее за помощь при определении физико-химических данных.

Резюме

Нами определялись диэлектрические постоянные некоторых германий- и олово, органических соединений. Вычислялись их дипольные моменты по уравнению Онзагера-также при помощи векторного анализа рассчитывались значения дипольных векторов связей групп $m(\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5)$ и $m(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)$.

Литература

1. а. Колесников, С. П.: Канд. диссертация, Москва, 1966.;
б. Нефёдов, О. М., Колесников, С. П.: Изв. АН СССР, сер. хим., 201 (1966).;
в. Миронов, В. Ф., Джуриная, Н. Г., Гар, Т. К., Петров, А. Д.: Изв. АН СССР, ОХН, 460 (1962).;
г. SEYFERTH, D., STONE, F. G. A.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 515 (1957).
2. ONSAGER, L. J.: Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
3. NAGY J., GRESZ I., FERENCZI-GRESZ, S.: Periodica Polytechn. (в печати)
4. Крайцев, Г. Н. и др.: Журн. структурной химии, **5**, 639 (1964).
5. Надь, Й., Реффи, Й. и др.: Доклад на физико-химической конференции в Будапеште 1966 г.
6. SOPPER, H., DE VRIES T.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 5817 (1951).
7. ALTSHULLER, A. P., ROSENBLUM, L.: J., Am. Chem. Soc. **77**, 272 (1955).
8. NAGY, J., FERENCZI-GRESZ, S., MIRONOV, V. F.: Acta Chim. Hung. **47**, 189 (1966).

Dr. József NAGY

Sarolta FERENCZI-GRESZ

O. M. NEFJODOV

Budapest XI., Gellért tér 4.

Москва Ленинский пр. 47. СССР