

УДК 541.67+546.19:547.242+681.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Д. ЧЕРНОКАЛЬСКИЙ, А. С. ГЕЛЬФОНД, Ф. Ю. АХМАДУЛЛИНА,
Ю. Г. ГАЛЯМЕТДИНОВ

РАСЧЕТ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ СВЯЗЕЙ В ТРЕТИЧНЫХ АРСИНАХ, ОКИСЯХ И СУЛЬФИДАХ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 28 II 1975)

Известный метод расчета связевых моментов из суммарного момента молекулы по векторной аддитивной схеме обладает рядом недостатков. При использовании его не удавалось определить дипольный момент (д.м.) неподеленной пары электронов (н.п.э.), практически невозможно учесть изменения в полярности отдельных связей в зависимости от окружения (¹). Эти недостатки метода, по-видимому, можно устранить, если совместно и независимо друг от друга рассчитать д.м. связей в близких по структуре молекулах. Возникающие при этом трудности математической обработки в настоящее время преодолимы при использовании вычислительной техники.

В данной работе сделана попытка расчета д.м. связей и неподеленных пар одного из атомов на примере серии близких по структуре тетраэдрических молекул (рис. 1): трифениларсина ($A=B=C=Ph$), дифенилэтиларсина ($A=B=Ph$, $C=Et$), фенилдиэтиларсина ($A=Ph$, $B=C=Et$), триэтиларсина ($A=B=C=Et$), во всех случаях X-неподеленная пара электронов, а также их оксидов и сульфидов ($X=O$ и $X=S$ соответственно). В литературе нет данных о валентных углах в рассматриваемых соединениях. В расчетах угол $Ph-As-Ph$ для арсинов принят равным 102° на основании результатов исследования кристаллических структур три-*n*-толиларсина (²) и трис-(2,5-ксилил)-арсина (³). Известны изменения этого угла от $100,1^\circ$ до 106° (^{2, 4, 5}). Угол $Et-As-Et$ принят равным 96° по аналогии с известным для $Me-As-Me$ в триметиларсине (⁶) и в молекулах диметилгаллоидарсинов (⁷) по данным дифракции электронов. В более поздних работах, связанных с рентгеноструктурным анализом, приводятся величины этого угла $99,2^\circ$ (⁸) и $95,1^\circ$ (⁹). Для углов $Ph-As-Alk$ в литературе известны величины от $95,7^\circ$ до $103,0^\circ$ (⁵), среднее значение ($98,6^\circ$) близко к принятому в расчете 99° . Углы $C-As-C$, независимо от характера соединенного с атомом мышьяка углеводородного радикала, приняты равными 108° в окисях и сульфидах третичных арсинов, что соответствует среднему из ряда определений структуры кристаллических комплексов окиси трифениларсина (¹⁰⁻¹³), дибутиларсиновой кислоты (¹⁴) и какодилдисульфида (⁸).

Дипольные моменты определены в бензольном растворе при $25^\circ C$ на приборе ИДМ-2 по методу Гугенгейма — Пру (¹). Величина д.м. для триэтиларсина взята по данным (¹⁵). Исходя из принципа аддитивности и с

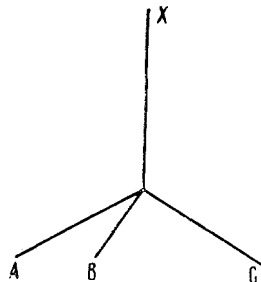


Рис. 1

учетом вышеуказанных факторов, дипольные моменты рассматриваемых соединений мышьяка могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{\text{Ph}_3\text{AsX}} &= 3\vec{m}_{\text{As-Ph}} + \vec{m}_{\text{As-X}}, \\ \vec{\mu}_{\text{Ph}_2\text{EtAsX}} &= 2\vec{m}_{\text{As-Ph}} + \vec{m}_{\text{As-Et}} + [\vec{m}_{\text{As-X}} + a(\vec{m}_{\text{As-Ph}} - \vec{m}_{\text{As-Et}})], \\ \vec{\mu}_{\text{PhEt}_2\text{AsX}} &= \vec{m}_{\text{As-Ph}} + 2\vec{m}_{\text{As-Et}} + [\vec{m}_{\text{As-X}} + 2a(\vec{m}_{\text{As-Ph}} - \vec{m}_{\text{As-Et}})], \\ \vec{\mu}_{\text{Et}_3\text{AsX}} &= 3\vec{m}_{\text{As-Et}} + [\vec{m}_{\text{As-X}} + 3a(\vec{m}_{\text{As-Ph}} - \vec{m}_{\text{As-Et}})],\end{aligned}\quad (1)$$

где $\vec{m}_{\text{As-X}}$ — момент НПЭ для трифениларсина или моменты связей $\vec{m}_{\text{As}\cdots\text{O}}$, $\vec{m}_{\text{As}\cdots\text{S}}$ — в случае его окиси и сульфида, a — отклонения от аддитивности, величины $na(\vec{m}_{\text{As-Ph}} - \vec{m}_{\text{As-Et}})$, где $n=1-3$, учитывают возможное изменение поляризации по направлению As—X при замене радикала фенила на этил.

Т а б л и ц а 1

Дипольные моменты

Соединения	X=Ph	X=O	X=S
Ph ₃ AsX	1,36	5,53	5,48
Ph ₂ EtAsX	1,47	5,71	5,73
PhEt ₂ AsX	1,32	5,56	5,52
Et ₃ AsX	1,10	5,27	5,23

Основываясь на правилах векторной алгебры, получены системы нелинейных уравнений 4-й степени, учитывающих несколько вариантов постановки задачи: 1) предполагается, что результирующий вектор сложения 3 моментов связей $\vec{m}_{\text{As-Ph}}$, $\vec{m}_{\text{As-Et}}$ и вектор НПЭ (для арсинов) или векторы моментов связей $\vec{m}_{\text{As}\cdots\text{O}}$, $\vec{m}_{\text{As}\cdots\text{S}}$ (для окисей и сульфидов) направлены по одной прямой, но в противоположные стороны ($\theta=180^\circ$); 2) учитывает-

ся возможность одинаковой направленности этих векторов ($\theta=0^\circ$); 3) для выяснения влияния отклонения результирующего вектора от прямой были предусмотрены варианты с $\theta=170^\circ$ и $\theta=160^\circ$.

Так, в случае арсинов при $\theta=180^\circ$ получена следующая система уравнений:

$$\begin{aligned}3x_1^2 + 6x_1^2 \cos 102^\circ + x_3^2 + 2(3x_1^2 + 6x_1^2 \cos 102^\circ)^{1/2} \cdot x_3 \cos 180^\circ &= 1,36^2, \\ 2x_1^2 + x_2^2 + 2x_1^2 \cos 102^\circ + 4x_1x_2 \cos 99^\circ + [x_3 + x_4(x_1 - x_2)]^2 + \\ + 2(2x_1^2 + x_2^2 + 2x_1^2 \cos 102^\circ + 4x_1x_2 \cos 99^\circ)^{1/2} \cdot [x_3 + x_4(x_1 - x_2)] \cos 180^\circ &= 1,47^2, \\ x_1^2 + 2x_2^2 + 2x_2^2 \cos 96^\circ + 4x_1x_2 \cos 99^\circ + [x_3 + 2x_4(x_1 - x_2)] + \\ + 2(x_1^2 + 2x_2^2 + 2x_2^2 \cos 96^\circ + 4x_1x_2 \cos 99^\circ)^{1/2} \cdot [x_3 + 2x_4(x_1 - x_2)] \cos 180^\circ &= 1,52^2, \\ 3x_2^2 + 6x_2^2 \cos 96^\circ + [x_3 + 3x_4(x_1 - x_2)]^2 + 2(3x_2^2 + 6x_2^2 \cos 102^\circ) \times \\ \times [x_3 + 3x_4(x_1 - x_2)] \cos 180^\circ &= 1,10^2.\end{aligned}$$

Решения систем нелинейных уравнений получены при помощи ЭВМ «Наири» и «Одра», для чего применены итерационные методы вычисления. Для получения всех решений системы варьировали начальными приближениями д.м. связей в пределах от -3 до $+4$ Д для арсинов, от -5 до $+8$ Д для окисей и сульфидов. Точность вычислений $\pm 0,001$.

Из найденных для каждой системы уравнений решений были исключены: 1) мнимые корни системы, 2) корень, не удовлетворяющий физическому смыслу величины, абсолютное значение которого было велико (~ 70 Д).

Остальные решения систем для каждого варианта приведены в табл. 2.

Решения, полученные при углах $\theta=170^\circ$ и $\theta=160^\circ$, указывают, что отклонение результирующего вектора сложения трех моментов связей от прямой, совпадающей с направлением вектора $\vec{m}_{\text{As-X}}$, даже на 10 и 20° практически не сказывается на величине рассчитанных моментов связей.

Несколько неожиданными являются корни системы уравнений для случая, когда $\vec{m}_{\text{Ph-As}}$, $\vec{m}_{\text{Et-As}}$ направлены к атому мышьяка (табл. 2, II): при переходе от арсинов к окисям и сульфидам значения д.м. связей Ph—As, Et—As должны были бы увеличиваться, резкое уменьшение зна-

чений этих величин и даже изменение знака говорит о противоположной направленности связевых моментов. Поэтому результаты решения II варианта ($\theta=0^\circ$) в дальнейшем не рассматриваются как несоответствующие физическому смыслу искомой величины.

Необходимо учесть, что $\vec{m}_{\text{As-Ph}}$ и $\vec{m}_{\text{As-Et}}$ являются суммарными моментами, складывающимися из моментов $\vec{m}_{\text{As-C}_i}$ и $\vec{m}_{\text{H-C}_i}$:

$$\vec{m}_{\text{As-Ph}} = \vec{m}_{\text{As-C(Ph)}} + \vec{m}_{\text{H-C(Ph)}};$$

$$\vec{m}_{\text{As-Et}} = \vec{m}_{\text{As-C(Et)}} + \vec{m}_{\text{H-C(Et)}}.$$

По данным Грибова и Попова⁽¹⁶⁾, $m_{\text{H-C(Et)}}=0,28$ D, $m_{\text{H-C(Ph)}}=0,7$ D. Раскладывая суммарный вектор на составляющие, получаем непосредственно значения д.м. связей $m_{\text{As-C(Ph)}}$, $m_{\text{As-C(Et)}}$ (табл. 3).

Найденные решения указывают, что связи мышьяка — углерод во всех рассмотренных случаях полярны, причем у атома мышьяка находится положительный полюс диполя.

Величина $m_{\text{As-C(Ph)}}$ больше $m_{\text{As-C(Et)}}$. Это согласуется с представлением о том, что повышение *s*-характера гибридной орбитали углерода увеличивает его эффективную электроотрицательность.

Таблица 3

Дипольные моменты связей, D

<i>m</i>	Арсиньы	Окиси	Сульфиды
$m_{\text{As-C(Ph)}}$	0,95—0,96	0,94	0,99
$m_{\text{As-C(Et)}}$	0,66—0,67	0,66	0,69
$m_{\text{As-X}}$	1,75—1,77	5,84	5,85

Полярность связей As—C(Ph) и As—C(Et) практически не изменяется при переходе от арсинов к окисям и сульфидам. Это обстоятельство, однако, не может свидетельствовать о равном разделении зарядов в связях As—C в различных типах соединений: анализ структурных данных⁽²⁻¹⁴⁾ указывает на сокращение длины этой связи приблизительно на 0,05 Å в окисленных формах по сравнению с тем же у арсинов. Следовательно, сохранение д.м. связи в данном случае скорее свидетельствует о несколько большем разделении заряда в связях As—C в окисях и сульфидах при снижении расстояния между центрами полюсов.

Величина *a* учитывает изменение поляризации молекулы вдоль оси As—X при замене Ph на Et. Как видно из данных табл. 2, она незначительна для молекул третичных арсинов, но возрастает при переходе к их окисям и сульфидам. Если отнести это изменение к наиболее поляризуемым связям As—X, то можно рассчитать их д.м. в зависимости от состава углеводородных радикалов у мышьяка (табл. 4). Расчет ведется по уравнению (1).

Таблица 2
Найденные корни систем уравнений

<i>m</i>	X=HПЭ	X=O	X=S
I. $\theta=180^\circ$			
$m_{\text{As-Ph}}$	0,25—0,26	0,24	0,29
$m_{\text{As-Et}}$	0,38—0,39	0,38	0,40
$m_{\text{As-X}}$	1,75—1,77	5,84	5,85
<i>a</i>	0,04	0,22	0,30
II. $\theta=0^\circ$			
$m_{\text{Ph-As}}$	0,60	0,02	0,025
$m_{\text{Et-As}}$	0,38	—0,23	—0,23
$m_{\text{As-X}}$	0,44	5,47	5,46
<i>a</i>	0	0,04	0,05
III. $\theta=170^\circ$			
$m_{\text{As-Ph}}$	0,25—0,26	0,24	0,29
$m_{\text{As-Et}}$	0,38—0,39	0,38	0,40
$m_{\text{As-X}}$	1,75—1,77	5,84	5,85
<i>a</i>	0,03	0,22	0,29

При $\theta=160^\circ$ результаты аналогичны.

Таблица 4

Дипольные моменты связей As—X, D

Соединения	HПЭ—A	As...O	As...S
Ph ₃ AsX	1,770	5,84	5,85
Ph ₂ EtAsX	1,775	5,90	5,94
PhEt ₂ AsX	1,780	5,96	6,03
Et ₃ AsX	1,785	6,02	6,12

Величина д.м. НПЭ 1,77–1,785 соответствует смещению ее центра на 0,18–0,19 Å от центра положительного заряда (атом мышьяка). Заманчиво было бы рассчитать полярность связи $\text{As}\equiv\text{O}$ и $\text{As}\equiv\text{S}$ (или $\text{As}=\text{O}$ и $\text{As}=\text{S}$), однако в приведенные в табл. 4 величины входят моменты неподеленных пар атомов кислорода и серы, которые неизвестны для данных соединений. Обращает на себя внимание приблизительно одинаковые величины д.м. связей $\text{As}\equiv\text{O}$ и $\text{As}\equiv\text{S}$, хотя ковалентные радиусы кислорода и серы 0,66 и 1,04 Å соответственно, следовательно, длины этих связей неодинаковы. Этот парадокс, возможно, вызван большей кратностью связей $\text{As}\equiv\text{S}$ по сравнению с $\text{As}\equiv\text{O}$.

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

Поступило
8 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», 1968, стр. 69. ² J. Trotter, *Canad. J. Chem.*, v. 41, 14 (1963); *ibid.*, v. 40, 1590 (1962). ³ J. Trotter, *Acta crystallogr.*, v. 16, 1187 (1963). ⁴ J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2567. ⁵ M. Di Vaira, A. B. Orlandini, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, 1704. ⁶ H. D. Springall, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, 996 (1938). ⁷ H. A. Skimmer, L. E. Sutton, *Trans. Farad. Soc.*, v. 40, 164 (1944). ⁸ N. Camerman, J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, 1964, 219. ⁹ F. N. B. Einstun, R. D. I. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, 442. ¹⁰ C. J. Bränden, *Ark. Kemi*, v. 22, 485 (1964). ¹¹ J. Fergusson, E. W. Macanlay, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1. ¹² R. Iraziani, B. Zarli *et al.*, *Inorg. Chem.*, v. 9, 2116 (1970). ¹³ F. F. Farris, W. R. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, v. 31, 375 (1971). ¹⁴ M. R. Smith, R. A. Zingaro, E. A. Meigers, *J. Organomet. Chem.*, v. 20, 105 (1969). ¹⁵ J. Fayet, M. Pradayrol, M. Durand, *Bull. Soc. chim. France*, 1972, 63. ¹⁶ Л. Л. Губов, Е. П. Попов, *ДАН*, т. 145, 761 (1962).