

В.С. Гамаюрова

Часть II

Кроме научного направления по биотехнологии, основные работы по которому представлены в электронном виде, у меня в жизни сложилось так, что моя научная работа начиналась по другому направлению – химия мышьякорганических соединений. Я была студенткой, а затем аспиранткой кафедры «Технологии органического синтеза» (ТОС). Заведовал кафедрой в те годы профессор Гильм Хайревич Камай, у которого было два научных направления – «химия органических соединений фосфора, как ученика А.Е. Арбузова, и другое, оригинальное направление – «химия органических соединений мышьяка», которым он увлекся будучи на стажировке в Германии. Оба эти направления имели место и на кафедре ТОС. Мне досталось направление по химии мышьяка, и фактически я, как оказалось впоследствии, была последней аспиранткой у Гильма Хайревича Камаея.

Соответственно и кандидатская диссертация, которая была защищена в 1966 году и докторская диссертация, защищенная в 1982 году, были посвящены проблемам химии мышьякорганических соединений.

Нужно сказать, что Казань, в частности КХТИ, были фактически единственным центром в Советском Союзе, где изучалась химия соединений мышьяка. Если соединения фосфора изучались в трех центрах – Москва, Казань, Киев, и это были школы мирового уровня, то КХТИ был основным центром притяжения по химии соединений мышьяка.

Исследования соединений мышьяка велись по трем основным направлениям:

1. Синтез новых соединений мышьяка – оксидов, эфиров, циклических соединений мышьяка, в том числе спироарсоранов, макроциклов, арсатранов и других комплексонов. Цель – поиск новых биологически активных соединений с малой токсичностью и других полезных свойств. В моем портфеле более 20 авторских свидетельств и патентов по данному направлению.

2. Выявление зависимости токсичности от строения – валентности центрального атома и природы заместителей.

3. Исследование физических и физико-химических свойств синтезированных соединений и проведено их сравнение с аналогами Va и VI групп Периодической системы.

4. Решение и анализ теоретического вопроса, занимавшего химиков-элементароргаников – почему соединения двух ближайших аналогов Va группе Периодической системы мышьяка и фосфора ведут себя по-разному в реакциях эфиров с электрофильными реагентами. В соединениях фосфора повышается координация центрального атома

(фосфора)(реакция Арбузова). В аналогичных процессах в соединениях мышьяка происходит снижение координации центрального атома (ретроарбузовская реакция).

Докторская диссертация «Синтез и нуклеофильная реакционная способность производных кислот пентавалентного мышьяка» защищена в 1982 году.

Экземпляр докторской диссертации В.С. Гамаюровой передан в библиотеку КХТИ (КНИТУ).

Сборник основных статей по химии мышьякоорганических соединений, включающий оттиски публикаций в центральных журналах переданы в библиотеку КНИТУ. Кроме того, считаю нужным опубликовать в электронном виде несколько определяющих, наиболее важных статей по химии мышьякоорганических соединений, поскольку эти работы уникальны и считаю, что химия мышьякоорганических соединений это тот раздел химии, который до настоящего времени не достаточно исследован и не оценена важность и перспективность этого направления, особенно в фармакологии и электронике.

Подтверждением того факта, что КХТИ, Казань были основным центром изучения соединений мышьяка, является проведение на базе КХТИ двух всесоюзных конференций:

I Всесоюзная конференция по синтезу и использованию мышьякоорганических соединений в народном хозяйстве. Казань, 23-25 сентября 1980 г (включает 73 тезиса докладов) и

II Всесоюзная конференция по синтезу и использованию мышьякоорганических соединений в народном хозяйстве. Казань, 24-26 мая 1989 г (81 тезисов докладов).

В издательстве «Наука», Москва в 1993 году была издана книга В.С. Гамаюрова «Мышьяк в экологии и биологии», Москва «Наука» 1993, с.207

Основные, базовые статьи по химии мышьякоорганических соединений:

УДК 547.26.119:541.6:541.57

ОСНОВНОСТЬ И НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ АРСЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Гамаюрова В. С.

Приведены данные о природе связи $As=O$ в соединениях четырехкоординированного мышьяка. Рассмотрены вопросы, связанные с проявлением электронодонорного характера арсенильных соединений, в частности их основность в различных средах, а также протонноакцепторная способность при образовании комплексов с водородными связями. Проведено сравнение электронодонорной и протонноакцепторной способностей соединений типа $R_n\dot{E}O$, где $\dot{E}=N, P, As, Sb, S, Se, Te$. Обсуждены реакции арсенильных соединений с разнообразными электрофильными реагентами, и другие реакции по арсенильной группе.

Библиография — 172 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1601
II. О природе арсенильной связи	1602
III. Основность и протонноакцепторная способность арсенильных соединений при образовании водородных связей	1607
IV. Нуклеофильность арсенильных соединений	1613
V. К вопросу об аналогии в Va группе периодической системы	1620

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накопилось большое число разрозненных данных по физико-химическим и химическим свойствам соединений четырехкоординированного мышьяка, содержащих арсенильную группу. Обзоры, целиком посвященные данному вопросу, отсутствуют, однако соединения, содержащие арсенильную группу, упоминаются в монографиях [1—4], обзорах [5—18] и диссертациях [19, 20].

Вещества, содержащие связь $As=O$, составляют одну из самых многочисленных групп мышьякоорганических соединений, играющих важную роль как в лабораторной практике, так и в некоторых отраслях хозяйства (например, в качестве экстрагентов в гидрометаллургии, лекарственных препаратов, гербицидов и т. д. [21, 22]). Кроме того, выявление особенностей строения и свойств арсенильных соединений вносит определенный вклад в понимание строения и реакционной способности соединений, содержащих $\dot{E}=O$ ($\dot{E}=C, Si, P, Se, Te$ и т. д.).

Целью настоящего обзора является обобщение литературных данных, главным образом, за последние 10 лет, касающихся природы связи $As=O$, а также основности и нуклеофильной реакционной способности соединений четырехкоординированного мышьяка. Нуклеофильные свойства этих соединений, а также их основность, которая по Эдвардсу и Пирсону [23] является частным случаем проявления нуклеофильной реакционной способности, определяются наличием у них арсенильной группы. В настоящем обзоре не рассматриваются методы получения арсе-

¹ В литературе для связи $As=O$ встречается название арсенильная, однако по аналогии с фосфорильной связью $P=O$, вероятно, целесообразнее называть $As=O$ -связь арсенильной.

нильных соединений, поскольку они приведены в монографиях [1—4], а также участие этих соединений в реакциях комплексообразования с различными солями металлов, так как литература по этому вопросу обширна и обобщение ее должно быть предметом специального обзора.

II. О ПРИРОДЕ АРСЕНИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Природа арсенильной связи обсуждалась во многих работах [19, 20, 24—30]. Все исследователи приходят к выводу, что арсенильная связь сложна по своей природе и отличается от ковалентных, ординарной и двойной связей, и вместе с тем это не чистая семиполярная связь. Некоторые физические характеристики арсенильной связи приведены в табл. 1.

Сравнение длин связей $\text{As}=\text{O}$ и $\text{As}-\text{O}$ показывает, что разница между ними (до 0,1 Å) значительно меньше разности сумм одно- и двое-связанных радиусов атомов As и O (0,17 Å) [34]. Расчет длин связей формально двойной и ординарной, $r(\text{As}=\text{O})$ и $r(\text{As}-\text{O})$, по формуле Шомейкера — Стивенсона дает величины 1,58 и 1,74 Å соответственно [29]. Значение $r(\text{As}=\text{O})$ полученное экспериментально, как видно из табл. 1, отличается от этих величин. К сожалению, экспериментальные значения $r(\text{As}=\text{O})$ относятся к арсенильной группе, в которой атом кислорода принимает участие в водородной связи.

Арсенильные соединения оказались удобными объектами для исследования их методами колебательной спектроскопии, особенно методом ИК-спектроскопии [20, 24, 29, 30, 35, 36, 37, 41—50]. Установлено, что арсенильной группе соответствует в ИК-спектре колебание, характеристическое не только по частоте, но и по форме. В полосе, отнесенной к колебанию связи $\text{As}=\text{O}$, более 95% составляет вклад валентного колебания $\text{As}=\text{O}$, в то время как для связи $\text{As}-\text{O}$ нет строгого характеристического колебания [20, 24, 36]. Расчет частот валентных колебаний $\nu_{\text{As}-\text{O}}$ и $\nu_{\text{As}=\text{O}}$ дает величины 670 и 1010 см^{-1} [29]. Для ординарной связи мышьяк — кислород расчетные и экспериментальные данные близки: $\nu_{\text{As}-\text{O}}$ проявляется в области 600—748 см^{-1} [29, 50]. Области проявления $\nu_{\text{As}=\text{O}}$ для различных производных четырехкоординированного мышьяка приведены в табл. 2. Видно, что $\nu_{\text{As}=\text{O}}$ проявляется в области 845—980 см^{-1} и, таким образом, экспериментальные значения отличаются от расчетных для двойной связи. Влияние заместителей на спектральные характеристики связи $\text{As}=\text{O}$, так же как и для $\text{P}=\text{O}$, проявляется, как правило, аддитивно [44]. Найдена линейная зависимость между $\nu_{\text{As}=\text{O}}$ и суммой констант χ заместителей при атоме мышьяка [29]: $\nu_{\text{As}=\text{O}} = 720 + 30 \sum \chi$, где χ — константы заместителей («групповые электроотрицательности» заместителей, выведенные для фосфорильных соединений). Подобная зависимость существует и для связи $\text{P}=\text{O}$ [54]: $\nu_{\text{P}=\text{O}} = 930 + 40 \sum \chi$.

Наличие такой аддитивности свидетельствует о том, что фосфорильная и арсенильная группы не включаются непосредственно в резонансное взаимодействие с заместителями при атомах фосфора и мышьяка, что, однако, не исключает вероятности специфического взаимодействия некоторых заместителей с атомами фосфора и мышьяка [44]. Так, для «узких» рядов, например, для *пара*-замещенных фенилфосфонатов и арилдиалкиларсиноксидов, $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ и $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O})\text{Et}_2$, найдена линейная зависимость $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ и $\nu_{\text{As}=\text{O}}$ от констант Гаммета *пара*-заместителей [42]: $\nu_{\text{As}=\text{O}} = 904 + 5\sigma$, $r = 0,98$; $\nu_{\text{P}=\text{O}} = 1260 + 9\sigma$, $r = 0,92$. Так как константы Гаммета включают резонансную компоненту, то су-

ТАБЛИЦА 1

Некоторые физические характеристики связи $As = O$

Типы соединения	Соединение	$r(As=O)$ ($r(As-O)$), Å	$\nu_{As=O}$, см ⁻¹	$k_{As=O}$, мдин/Å	Порядок связи	μ , Д	$\mu_{As=O}$, Д
Окиси третичных арсинов	Me_3AsO	1,65 [31]	903 [35]	7,24 [24]	1,50 [30]	—	—
»	Me_3AsO	1,62 [30]	—	10,30 [36]	1,47 [20]	5,12 [39]	5,20 [20]
»	Ph_3AsO	1,66 ^a [32]	880 [1]	5,82 [38,30]	—	5,53 [40]	5,27 [20]
»	Ph_3AsO	1,64 [33]	885 [29]	6,01 [20]	—	—	5,84 [40]
Арсиновые кислоты	$Me_2As(O)OH$	1,616 (1,63) [34]	869 [31]	5,77 [31]	1,43 [31]	—	—
Арсеновые кислоты	$MeAs(O)(OH)_2$	1,65 ^e (1,75) [34]	913 [31]	6,39 [31]	1,54 [31]	—	—
Эфиры арсиновых кислот	$Me_2As(O)OMe$	1,64 ^b (1,78) [24]	929 [24]	6,51 [24]	1,61 [20]	4,00 ^г [20]	3,80 ^г [20]
Эфиры арсеновых кислот	$MeAs(O)(OMe)_2$	1,62 ^b (1,78) [24]	954 [24]	6,71 [20] 6,91 [24]	— 1,67 [20]	— 2,88 [20]	— 3,20 [26]
Арсенаты	$(MeO)_3AsO$	1,61 ^b (1,78) [24]	975 [24] 976 [36,37]	7,38 [20] 7,24 [24]	1,74 [20]	3,08 ^д [20]	2,45 [26,20]
		—	—	12,00 [36]	—	—	—

Примечания: а) моногидрат; б) выравнивание длин связей $r(As=O)$ и $r(As-O)$ возможно за счет участия кислорода арсенильной связи в подородной связи [34]; в) рассчитанные значения; г) для $Bu_3As(O)OBu$; д) для $(EtO)_3AsO$; е) для $PhAs(O)(OH)_2$.

ТАБЛИЦА 2

Области проявления валентных колебаний $\nu_{As=O}$ в ИК-спектрах для соединений четырехкоординированного мышьяка

Соединение	R_3AsOH 	$RAs(OH)_2$ 	R_3AsO	R_3AsOR' 	$RAs\begin{matrix} \diagup OR' \\ \diagdown NR'_2 \end{matrix}$ 	$RAs(OR')_2$ 	$(RO)_2AsNR'_2$ 	$(RO)_3AsO$
$\nu_{As=O}$, см ⁻¹	870 [22]	845—940 [31,51]	880—910 [35,41]	920—930 [48,49]	940—950 [52]	950—960 [29,43]	940—960 [53]	955—978 [24,50]

существование таких зависимостей можно трактовать как свидетельство наличия сопряжения заместителей с атомами фосфора и мышьяка. К такому же выводу пришли авторы [42, 44] при анализе данных УФ-спектроскопии. Анализ частот колебаний $M=X$ в соединениях типа $R_3M=X$, где $M=P, As, Sb, X=O, S, Se, Te, R$ — алкильные группы, показывает [35], что при одинаковых R значение $\nu_{M=X}$ зависит от массы молекулы и электроотрицательностей атомов M и X :

$$\nu_{M=X} = k \left[\frac{\Sigma M}{(m_M \cdot m_X)} \right]^{1/2} \cdot E_M \cdot E_X,$$

где M — масса молекулы, m — масса атомов, E — электроотрицательность атома.

Изменение частот валентных колебаний $\nu_{As=O}$ в различных соединениях четырехкоординированного мышьяка, изменение силовых коэффициентов связи $As=O$ и расчеты порядка этой связи, выполненные на основании данных ИК-спектроскопии (см. табл. 1 и 2), показывают, что в зависимости от окружения атома мышьяка кратность связи N меняется от 1,4 до $\sim 1,8$. Для окисей арсинов N составляет $\sim 1,5$, для окиси Me_3PO $k_{p=O}=8,25$ и $N \approx 1,9$, для Me_3NO $k_{N=O}=3,90$ и $N=0,65$ [30]. Такое различие в кратностях связей NO , PO и AsO многие авторы объясняют на основе концепции о вакантных d -орбиталях [19, 20, 30, 55, 56]. Хотя в окисях аминов связь NO можно представить как семиполярную $(CH_3)_3N^+-O^-$, тем не менее расчеты электронной структуры соединений X_3NO показали, что имеется некоторое смещение электронов атома кислорода на атом азота $p_\pi(O) \rightarrow p_\pi(N)$ [56]. У соединений фосфора и мышьяка возможно $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействие между свободными $2p$ -орбиталями кислорода и соответственно $3d$ - и $4d$ -орбиталями гетероатомов, что приводит к увеличению кратности фосфорильной и арсенильной связей. Поскольку взаимодействие $2p_\pi-3d_\pi$ энергетически выгоднее, чем $2p_\pi-4d_\pi$, то у соединений фосфора это взаимодействие играет более важную роль и ведет к большему повышению кратности связи $P=O$.

Это положение подтверждается также данными по энергиям диссоциации связей $\Xi=O$. Энергия диссоциации арсенильной связи определена на основании термодимических данных для оксидов As_4O_{10} [57] и Ph_3AsO [58]. Для сравнения в табл. 3 приведены энергии диссоциации связей элемент — кислород. Как видно из этих данных, энергия диссоциации фосфорильной связи значительно выше, чем для других связей $\Xi=O$. (Ср. также энергии диссоциации связей $N \rightarrow O$ и $P=O$ для F_3NO и F_3PO , которые равны 410 и 540 кДж/моль соответственно [69].) Разница между энергиями диссоциации ординарных связей элемент — кислород гораздо меньше. Если, согласно Митчелу [55], принять разницу между энергиями диссоциации ординарных и двойных связей как вклад π -компоненты в образование связи $\Xi=O$, то по данным табл. 3 для фос-

ТАБЛИЦА 3

Энергии диссоциации связей элемент — кислород

Соединение	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Соединение	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Соединение	Связь	Энергия связи, кДж/моль
Ξ_4O_6 [57]	$P-O$	335	Ξ_4O_{10} [57]	$P=O$	653	$Ph_3\Xi O$ [58]	$P=O$	552
»	$As-O$	301	»	$As=O$	389	»	$As=O$	443
»	$Sb-O$	297	»	$Sb=O$	399	»	$Sb=O$	439

ТАБЛИЦА 4

Сравнение дипольных моментов фосфорильной и арсенильной связей: $\Delta\mu = \mu_{As=O} - \mu_{P=O}$

Соединение	$\mu_{P=O}$, Д	$\Delta\mu$, Д
Me_3EO	4,3 [60, 61]	0,9
$R_2(RO)EO$	1,6 [61]	2,2
$(RO)_3EO$	0,2 [61]	2,3

ТАБЛИЦА 5

Химические сдвиги протонсодержащих групп, связанных с гетероатомами [20]

Соединения	$\delta_{Э-Me}$ ($\delta_{Э-CH_3}$), м. д.	$\Delta\delta^*$, м. д.	Соединения	$\delta_{Э-Me}$ ($\delta_{Э-CH_3}$), м. д.	$\Delta\delta^*$, м. д.
Me_3As	0,94	—	Me_3NO	3,32	—1,63
Me_3P	0,98	—0,04	Et_3AsO	1,31 (2,04)	—
Me_3N	2,1	—1,06	Et_3PO	1,16 (1,71)	—
$Me_2(MeO)As$	1,20	—	Et_3NO	1,31 (3,24)	—
$Me_2(MeO)P$	1,23	—0,03	$Me_2(MeO)AsO$	1,77	—
$Me(MeO)_2As$	1,19	—	$Me_2(MeO)PO$	1,40	0,37
$Me(MeO)_2P$	1,16	0,03	$Me(MeO)_2AsO$	2,00	—
Me_3AsO	1,69	—	$Me(MeO)_2PO$	1,36	0,64
Me_3PO	1,56	0,13			

* $\Delta\delta = \delta_{As-Me} - \delta_{Э-Me}$

фора это будет составлять 217—301 кДж/моль (по [55] 159 кДж/моль), а для мышьяка и сурьмы 88—142 кДж/моль. В карбонильной группе вклад π -компоненты гораздо выше и составляет 335—377 кДж/моль, что объясняется несколькими факторами, в том числе меньшей длиной связи CO и более эффективным $p_\pi-p_\pi$ -перекрыванием [55].

Измерения дипольных моментов соединений четырехкоординированного мышьяка и расчет дипольных моментов связи $As=O$ (см. табл. 1) указывают на высокую полярность этой связи. Относительная полярность связи $As=O$ в окисях третичных арсинов выше, чем связи $As=S$ в аналогичных сульфидах, что может быть объяснено двумя факторами: усилением $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия между атомами серы и мышьяка и снижением разделения зарядов в σ -связи вследствие меньшей электроотрицательности атома серы [59].

Сравнение дипольных моментов арсенильной и фосфорильной связей (см. табл. 4 и 1) показывает, что для связи $As=O$ характерны более высокие значения в аналогичных соединениях, и что разница $\Delta\mu$ возрастает с увеличением числа электроотрицательных заместителей, связанных с гетероатомом.

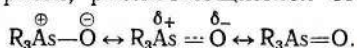
В спектрах ПМР влияние арсенильной связи выражается в смещении сигналов протонов заместителей, связанных с атомом мышьяка, в сторону слабого поля [20, 25, 26, 62]. Аналогичный эффект наблюдается также для заместителей, связанных с фосфорильной группой [63]. Дезэкранирующее влияние арсенильная связь оказывает как на метильные и метиленовые протоны (смещение сигналов на 0,55—0,75 м. д.), так и на фенильные протоны (смещение на $\sim 0,35$ м. д.). Области проявления протонсодержащих групп, связанных с гетероатомом в трехвалентном состоянии, соответствуют электроотрицательности гетероатомов [20] и

для соединений мышьяка и фосфора близки (см. табл. 5). Увеличение координационного числа от трех до четырех вызывает значительное изменение химических сдвигов ($\Delta\delta$, табл. 5) для соединений мышьяка и фосфора, причем как и в случае дипольных моментов ($\Delta\mu$, табл. 4) с увеличением числа электроотрицательных заместителей эта разница возрастает (от 0,13 до 0,64 м. д.). Это возрастание можно объяснить исходя из представлений о возрастающей роли $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия для соединений фосфора с увеличением числа электроотрицательных заместителей при нем. Известно, что с увеличением положительного заряда на атоме (Р или S) его $3d$ -орбитали сжимаются и создаются благоприятные условия для их перекрывания с $2p$ -орбиталями кислорода [64, 65] (увеличение кратности фосфорильной связи ведет к уменьшению дипольного момента и акцепторного влияния связи на протонсодержащие заместители).

Если принять величину $\Delta'\delta = \delta_{\text{оэме}} - \delta_{\text{эме}}$ за характеристику изменения заряда на гетероатоме, то для разных Э заряд меняется в порядке: $N > As > P$ ($\Delta'\delta$ равно соответственно 1,2; 0,75 и 0,58 м. д.).

Для оценки эффективных зарядов атомов в соединениях и донорно-акцепторной способности лигандов чрезвычайно перспективно применение рентгеноэлектронной спектроскопии [66]. Рентгеноспектральные методы применены для исследования рядов $R_2S-R_2SO-R_2SO_2$ и $R_3NO-R_3PO-R_3AsO$ [67, 68]. Рентгеновские эмиссионные спектры атома серы в Me_2SO и Me_2S указывают на частичную заселенность $3d$ -орбитали атома серы в оксиде в результате $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия. Рентгеновские спектры кислорода в R_3EO ($E=N, P, As$) также обнаруживают $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействие в R_3PO . Для R_3NO и R_3AsO имеющих данные недостаточно для полного исключения π -связывания в этих соединениях, однако можно заключить, что если оно и есть, то гораздо слабее, чем в R_3PO [67]. Определение энергии $1s$ -уровня кислорода в соединениях $(C_6H_{17})_3NO$, $(\text{изо-}C_6H_{11})_3PO$ и $(C_6H_{17})_3AsO$ дало значение $E(O1s) = 531,3; 532,2$ и $530,0$ эВ соответственно [68]. В R_3PO энергия $1s$ -уровня кислорода наибольшая, т. е. отрицательный заряд на атоме кислорода в окисях фосфинов наименьший, причем величины $E(O1s)$ в окисях фосфинов и сульфоксидах близки (для R_2SO значение $E(O1s)$ составляет 532,1 эВ) [68].

Подводя итог исследованиям, касающимся арсенильной связи, следует заключить, что природа арсенильной связи может быть выражена несколькими структурами, различающимися степенью ее кратности



На степень кратности влияет характер заместителей, связанных с атомом мышьяка: электронодонорные заместители понижают степень кратности (семиполярная связь), а электроноакцепторные заместители повышают ее.

Вопросы, связанные с характером арсенильной связи, будут рассмотрены также в гл. III при обсуждении основности окисей третичных арсинов в воде [70] и нитрометане [71]. Протонсодержащие растворители, в том числе и вода, за счет образования водородных связей с кислородом арсенильной группы снижают заряд на атоме кислорода. Поэтому в отличие от нитрометана в воде окиси третичных арсинов являются слабыми основаниями, величина pK_a которых не зависит от длины углеводородного радикала при атоме мышьяка [70] (нивелирующее влияние воды).

Таким образом, арсенильная связь является сложной лабильной связью, которая меняется от семиполярной до частично кратной.

III. ОСНОВНОСТЬ И ПРОТОНОАКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ АРСЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

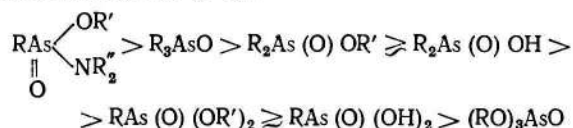
Способность арсенильной группы к участию в комплексообразовании с солями металлов, водородном связывании и кислотно-основных взаимодействиях — важнейшее и характерное свойство арсенильных соединений. Вопрос о возможности отнесения всех этих взаимодействий к донорно-акцепторному типу и роль переноса заряда в этих процессах является дискуссионным [72—75]. Однако принято считать, что комплексы кислородсодержащих экстрагентов $R_n\text{ЭО}$ с солями металлов образуются по механизму электронодонорно-акцепторных взаимодействий (ЭДА) [76]. Отнесение Н-комплексов к комплексам ЭДА также получает все большее признание [73, 74]. Широкое распространение получила точка зрения Бента [77], согласно которой образование водородной связи является первой стадией в реакциях кислотно-основного взаимодействия с переносом протона [74, 75].

Хотя есть мнение [73], что величины pK_a не могут служить надежной мерой электронодонорных и акцепторных свойств молекул, тем не менее для соединений типа $R_n\text{ЭО}$ ($\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Se}$), которые для краткости назовем окса-основаниями, в настоящее время основность является наилучшей характеристикой донорной способности кислорода, так как экстракционная способность этих соединений изменяется симбатно с изменением их основности [67, 75]. Показано [75], что параметры, характеризующие водородную связь, должны более адекватно, чем основность (pK_a), характеризовать распределение электронной плотности в молекуле в основном состоянии.

Константы, характеризующие основность и протоноакцепторную способность при образовании водородных связей, являются термодинамическими данными и не могут давать прямой информации о механизмах реакции, но они имеют большое преимущество по сравнению с кинетическими данными, поскольку могут использоваться непосредственно для сравнения строения соединения [78].

Определению основности арсенильных соединений и других окса-оснований посвящено большое число работ, однако сравнение величин pK_a , полученных различными группами исследователей, затруднено из-за отсутствия общепринятых стандартных методик; особенно это касается титрования в неводных средах. При титровании арсенильных соединений образуются соли четвертичного арсония $R_3\text{AsO} + \text{H}^+ \rightarrow R_3\text{AsOH}^+$ и хотя атом мышьяка в процессе протонирования не затрагивается, кратность связи мышьяк — кислород меняется [79].

Основность производных четырехкоординированного мышьяка зависит от электронных эффектов заместителей при атоме мышьяка, что также является свидетельством лабильности арсенильной связи. Различные производные четырехкоординированного мышьяка дают следующий ряд изменения основности [71]:



В этом ряду высокая основность амидоэфиров арсоновых кислот обусловлена протонированием по атому азота амидогруппы [71, 80] и, следовательно, не свидетельствует о высокой полярности арсенильной связи в этих соединениях.

В настоящее время найдено большое число корреляционных уравнений для зависимости pK_a арсенильных соединений от констант заместителей σ , σ^+ , σ^- [81], σ^* , σ_1^* , σ^{Φ} [49, 71, 82, 83]. Использование σ -анализа для мышьякорганических соединений обобщено в обзоре [79], авторы которого делают вывод о том, что через атом мышьяка передаются преимущественно индуктивные эффекты заместителей.

Переход от арсиноксидов к сульфидам и селенидам сопровождается резким уменьшением основности [82, 84], что, как это было отмечено выше, соответствует снижению полярности связей $As=S$ и $As=Se$ по сравнению с $As=O$.

Чрезвычайно интересно сравнение основности и протоноакцепторной способности при образовании водородных связей в окса-основаниях элементов Va и VIa групп периодической системы, которые имеют в своем составе сходные функциональные группы $\Xi=O$ ($\Xi \rightarrow O$), обуславливающие указанные свойства этих соединений. Рассмотрение окса-оснований элементов Va и VIa групп, в отличие от неокисленных соединений, позволяет при сравнении устранить влияние стерических факторов. Так, анализ большого числа литературных данных по межмолекулярному водородному связыванию с участием соединений элементов Va и VIa групп показывают, что в соединениях $R_2\Xi O$ и $R_3\Xi O$ влияние стерических эффектов заместителей практически отсутствует, в то время как в соединениях $R_2\Xi$ и $R_3\Xi$ оно велико [85].

До сих пор в литературе обсуждался главным образом вопрос об участии в образовании водородных связей и кислотно-основных взаимодействиях соединений типа $R_2\Xi$ и $R_3\Xi$, где Ξ — элементы Va и VIa групп [72, 78, 86, 90]. При этом на большом числе примеров выявлено, что электронодонорная способность соединений $R_2\Xi$ и $R_3\Xi$, где R — алкильный заместитель, уменьшается при переходе к тяжелым элементам: $N > P > As > Sb$ и $O > S > Se > Te$, причем наибольшие различия наблюдаются при переходе от элементов второго к элементам третьего периода — от азота к фосфору и от кислорода к сере. Внутри любого периода, напротив, с увеличением номера группы электронодонорная способность падает $N > O > F$; $P > S > Cl$; $As > Se > Br$; $Sb > Te > I$. При переходе к ароматическим производным ($R=Ar$) появляются комплексы с участием π -системы бензольного кольца в качестве протоноакцепторов; в этом случае может произойти обращение рядов изменения электронодонорной способности [86]. Таким образом, электронодонорная способность внутри одного периода уменьшается с ростом электроотрицательности гетероатомов, а внутри одной группы, напротив, увеличивается с возрастанием электроотрицательности гетероатома; это вызывает затруднение при анализе факторов, определяющих электронодонорную способность соединений.

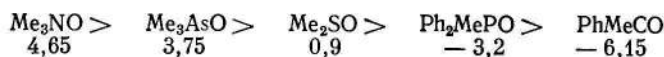
Направление изменения электронодонорной способности внутри одного периода объясняется просто и логично — увеличение электроотрицательности гетероатома ведет к тому, что труднее отрываются валентные электроны; это согласуется с увеличением потенциала ионизации (I) и уменьшением электронодонорной способности элементов [78].

Согласно современным представлениям, характер изменения электронодонорной способности соединений определяется двумя факторами: переносом заряда с орбитали np атома Ξ на σ -разрыхляющую орбиталь связи $A-H$ донора протонов и перекрыванием орбиталей $1s$ атома H с n -орбиталями донора электронов [72, 86]. Рост I затрудняет перенос заряда, что и ведет к снижению электронодонорной способности [72]. Поскольку способность к перекрыванию орбиталей уменьшается с увеличением диффузности орбиталей n -электронов донора, т. е. с ростом

главного квантового числа K , то в одном периоде влияние перекрывания можно считать постоянным [86]. Внутри одной группы с увеличением номера элемента снижается I и увеличивается K , т. е. оба фактора (перенос заряда и перекрывание орбиталей) оказывают влияние на электронодонорную способность элементов и возможна частичная или полная компенсация этих эффектов [86].

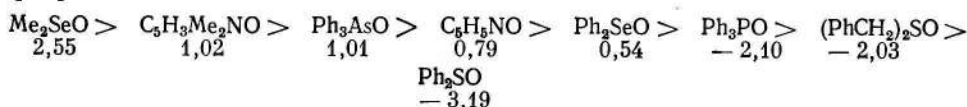
Ниже приведены данные по основности окса-оснований элементов Va и VIa групп вида $R_n\text{ЭО}$.

1) Кислота — H_2SO_4 , параметр сравнения — pK_a , растворитель — вода [87]:



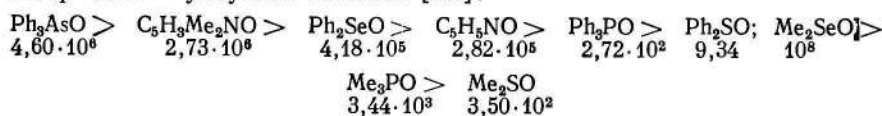
Основность убывает в ряду $\text{N} > \text{As} > \text{P}$.

2) Кислота — HClO_4 , параметр сравнения — pK_a , растворитель — вода [88]:



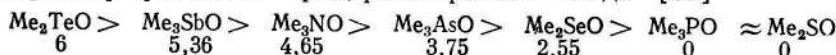
или $\text{Ph}_3\text{AsO} > \text{C}_5\text{H}_5\text{NO} > \text{Ph}_2\text{SeO} > \text{Ph}_3\text{PO} > \text{Ph}_2\text{SO}$. Основность убывает в рядах $\text{As} > \text{N} > \text{P}$; $\text{Se} > \text{S}$; $\text{As} > \text{Se}$; $\text{P} > \text{S}$.

3) Кислота — HClO_4 , параметр сравнения — константа ионизации (K_i), растворитель — уксусная кислота [88]:



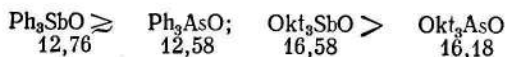
Основность убывает в рядах $\text{As} > \text{N} > \text{P}$; $\text{Se} > \text{S}$; $\text{As} > \text{Se}$; $\text{P} > \text{S}$.

4) Параметр сравнения — pK_a , растворитель — вода² [89]



Основность убывает в рядах $\text{Sb} > \text{N} > \text{As} > \text{P}$; $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$; $\text{Te} > \text{Sb}$; $\text{As} > \text{Se}$.

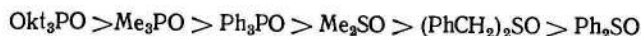
5) Кислота — HClO_4 , параметр сравнения — pK_a , растворитель — нитрометан [84]:



Основность убывает в ряду $\text{Sb} > \text{As}$.

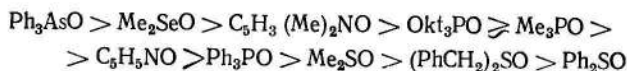
Данные по протонноакцепторной способности при образовании водородных связей окса-основаниями элементов Va и VIa групп вида $R_n\text{ЭО}$ приведены ниже.

1) Донор протона — HCNS , параметр сравнения — Δv , растворитель — CCl_4 [88]:



Протонноакцепторная способность убывает в ряду $\text{P} > \text{S}$.

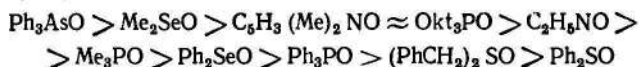
2) Донор протона — PhOD , параметр сравнения — Δv , растворитель — CCl_4 [88]:



² Титрование солей, например $R_n\text{ЭО} \cdot \text{HNO}_3$, щелочью [89].

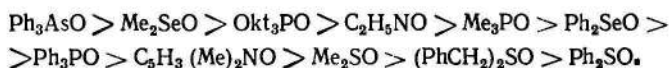
Протоноакцепторная способность убывает в рядах $As > N > P$; $Se > S$; $P > S$.

3) Донор протона — метанол, параметр сравнения — Δv , растворитель — CCl_4 [88]



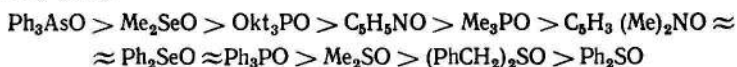
Протоноакцепторная способность убывает в рядах $As > N > P$; $Se > S$; $As > Se$; $P > S$.

4) Донор протона — индол, параметр сравнения — Δv , растворитель — CCl_4 [88]:



Протоноакцепторная способность убывает в рядах $As > N > P$; $Se > S$; $As > Se$; $P > S$.

5) Донор протона — $PhN(Me)H$, параметр сравнения — Δv , растворитель — CCl_4 [88]:



Протоноакцепторная способность убывает в рядах $As > N > P$; $Se > S$; $As > Se$; $P > S$.

6) Донор протона — $HOOC Ph-X$ ($X=3-NO_2$; $4-NO_2$; $3-Cl$), параметр сравнения — Δv , кристаллические аддукты [91]:



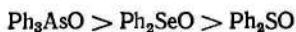
Протоноакцепторная способность убывает в ряду $As \approx N > P$.

7) Донор протона — фенол, параметры сравнения — Δv , ΔH , K_d^{298} , растворитель — CCl_4 [92, 93]:



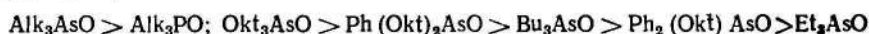
Протоноакцепторная способность убывает в ряду $As > P$.

8) Доноры — Ph_3COH , Ph_3COD , параметр сравнения — Δv , кристаллические аддукты [94]:



Протоноакцепторная способность убывает в рядах $Se > S$; $As > Se$.

9) Донор протона — вода, параметр сравнения — K_{298} , растворитель — CCl_4 [95, 96]:



Протоноакцепторная способность убывает в ряду $As > P$.

10) Донор протона — вода, параметры сравнения — Δv , E_H , K , растворитель — CCl_4 [67]:



Протоноакцепторная способность убывает в рядах $N \approx As > P$; $P > S$.

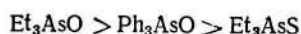
11) Донор протона — CF_3COOH , параметр сравнения — ΔH , растворитель — CCl_4 [97]:



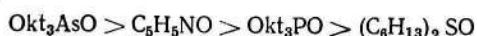
Протоноакцепторная способность убывает в ряду $N > As > P > S$.

12) Донор протона — CF_3COOH , параметр сравнения — ΔH , растворитель —

тель — бензол [98]:



13) Донор протона — CCl_3COOH , параметр сравнения — ΔH , растворитель — CCl_4 [97]:



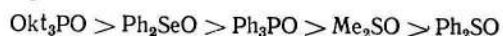
Протоноакцепторная способность убывает в ряду $\text{As} > \text{P} > \text{S}$.

14) Донор протона — $4\text{-F C}_6\text{H}_4\text{OH}$, параметр сравнения — ΔH , растворитель — CCl_4 [99, 100]:



Протоноакцепторная способность убывает в ряду $\text{N} > \text{P} > \text{S}$.

15) Донор протона — CH_2ClCOOH , параметр сравнения — ΔH , растворитель — CCl_4 [101]:



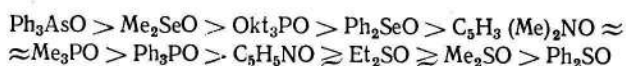
Протоноакцепторная способность убывает в рядах $\text{P} > \text{S}$; $\text{Se} > \text{S}$.

16) Донор протона — CHCl_2COOH , параметр сравнения — ΔH , растворитель — CCl_4 [101]:



Протоноакцепторная способность убывает в рядах $\text{P} > \text{S}$; $\text{Se} > \text{S}$.

17) Донор протона — $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, параметр сравнения — Δv , растворитель — CCl_4 [88]:



Протоноакцепторная способность убывает в рядах $\text{As} > \text{P} > \text{N}$; $\text{Se} > \text{S}$; $\text{As} > \text{Se}$; $\text{P} > \text{S}$.

Видно, что порядок изменения основности ($\text{p}K_a$) и параметров, характеризующих водородную связь (Δv , ΔH , K , E_H), в подавляющем большинстве случаев совпадает. Указывалось [88], что простое соотношение между величинами $\text{p}K_a$ и характеризующими водородную связь параметрами соблюдается для сильных доноров протона. В случае слабых доноров протонов (например, фенилацетилен) изменение величин $\text{p}K_a$ и параметров, характеризующих водородную связь, не всегда происходит параллельно. Поскольку основная масса имеющихся экспериментальных данных по участию окса-оснований $\text{R}_n\text{ЭО}$ в водородном связывании относится к сильным донорам протонов, т. е., согласно принятой классификации [102], это средние и сильные водородные связи, то мы наблюдаем соответствие между степенью протонирования (т. е. $\text{p}K_a$) и водородным связыванием, (т. е. Δv , ΔH , K , E_H).

Известно, что в образовании Н-комплексов с сильными и средними водородными связями значительную роль приобретает вклад переноса заряда от молекулы донора к молекуле акцептора [73, 104], на основании чего эти Н-комплексы включены в общую систему классификации комплексов с переносом заряда, т. е. их можно рассматривать как комплексы ЭДА.

Наблюдаемое соответствие между параметрами, характеризующими основность ($\text{p}K_a$) и водородную связь (Δv , ΔH , E_H , K) показывает, что эти величины надежно характеризуют электронодонорную способность окса-оснований. Возможность корреляции параметров Н-комплексов и значений $\text{p}K_a$ была поставлена под сомнение [73]. Было указано, что подобное соответствие может относиться только к узкому кругу аналогичных комплексов, когда взаимодействие кислота — основание проис-

ходит до образования сольватированных ионов. Очевидно, окса-основания, которые являются слабыми акцепторами в ионизации (протонируются в средах с высокой кислотностью [103]), и сильными акцепторами в водородном связывании [88] являются как раз таким типом соединений, протонирование которых идет до образования сольватированных ионов.

Из приведенных данных следует, что электронодонорная способность алифатических производных $\text{Alk}_n\text{ЭО}$ всегда выше, чем у ароматических производных $\text{Ar}_n\text{ЭО}$ и замена алкильных групп на алкоксильные также ведет к снижению электронодонорной способности окса-оснований. Поэтому для выявления влияния Э на электронодонорную способность правомерно сравнение окса-оснований с заместителями, имеющими одинаковую природу.

Анализируя приведенные данные можно сделать следующие выводы. Первый вывод совпадает с выводом, сделанным при анализе свойств бескислородных оснований $\text{R}_n\text{Э}$ элементов Va—VIIIa групп [72, 78, 86]: внутри какого-либо периода с увеличением номера группы электронодонорная способность окса-оснований $\text{R}_n\text{ЭО}$ уменьшается независимо от рассматриваемого периода. Во всех случаях основность и протоноакцепторная способность оксидов фосфинов выше, чем сульфоксидов, а оксидов арсинов выше, чем селеноксидов. Единственное исключение — по данным [89] — Me_2TeO несколько основнее, чем Me_2SbO , однако оно требует экспериментальной проверки, так как сам автор [89] считает, что величина pK_a для Me_2TeO определена приближенно.

Что касается изменения электронодонорной способности $\text{R}_n\text{ЭО}$ внутри одной группы, то здесь происходит немонокотное изменение электронодонорной способности окса-оснований — окса-основания второго и четвертого периодов являются более сильными донорами электронов, чем окса-основания третьего периода (всегда $\text{R}_3\text{NO} > \text{R}_3\text{PO}$; $\text{R}_3\text{AsO} > \text{R}_3\text{PO}$; $\text{R}_2\text{SeO} > \text{R}_2\text{SO}$); окса-основания пятого периода более сильные доноры электронов, чем окса-основания четвертого периода ($\text{R}_3\text{SbO} \gg \text{R}_3\text{AsO}$; $\text{R}_2\text{TeO} > \text{R}_2\text{SeO}$).

Таким образом, внутри Va и VIa групп можно составить следующие ряды изменения электронодонорной способности окса-оснований: $\text{Sb} > \text{As} > \text{P} < \text{N}$ или $\text{Sb} > \text{As} \approx \text{N} > \text{P}$ и $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$. Отметим, что электронодонорные способности оксидов арсинов и аминов близки, поэтому, по приведенным выше данным, они часто меняются местами (этот факт является также доводом в пользу семиполярного характера арсенильной связи в оксидах арсинов). Следовательно, для окса-оснований $\text{R}_n\text{ЭО}$ наблюдается частичное обращение рядов изменения электронодонорной способности, найденных для неокисленных оснований $\text{R}_n\text{Э}$: $\text{N} > \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ и $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ [72, 78].

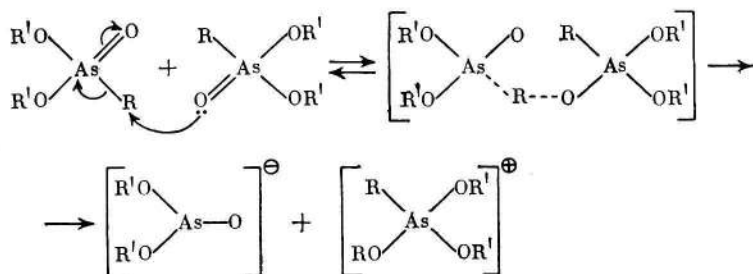
Выявленные закономерности изменения электронодонорной способности окса-оснований вида $\text{R}_n\text{ЭО}$, где Э — элементы Va и VIa групп, в целом согласуются с известным характером изменения электроотрицательности и I этих элементов: с увеличением номера группы и с уменьшением порядкового номера элемента внутри группы (т. е. слева направо и снизу вверх периодической по системе) электроотрицательности и I увеличиваются, что, естественно, должно приводить к снижению электронодонорной способности. Исключение в данном случае составляет атом азота.

Как указывалось выше, в образовании водородных связей кроме переноса заряда с *пр*-орбитали донора на антисвязывающую орбиталь А—Н акцептора, значительную роль играет также перекрывание *ls*-орбиталей атома Н с *n*-орбиталями донора. В случае окса-оснований $\text{R}_n\text{ЭО}$

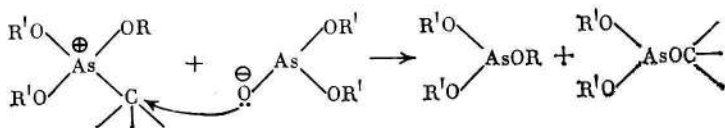
при участии их в образовании водородных связей перекрывание $1s$ -орбитали H всегда происходит с n -орбиталями кислорода, т. е. второй фактор можно считать постоянным. Влияние Э на электронодонорные свойства окса-оснований, которое передается через атом кислорода, сводится, очевидно, к влиянию на перенос заряда от атома кислорода (донор) к молекуле акцептора.

IV. НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ АРСЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

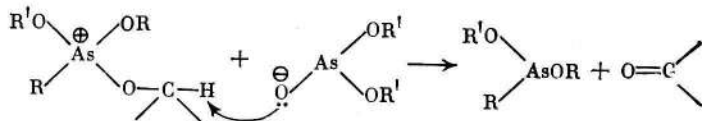
В настоящее время известно большое число реакций, в которых проявляются нуклеофильные свойства арсенильных соединений по отношению не только к протону, но и к атому углерода. Примером таких реакций являются термические превращения эфиров арсоновых и арсиновых кислот, окисей арсинов. Механизмы этих достаточно сложных реакций подробно проанализированы [19]. Пиролиз арсенильных соединений начинается, по-видимому, с нуклеофильной атаки кислорода арсенильной группы на α -атом углерода при мышьяке:



Дальнейшая атака аниона по α -углеродному атому катиона приводит к продуктам изомеризации:

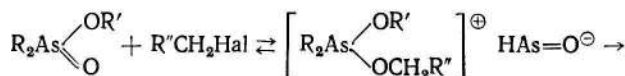


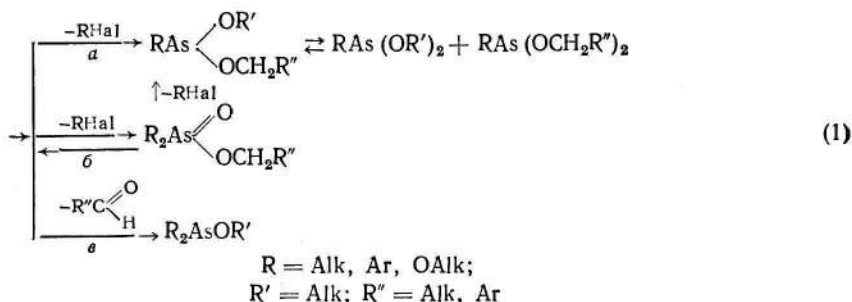
а реакция по водороду у α -углеродного атома катиона ведет к образованию продуктов восстановления и альдегидов:



Для эфиров арсоновых кислот преобладает изомеризация, а для окисей арсинов — восстановление [19].

Наряду с термическими превращениями исследовано взаимодействие арсенильных соединений с электрофильными реагентами. Взаимодействие эфиров арсоновых и арсиновых кислот с алкилгалогенидами происходит по крайней мере по трем направлениям [105—109]:

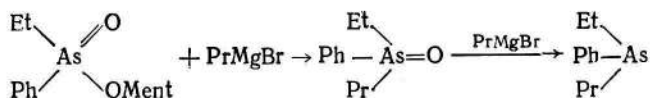




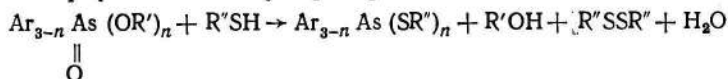
Нуклеофильная атака кислорода арсенильной группы на α -углеродный атом алкилгалогенида приводит к образованию алкоксиарсониевой соли, дальнейшие превращения которой определяются природой реагирующих компонентов и условиями проведения реакции. При наличии алифатического атома углерода, связанного с мышьяком (эфиры алкиларсоновых и диалкиларсиновых кислот) атака нуклеофила направлена на α -углеродный атом катиона алкоксиарсония; в результате происходит ретроарбузовская перегруппировка исходных эфиров (путь *a*) с образованием нового алкилгалогенида. Образующиеся при этом эфиры алкиларсоновых и мышьяковистых кислот обычно симметризируются. Если выделяющийся в этой реакции алкилгалогенид ($RHal$) активнее исходного ($R''CH_2Hal$), то в дальнейшем в реакцию будет вступать преимущественно $RHal$ и среди продуктов реакции будут преобладать продукты изомеризации.

Для ароматических производных (эфиры ариларсоновых и диариларсиновых кислот) характерно направление *b*, т. е. атака нуклеофила на α -углеродный атом алкоксигруппы катиона алкоксиарсония, в результате чего происходит регенерация арсенильной группы. Для этих же соединений в более жестких условиях (повышение температуры реакции до 180—195°С) реализуется направление, т. е. происходит отрыв нуклеофилом протона от α -углеродного атома алкоксигруппы (α -элиминирование), в результате чего образуется альдегид и продукт восстановления исходного эфира.

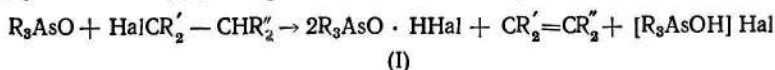
Ментилловые эфиры алкилариларсиновых кислот реагируют с алкилмагнилгалогенидами с обращением конфигурации, причем при мольном соотношении реагентов 1:1 образуется окись третичного арсина, а при соотношении 1:2 идет восстановление до соответствующего арсина [110]:



Восстановление эфиров кислот пятивалентного мышьяка наблюдается также при их реакции с меркаптанами; при этом происходит обмен алкоксигруппы эфира на тиольную [111]:



Взаимодействие окисей арсинов с алкилгалогенидами ведет обычно к дегидрогалогенированию алкилгалогенида окисью; при этом выделяются аддукты 2:1 (I), олефины и соли оксиарсония [70, 112—115]:

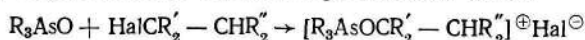


Аддукт (I) имеет структуру с симметричной водородной связью между атомами кислорода и ионной или ковалентной связью между водородом и галогеном $[R_3AsO \dots H \dots OAsR_3]^+ Hal^-$ [116]. Аналогичные продукты выделены также при взаимодействии окиси трифениларсина с моногалогензамещенными эфирами уксусной кислоты, хлорацетоном и хлорацетонитрилом [117].

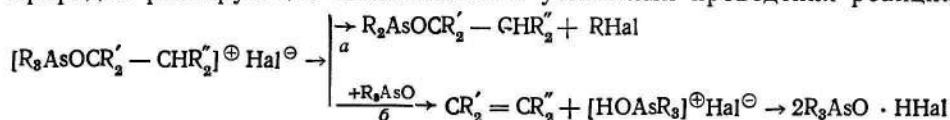
Если атом мышьяка связан хотя бы с одним алифатическим атомом углерода, то наряду с указанными выше превращениями так же, как и в случае эфиров арсоновых и арсиновых кислот, происходит ретроарбузовская перегруппировка окисей арсинов (выход от 7 до 75%) [118—122]:



Механизм реакции окисей арсинов с алкилгалогенидами исследовался во многих работах [19, 70, 123—127], и, хотя в трактовке отдельных стадий реакции различными авторами имеются некоторые расхождения, не вызывает сомнений первая стадия реакции — нуклеофильная атака кислорода арсенильной группы на α -углеродный атом алкилгалогенида, приводящая к образованию алкоксиарсониевой соли:

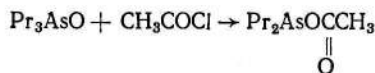


Дальнейшие превращения алкоксиарсониевой соли определяются также природой реагирующих компонентов и условиями проведения реакции:

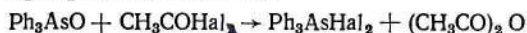


Ретроарбузовская перегруппировка (a) происходит при атаке нуклеофилом алифатического α -атома углерода алкоксиарсониевой соли, так же как в случае эфиров арсоновых и арсиновых кислот. Направление (б) — отрыв протона от β -углеродного атома алкоксигруппы катиона арсония другой молекулой окиси арсина — реализуется только для окисей арсинов. Очевидно, вследствие более высокой основности окисей арсинов по сравнению с другими соединениями четырехкоординированного мышьяка, они способны к конкуренции с другим нуклеофилом, находящимся в сфере реакции — галоген-анионом. Большие размеры нуклеофила (окиси арсина), по-видимому, не позволяют осуществиться α -элиминированию, сопровождающемуся возникновением альдегидов (как в случае эфиров арсоновых и арсиновых кислот), вследствие чего происходит β -элиминирование, приводящее к образованию олефина.

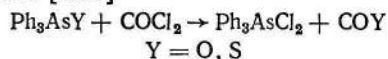
При взаимодействии окиси триалкиларсина с галогенангидридами кислот происходит перегруппировка, аналогичная ретроарбузовской (выход 95%) [120]:



Однако окись трифениларсина с бромистым и хлористым ацетилом образует дигалогенарсораны [128, 129]:

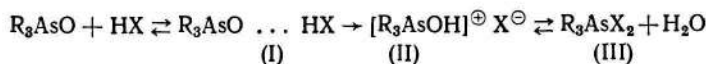


Подобное замещение происходит также при взаимодействии окиси трифениларсина с фосгеном [130]



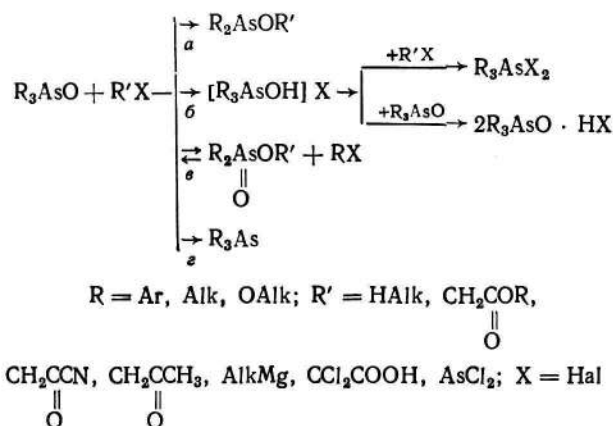
и с треххлористым мышьяком [131].

Окиси арсинов в зависимости от их строения реагируют с галогеноводородными кислотами различным образом [132—135]:



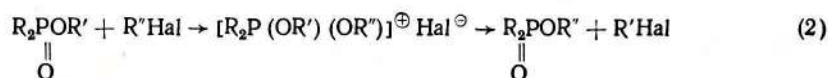
Реакция окисей третичных арсинов, обладающих сравнительно невысокой основностью, например производных дигидрофенарсазина, останавливается на первой стадии — образования аддуктов с водородными связями (частичный перенос протона [134]). Полный перенос протона на кислород арсенильной группы ведет к возникновению солеобразного продукта (II) [113, 133, 135, 136], который в избытке галогеноводородных кислот может дегидратироваться с образованием дигалогенарсорана (III) [132, 133].

Суммируя всю сложную гамму превращений, происходящих при взаимодействии кислородсодержащих соединений четырехкоординированного мышьяка с электрофильными реагентами, можно выделить четыре основных направления: ретроарбузовская перегруппировка (а), характерная для арсенильных соединений, имеющих хотя бы одну связь $\text{C}_{\text{алиф}}-\text{As}$; протонирование кислорода арсенильной группы с образованием соли оксиарсония (б), которая может претерпевать дальнейшие превращения; реакция обмена (в), которая может приводить не только к возникновению новых арсенильных соединений, но и к регенерации исходных продуктов; восстановление исходных арсенильных соединений (г), которое обычно происходит в условиях повышенных температур:



Во всех этих превращениях первичным актом является нуклеофильная атака кислорода арсенильной группы на электрофил, приводящая к возникновению алкоксиарсониевых солей.

Таким образом, в реакциях соединений четырехкоординированного мышьяка с электрофильными реагентами ониевые соли играют основную роль. Аналогичные ониевые соли образуются также в реакциях других окса-оснований R_nEO с электрофильными реагентами. В реакциях фосфорильных соединений с алкилгалогенидами образуются квазифосфониевые соли [137]:



в реакциях окисей аминов — алкоксиаммониевые [138]:



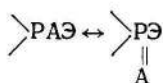
и окисей сульфидов — алкоксисульфониевые соли $[R_2SOR']^{\oplus} Hal^{\ominus}$ [65].

Алкоксиарсониевые соли обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью, поэтому попытки получить эти соли путем алкилирования окисей арсинов даже при замене галоген-аниона на менее реакционноспособные перхлорат- и тетрафторборат-анионы при температуре -75°C не привели к желаемому результату [139]. Вместо солей алкоксиарсония всегда выделялся аддукт окиси арсина с соответствующими кислотами $2R_3AsO \cdot HX$.

Соли алкоксиарсония получены взаимодействием *трет*-арсинов с *трет*-бутилгипогалогенидами при температурах $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$ [140, 141] и реакцией метилового эфира диметиларсинистой кислоты с иодистым метилом [142]. При термическом разложении алкоксиарсониевых солей выделен целый набор продуктов [140], которые обычно наблюдаются при пиролизе окисей арсинов [19]. Кроме того, были выделены *трет*-бутилгалогенид и окись арсина, выделение которых является косвенным свидетельством возможности реакции обмена при взаимодействии окисей арсинов с алкилгалогенидами с регенерацией арсенильной группы (соответствует на схеме 1 направлению б). Это свидетельствует об общности процессов, протекающих при взаимодействии соединений четырехкоординированного мышьяка (окисей арсинов и эфиров арсоновых и арсиновых кислот) с алкилгалогенидами.

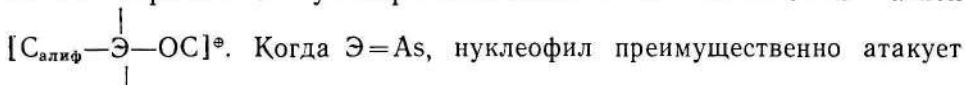
Иодистый триметилметоксиарсоний мгновенно реагирует с окисью арсина с образованием обычного аддукта $2Me_3AsO \cdot HI$ [142], что подтверждает выдвинутое в [124—126] предположение о том, что лимитирующей скоростью стадий реакции окисей арсинов алкилгалогенидами является возникновение солей алкоксиарсония. Сообщение [143] о синтезе соли алкоксиарсония из окиси трипропиларсина и бромистого этила при кипячении компонентов в бензоле является, очевидно, ошибочным.

Перегруппировка типа ретроарбузовской, имеющая широкое распространение в случае арсенильных соединений, не характерна для фосфорильных соединений, для которых равновесие связи



сдвинуто в сторону тетракоординационной формы при $\text{Э}=\text{H}, \text{C}$; $\text{А}=\text{O}, \text{S}$, и только при $\text{Э}=\text{P}$ возможно существование обеих таутомерных форм [144].

Возможность протекания ретроарбузовской перегруппировки определяется направлением нуклеофильной атаки на алкоксиониевый катион



α -углеродный атом при мышьяке, при $\text{Э}=\text{P}$ атака нуклеофила направлена на α -углеродный атом алкоксигруппы. Этому факту можно дать следующее объяснение. Во-первых, прочность связи $\text{C}_{\text{алиф}}-\text{As}$ гораздо меньше, чем в аналогичных соединениях прочность связи $\text{C}_{\text{алиф}}-\text{P}$ (на 40,2 кДж/моль и более) [69, 145]. Во-вторых, стабилизация катиона арсония должна происходить преимущественно по индуктивному

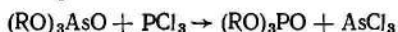
механизму: $C \rightarrow C \rightarrow As^{\oplus} \leftarrow O \leftarrow C$. При этом $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие атомов

кислорода и мышьяка мало или отсутствует, в то время как в стабилизации катиона алкоксифосфония $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжение должно играть существенную роль и, следовательно, приводить к большей положительной поляризации α -углеродного атома алкоксигруппы, что в свою очередь облегчает атаку нуклеофила по этому атому.

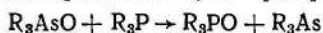
В отличие от описанных выше реакций соединений четырехкоординированного мышьяка с электрофильными реагентами, взаимодействие триалкиларсенатов, обладающих наименьшей основностью среди арсенильных соединений [71], с такими электрофилами, как тригалогениды мышьяка и треххлористый фосфор, проходит с сохранением арсенильной группы, при этом образуются тетраалкилметаарсенаты [146, 147]:



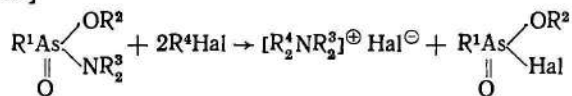
Взаимодействие триалкиларсенатов с треххлористым фосфором осложняется еще и окислительно-восстановительной реакцией, в которой триалкиларсенат выступает в качестве окислителя:



Подобная окислительно-восстановительная реакция наблюдается также при взаимодействии окисей арсинов и *трет*-фосфинов [148]:

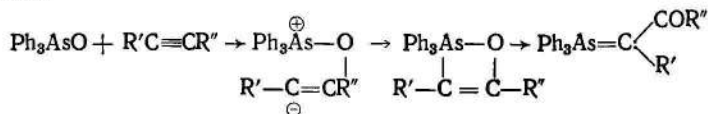


В реакциях амидоэфиров арсоновых кислот с электрофильными реагентами (алкилгалогенидами и галогенэфирами) можно было бы ожидать конкуренции двух нуклеофильных центров молекулы амидоэфира — атома кислорода арсенильной группы и атома азота амидогруппы. Однако исследование продуктов этих реакций показало, что нуклеофильным центром в амидоэфирах арсоновых кислот является атом азота [149]



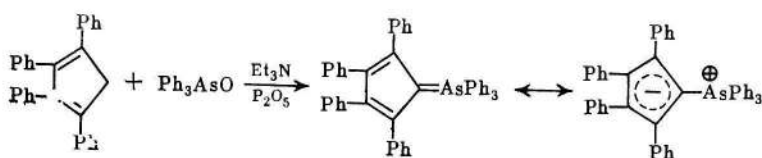
что согласуется также с выводом о протонировании по атому азота этих производных [71, 80].

Нуклеофильная реакционная способность арсенильных соединений по отношению к ненасыщенному атому углерода проявляется, например, в реакциях окиси трифениларсина с такими высокоэлектрофильными реагентами, как активированные ацетилены (дицианоацетилен и др.) [148]. Предполагается, что реакция протекает через образование цвиттер-иона:

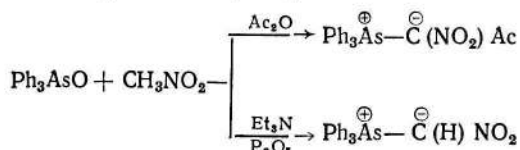


а образующийся в результате реакции илид резонансно стабилизирован. Окись трифенилфосфина в подобной реакции менее реакционноспособна, так как реагирует только с дицианоацетиленом и при более высокой температуре, чем окись трифениларсина [148].

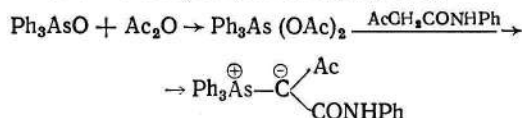
Конденсация окиси трифениларсина с замещенными циклопентадиенами, которая протекает в среде уксусного ангидрида [150, 151] или триэтиламина в присутствии пятиокиси фосфора [152, 153], также приводит к илидам:



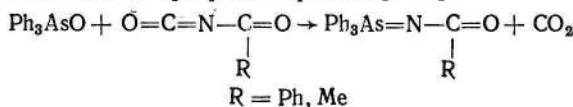
Реакции окисей *трет*-арсинов с соединениями, содержащими активированные метиленовые группы, а также с нитрометаном осуществляются в аналогичных условиях [154]:



Роль уксусного ангидрида в этих реакциях сводится к образованию промежуточного диацетоксиарсорана [153—155], который далее может реагировать с соединениями, содержащими активированные метиленовые группы, давая соответствующие илиды [155]:

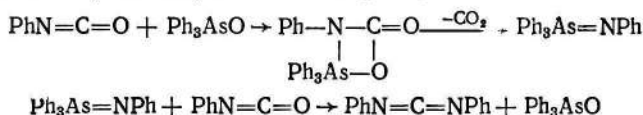


К образованию арсинимидов приводят также реакции стабилизированных изоцианатов с окисью трифениларсина [156]:



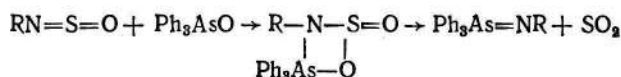
Образующиеся при этом бензоил- и ацетиларсинимиды также резонансно стабилизированы.

Взаимодействие окиси трифениларсина с фенилизотиоцианатом ведет к образованию дифенилкарбодиимида [157]:

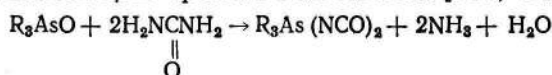


Однако в мягких условиях реакция останавливается на первой стадии — образовании арсинимида [158].

Аналогично реагируют с окисью трифениларсина *N*-сульфиниламиды [58, 159]:

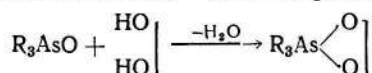


Замещение арсенильного кислорода на изоцианатную группу проходит в реакциях окисей *трет*-арсинов с мочевиной [160, 161]:



При взаимодействии окисей арсинов с диолами в среде бензола при азеотропной отгонке образующейся воды получены циклические эфиры

пентакоординированного мышьяка — диоксаарсоланы [162]:



Окиси фосфинов в аналогичных условиях не образуют соответствующих диоксафосфоланов. Окиси стибинов при взаимодействии с диолами так же образуют диоксастиболаны [163].

Для карбонилсодержащих соединений нуклеофильное присоединение по карбонильной группе носит общий характер; в частности, кетоны взаимодействуют с α -гликолями, количественно образуя соответствующие циклические кетали [164]. На основе аналогии с карбонильными соединениями, для которых механизм реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе детально исследован [165, 166], предполагается, что механизм реакции окисей арсинов с диолами основан на переносе протона от диола на кислород арсенильной группы с образованием новой связи мышьяк—кислород и последующей дегидратацией образующегося промежуточного продукта [162].

В. К ВОПРОСУ ОБ АНАЛОГИИ В Va ГРУППЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

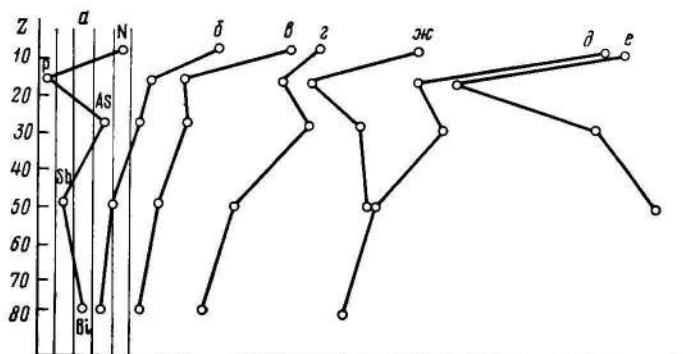
Рассмотрение некоторых физико-химических и химических свойств арсенильных соединений и сравнение их со свойствами окса-оснований $\text{R}_3\text{ЭО}$, где Э — элемент Va группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, позволяет высказать некоторые соображения, касающиеся проблемы аналогии в Va группе. Эта проблема тесно связана с более общей проблемой аналогии элементов внутри любой из групп. Рассмотрение свойств элементоорганических соединений, исходя из свойств элементов, а следовательно, из их положения в периодической системе, чрезвычайно важно, поскольку дает тот ориентир, который позволяет разобраться в огромном разнообразии элементоорганических соединений и их свойств. Как отмечалось в ряде работ [167—170], широко употребляющаяся в настоящее время упрощенная форма записи периодической системы, в которой элементы основных подгрупп расположены в вертикальных столбцах, привела к известной фетишизации свойств этих элементов и к распространенному заблуждению о постепенном плавном нарастании изменений в свойствах элементов и их соединений.

Не ставя перед собой задачу рассмотрения исторических аспектов развития различных форм записи периодической системы, ограничимся упоминанием работ, в которых непосредственно затрагиваются проблемы аналогии в Va группе. Очевидно, следует упомянуть, что в той форме периодической системы, которая была предложена Д. И. Менделеевым, элементы второго периода смещены относительно более тяжелых элементов, чем подчеркнута их особая роль. В пирамидальной форме периодической системы, предложенной Некрасовым [171], выделены элементы второго и третьего периодов. С точки зрения развитых им представлений о полных и неполных электронных аналогах N и P, а также As, Sb и Bi являются полными электронными аналогами, а P и As — неполными. Такая модификация периодической системы учитывает электронную структуру не только нейтральных атомов, но и всех характерных валентных состояний элементов.

Последующие работы, в которых развиваются проблемы аналогии элементов периодической системы и предлагаются ее новые формы, отражающие более тонкие различия между элементами-аналогами, основываются на учете особенностей строения и энергетических характе-

ристик не только внешних электронных оболочек атомов, но и двух предвнешних электронных оболочек [167—170]. На основе анализа энергетических характеристик атомов (потенциалов ионизации, сродства к электрону, орбитальных радиусов и др.) Годовиков [169, 170] предложил более совершенную форму периодической системы. Для Va группы предлагается два варианта разбивки элементов на малые подгруппы. Первый вариант: Va1(N), Va2(P, As, Sb), Va3(Bi); он хорошо согласуется с анализом свойств кислородных солей элементов; второй — Va1(N), Va2(P), Va3(As, Sb) Va4(Bi) — согласуется со свойствами сульфидов.

Подобный подход к построению периодической системы, со смещением использовал Григорович [167, 168], предложивший матричную форму периодической системы, которая предусматривает разбивку основных подгрупп II—VII групп на пять позиций (рисунок, а). Эта разбивка основана на изменении строения внутренних электронных оболочек и изменении связи внешних электронов с ядром. Хотя матричная форма периодической системы не нашла должного распространения среди химиков, тем не менее эта форма наиболее четко отражает немонотонный, чаще всего зигзагообразный характер изменения физических свойств элементов подгруппы. Этот факт подчеркивается также в работах Годовикова [169, 170]. На рисунке представлены графики изменений некоторых свойств элементов Va группы и их соединений,

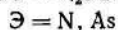
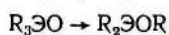


Зависимость некоторых параметров элементов Va группы и их соединений от порядкового номера (Z) элемента в периодической системе: а) расположение элементов-аналогов Va группы в матричной форме периодической системы [167]; б) первые потенциалы ионизации элементов [169]; в) Δr , Å — изменение разности между орбитальным радиусом атомов и радиусом их заполненной предвнешней электронной оболочки в элементах-аналогах [169]; г) сродство к электрону [69]; д) электроотрицательность [172]; е) pK_a для R_3EO [89]; ж) энергия связи $E=O$ в R_3EO [58, 69]

иллюстрирующие данное положение. Немонотонный характер изменения внутри подгруппы таких фундаментальных свойств элементов, как электроотрицательность, потенциалы ионизации, сродство к электрону, орбитальные радиусы и т. д., ведет к немонотонному, чаще всего зигзагообразному, изменению физико-химических свойств элементоорганических соединений (таких как энергия связи $E=O$, pK_a). Подобный характер изменения физических и физико-химических параметров элементоорганических соединений должен, очевидно, сказаться и на изменении химических свойств этих соединений.

На основе анализа расположения элементов-аналогов в подгруппе, предлагаемой матричной формой периодической системы, становится

понятным сходство многих физико-химических и химических свойств соединений азота и мышьяка, которое при использовании обычной периодической системы могло рассматриваться скорее как аномалия. Выше упоминалось о сходстве физико-химических характеристик групп AsO и NO , а также электронодонорной способности окса-оснований R_3NO и R_3AsO . Подобное сходство обнаруживается также при сравнении химического поведения окса-оснований азота и мышьяка, например, в их способности к таутомерному превращению.



В триаде N, P, As в матричной форме периодической системы атом P сдвинут в крайнее левое положение (рисунок а) что вызвано сильным экранирующим эффектом электронов s^2p^6 , большим, чем $s^2p^6d^{10}$ -электронов у мышьяка и s^2 -электронов у азота. Это, очевидно, и обуславливает специфичность свойств многих соединений фосфора. Атом мышьяка в матричной форме системы занимает промежуточное положение с некоторым сдвигом в сторону азота (рисунок а). Это промежуточное положение мышьяка находит отражение в реакциях соединений R_3EO с алкилгалогенидами. Сравнение арсенильных соединений в этих реакциях (схема (1)) с фосфорильными (схема (2)) и окисями аминов (схема (3)) показывает, что арсенильные соединения претерпевают превращения, характерные и для окисей аминов — окислительно-восстановительная реакция (схема (1), путь а), и для фосфорильных соединений — реакция обмена (схема (1), путь б).

В поисках подобия нельзя забывать об уникальности каждого элемента подгруппы. Преимущество матричной формы периодической системы заключается еще и в том, что она отражает не только сходство, но и различие в свойствах элементов-аналогов, вызываемое различием строения их внутренних оболочек при сходстве строения внешних оболочек.

Проблема аналогии элементов и их соединений является одной из захватывающих проблем химии. Настоящая статья, по существу, ограничивается только указанием на те новые возможности анализа данной проблемы, которые открываются в связи с разработкой новых, более совершенных форм записи периодической системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Doak G. O., Freedman L. D. Organometallic compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, New York — London — Sydney, Toronto: John Wiley, 1970, p. 17.
2. Smith J. D. The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, Oxford — New York — Toronto: Pergamon Press, 1975, p. 667.
3. Crow J. P., Cullen W. R. Inorganic Chemistry, Serl, 1972, v. 4, p. 355.
4. Methoden der organischen Chemie (Houben — Weyl). B. XIII/8. Metallorganische Verbindungen As, Sb. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1978, S. 33.
5. Doak G. O., Freedman L. D. J. Organomet. Chem., 1976, v. 106, p. 115.
6. Doak G. O., Freedman L. D. Ibid., 1975, v. 89, p. 81.
7. Doak G. O., Freedman L. D. Ibid., 1974, v. 68, p. 295.
8. Doak G. O., Freedman L. D. Ibid., 1973, v. 48, p. 195.
9. Doak G. O., Freedman L. D. Organomet. Chem. Rev., 1971, v. B8, p. 171.
10. Doak G. O., Freedman L. D. Ibid., 1970, v. B6, p. 556.
11. Doak G. O., Freedman L. D. Ibid., 1969, v. 5, p. 128.
12. Zingaro R. A., Irgolic K. J. J. Organomet. Chem., 1977, v. 138, p. 125.
13. Wardell J. L. Organometallic Chemistry, v. 6, London: The Chemical Society Burlington House, 1978, p. 162.
14. Wardell J. L. Ibid., 1976, v. 5, p. 157.
15. Wardell J. L. Ibid., 1975, v. 4, p. 157.

16. Smith K. Annu. Repts Progr. Chem., 1976, v. B73, p. 121.
17. Smith K. Ibid., 1975, v. B72, p. 136.
18. Чернокальский Б. Д., Камай Г. Х. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, т. 13. М.: Химия, 1964, с. 7—126.
19. Чернокальский Б. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, Казань, Химико-технологический ин-т, 1969.
20. Durand M. These Doct. d'Etat, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 1976, p. 180.
21. Дайсон Г., Мей П. Химия синтетических лекарственных веществ, М.: Мир, 1964, с. 497.
22. Данилова И. Н. В кн.: Мышьяксодержащие минеральные воды СССР. М.: Труды ЦНИИ курортологии и физиотерапии, 1973, т. 26, с. 21.
23. Эдвардс Дж. О., Пирсон Р. Дж. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 248.
24. Vansant F. K., Van der Veken B. J. J. Mol. Struct., 1974, v. 22, p. 273.
25. Laurent L.-P., Durand M., Callais F. Compt. rend., 1967, v. 2640, p. 1005.
26. Fayet J. P., Pradnyrol M., Durand M. Bull. soc. chim. France, 1972, p. 63.
27. Bravo R., Durand M., Laurent J.-P. Org. Magn. Resonance, 1973, v. 5, p. 357.
28. Bravo R., Durand M., Laurent J.-P., Gallais F. Compt. rend., 1974, p. 1489.
29. Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Уразгильдеева А. К. ДАН СССР, 1967, т. 174, с. 1359.
30. Choplin F., Kaufmann G. Spectrochim. Acta, 1970, v. 26, p. 2113.
31. Gründler H.-V., Schumann H.-D., Steger K. J. Mol. Struct., 1974, v. 21, p. 149.
32. Bänden C. I. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 1363.
33. Ferguson C., Macaulay E. W. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 1.
34. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Калинин А. Е., Андрианов В. Г., Сальников Н. Г. Кристаллохимия. М.: Изд. ВИНТИ, 1977, т. 12, с. 56.
35. Chremos G. N., Zingaro R. A. J. Organomet. Chem., 1970, v. 22, p. 647.
36. Ламанова И. А., Шагидуллин Р. Р. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 2675.
37. Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А. Там же, 1969, с. 1238.
38. Choplin F., Burgard M., Hildbrand J., Kaufmann C. Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci., 1970, p. 213; C. A., 1972, v. 77, 81697.
39. Armstrong R. S., Aroney M. J., Le Fevre R. J. W., Pierens R. K., Saxby J. D., Wilkins C. J. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 2735.
40. Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Ахмадулина Ф. Ю., Галяметдинов Ю. Г. ДАН СССР, 1975, т. 222, с. 893.
41. Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 1235.
42. Шагидуллин Р. Р. Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. IV конф. М.: Наука, 1972, с. 131.
43. Гамаюрова В. С., Крличкина М. Г., Чернокальский Б. Д. Изв. вузов СССР, сер. химия и хим. технол., 1972, т. 15, с. 1023.
44. Shagidullin R. R. Advances in Molecular Processes, 1973, v. 5, p. 157.
45. Simon A., Schumann H.-D. Z. anorg. allgem. Chem., 1972, B. 393, S. 39.
46. Simon A., Schumann H.-D. Ibid., 1972, B. 393, S. 23.
47. Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Аввакумова Л. В., Чернокальский Б. Д. Материалы Всесоюз. конф. по исследованию строения органических соединений физическими методами. Казань, 1971, с. 30.
48. Гамаюрова В. С., Волкова Э. В., Глушенкова В. Д., Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Аввакумова Л. В., Чернокальский Б. Д. Изв. вузов СССР, сер. химия и хим. технол., 1975, т. 18, с. 423.
49. Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Чернокальский Б. Д. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 174.
50. Гамаюрова В. С., Аладжеев М. М., Чернокальский Б. Д., Шагидуллин Р. Р., Халитов Ф. Г., Аввакумова Л. В. В сб.: Химия и технол. элементоорг. соедин. и полимеров, Казань, 1976, вып. 5, с. 8.
51. Dietze U. J. Prakt. Chem., 1971, B. 313, S. 889.
52. Гамаюрова В. С., Дайнеко З. Г., Чернокальский Б. Д., Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Аввакумова Л. В. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1537.
53. Гамаюрова В. С., Дайнеко З. Г., Чернокальский Б. Д., Корнеева Т. Я., Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Аввакумова Л. В. В сб.: Химия и технол. элементоорг. соедин. и полимеров. Казань, 1972, вып. 1—2, с. 40.
54. Thomas L. C., Chittenden R. A. Spectrochim. Acta, 1964, v. 20, p. 467.
55. Mitchell K. A. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 157.
56. Choplin P., Kaufmann G. J. Mol. Structure, 1972, v. 11, p. 381.
57. Dainton F. S. Trans. Faraday Soc., 1947, v. 43, p. 244.
58. Цветков В. Г., Александров Ю. А., Глушакова В. Н., Скородумова Н. А., Кольцова Г. М. Ж. общ. химии, т. 50, с. 256.
59. Гельфонд А. С., Галяметдинов Ю. Г., Саксонова А. Н., Чернокальский Б. Д. Там же, 1975, т. 45, с. 321.

60. *Mauret P., Fayet J.-P., Labarre M.-C.* Compt. rend., 1967, v. 2650, p. 65.
61. *Mauret P., Fayet J.-P.* Bull. soc. chim. France, 1969, p. 2363.
62. *Гамаюрова В. С., Дайнеко З. Г., Морозова Н. К., Чернокальский Б. Д.* Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1285.
63. *Ионин Б. И., Тимофеева Т. Н.* Успехи химии, 1972, т. 40, с. 758.
64. *Картмелл Э., Фоулс Г. В. А.* Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979, с. 172.
65. *Сигэру Оае.* Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с. 21, 228, 254.
66. *Нефедов В. И.* ЖВХО им. Менделеева, 1974, т. 19, с. 258.
67. *Торгов В. Г., Дроздова М. К., Михайлов В. А., Мордежова Г. А., Гальцова Э. А., Юматов В. Д.* Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1975, вып. 3, № 7, с. 78.
68. *Николаев А. В., Худорожко Г. Ф., Мазалов Л. Н., Юматов В. Д., Торгов В. Г., Дроздова М. К.* ДАН СССР, 1977, т. 233, с. 133.
69. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974, с. 113, 114.
70. *Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А.* Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1939.
71. *Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Дайнеко З. Г., Чернокальский Б. Д.* ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 577.
72. *Погорелый В. К.* Успехи химии, 1977, т. 46, с. 602.
73. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И.* Там же, 1976, т. 45, с. 1568.
74. *Соколов Н. Д.* ЖВХО им. Менделеева, 1972, т. 17, с. 299.
75. *Эпштейн Л. М.* Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1600.
76. *Никитин Ю. Е., Муринов Ю. И., Розен А. М.* Там же, 1976, т. 45, с. 2233.
77. *Bent H. A.* Chem. Rev., 1968, v. 68, p. 587.
78. *Арнетт Э. М.* В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967, с. 195—341.
79. *Чернокальский Б. Д., Гаврилов В. И., Гельфонд А. С.* В сб.: Строение и реакционная способность органических соединений, М.: Наука, 1978, с. 187.
80. *Дайнеко З. Г.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Химико-технологический ин-т, 1977.
81. *Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Камай Г. Х.* Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2108.
82. *Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Любосветова Н. А., Чернокальский Б. Д.* Там же, 1977, т. 47, с. 1118.
83. *Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Любосветова Н. А., Чернокальский Б. Д.* ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 893.
84. *Якишин В. В., Любосветова Н. А., Тымонюк М. И., Ласкорин Б. Н.* Там же, 1979, т. 245, с. 1406.
85. *Терентьев В. А.* Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 2457.
86. *Луцкий А. Е., Батракова Л. П., Федотова Л. А.* Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1820.
87. *Oae S., Sakai S., Kunieda H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 1964.
88. *Hadzi D., Klofutar S., Oblak S. J.* Chem. Soc., A, 1968, p. 905.
89. *Nylen P. Z.* anorg. allgem. Chem., 1941, B. 246, S. 227.
90. *Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф.* Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев: Наукова думка, 1978, с. 215.
91. *Pleonicar B., Kavcic R., Hadzi D. J.* Mol. Struct., 1974, v. 20, p. 457.
92. *Аввакумова Л. В., Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Гамаюрова В. С., Дайнеко З. Г.* Ж. прикл. спектр., 1975, т. 23, с. 177.
93. *Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Федорова Л. А., Любосветова Н. А.* ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 1123.
94. *Saffioti W., Le Calve N., Romain F.* Spectrochim. Acta, A, 1972, v. 28, p. 1435.
95. *Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Любосветова Н. А.* Радиохимия, 1976, т. 19, с. 840.
96. *Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Шарапов Б. Н.* ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 1140.
97. *Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И., Гурьянова Е. Н., Васянина Л. К., Кочетков Д. А.* Там же, 1976, т. 226, с. 91.
98. *Гольдштейн И. П., Галяметдинов Ю. Г., Гурьянова Е. Н., Гельфонд А. С., Чернокальский Б. Д.* Там же, 1976, т. 226, с. 1076.
99. *Arnett E. M., Joris L., Mitchell E., Murty T. S. S. R., Corrie T. M., Schleyer P. V. J.* Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2365.
100. *Arnett E. M., Mitchell E.* Ibid., 1971, v. 93, p. 4052.
101. *Hadzi D., Rainvaaj J. J.* Chem. Soc., Faraday Trans., 1973, v. 69, p. 151.
102. *Сергеев Г. Б.* ЖВХО им. Менделеева, 1974, т. 19, с. 285.
103. *Матросов Е. И., Цветков Е. Н., Миронова З. Н., Малеванная Р. А., Кабачник М. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1333.
104. *Матросов Е. И., Кабачник М. И.* ДАН СССР, 1977, т. 89, с. 232.
105. *Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Кузьмин В. К., Чернокальский Б. Д.* Тезисы I всесоюз. конф. по металлоорганической химии, 1979, С, ч. 1, с. 119.

106. Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Чернокальский Б. Д. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 549.
107. Чернокальский Б. Д., Гамаюрова В. С., Камай Г. ДАН СССР, 1966, т. 166, с. 144.
108. Чернокальский Б. Д., Гамаюрова В. С., Камай Г. Там же, 1966, т. 166, с. 384.
109. Чернокальский Б. Д., Гамаюрова В. С., Камай Г. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 1673.
110. Ионов Л. Б., Коровяков А. П., Кокорина Л. Г., Чернокальский Б. Д. Там же, 1977, т. 47, с. 1561.
111. Чадаева Н. А., Камай Г. Х., Мамаков К. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 1640.
112. Камай Г., Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А. ДАН СССР, 1962, т. 145, с. 328.
113. Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2452.
114. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Камай Г. ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 1406.
115. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 443.
116. Шагидуллин Р. Р., Изосимова С. В., Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 695.
117. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 149.
118. Гатилов Ю. Ф., Краличкина М. Г. Там же, 1972, т. 42, с. 538.
119. Гатилов Ю. Ф., Перов В. А. Там же, 1973, т. 43, с. 1135.
120. Гатилов Ю. Ф., Перов В. А. Там же, 1973, т. 43, с. 1138.
121. Гатилов Ю. Ф., Абалонин Б. Е., Измайлова З. М. Там же, 1975, т. 45, с. 48.
122. Гатилов Ю. Ф., Абалонин Б. Е., Измайлова З. М. Там же, 1975, т. 45, с. 2182.
123. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Камай Г. Там же, 1969, т. 39, с. 618.
124. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Камай Г. Там же, 1970, т. 40, с. 143.
125. Чернокальский Б. Д., Еникеев Ш. Г., Байрамов Р. Б., Кавиев А. К., Камай Г. Там же, 1970, т. 40, с. 2648.
126. Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Камай Г. Там же, 1970, т. 40, с. 151.
127. Гатилов Ю. Ф., Абалонин Б. Е., Измайлова З. М. ДАН СССР, 1974, т. 216, с. 800.
128. Усачева Г. М., Камай Г. Х. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, т. 1432.
129. Усачева Г. М., Камай Г. Х. Там же, 1971, с. 168.
130. Appel R., Rebhan D. Chem. Ber., 1969, В. 102, S. 3955.
131. Гамаюрова В. С., Гордеев В. К., Чернокальский Б. Д. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2756.
132. Harris G. S., Mack I. M., Mckenhnie J. S. J. Fluor. Chem., 1978, v. 11, p. 481; 1978, 14B5.
133. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 624.
134. Гаврилов В. И., Батина Л. А., Чернокальский Б. Д., Камай Г. Х. Там же, 1971, т. 41, с. 564.
135. Гигаури Р. Д., Чернокальский Б. Д., Годерзишвили А. И., Шатакишвили Т. Н. Сообщ. АН ГрузССР, 1977, т. 88, с. 601.
136. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1543.
137. Harwood H. J., Grissley D. W. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 423, 6429.
138. Franzen V., Otto S. Chem. Ber., 1961, В. 94, S. 1360.
139. Камай Г. Х., Чернокальский Б. Д., Мойсак Л. И. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1287.
140. Dahlmann I., Austenat L. Lieb. Ann., 1969, В. 729, S. 1.
141. Märkl G., Hauptmann K. Angew. Chem., 1972, S. 439.
142. Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А., Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Зыкова Т. В. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2674.
143. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. Там же, 1976, с. 710.
144. Луценко И. Ф., Фосс В. Л. Вестник МГУ, химия, 1978, с. 379.
145. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964, с. 190, 234.
146. Гамаюрова В. С., Аладжев М. М., Нигматуллина Р. М., Чернокальский Б. Д. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 700.
147. Гамаюрова В. С., Аладжев М. М., Чернокальский Б. Д. Там же, 1978, т. 48, с. 805.
148. Ciganek E. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 1725.
149. Гамаюрова В. С., Дайнеко З. Г., Чернокальский Б. Д. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1565.
150. Harris G. S., Lloyd D. Chem. and Ind., 1968, p. 1483.
151. Lloyd D., Preston N. W. J. Chem. Soc., C, 1969, p. 2464.
152. Lloyd D., Singer M. I. C. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 2941.
153. Freeman B. H., Lloyd D. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 2257.
154. Gosney I., Lloyd D. Ibid., 1973, v. 29, p. 1697.
155. Cadogan J. I. G., Gosney I. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 466.
156. Frøen P. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 2935.
157. Monogle J. J. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3856.
158. Frøen P. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, p. 983.
159. Frøen P. Ibid., 1971, v. 25, p. 2781.
160. Stamm W. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 693.

161. Пат. ФРГ 1229529 (1966); С. А., 1967, в. 66, 28896.
162. Гамаюрова В. С., Гордеев В. К., Чернокальский Б. Д. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 817.
163. Nerdel F., Buddrus J. Chem. Ber., 1964, В. 97, S. 124.
164. Неницеску К. Органическая химия, т. 1. М.: ИЛ, 1963, с. 641.
165. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 820.
166. Дженкс У. Р. В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967, с. 342.
167. Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов, М.: Наука, 1966, с. 25.
168. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970, с. 292.
169. Годовиков А. А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука, 1977, с. 37.
170. Годовиков А. А. Труды Зап.-Сиб. отделения Всесоюзного минералогического общ., 1978, № 7, с. 3.
171. Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1. М.: Химия, 1973, с. 233.
172. Регель А. Р., Глазов В. М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978, с. 75.

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

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

ТОМ I (CXII)

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



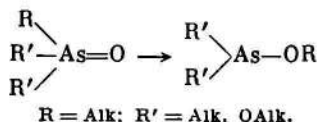
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1980

РЕТРОАРБУЗОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ЭФИРОВ КИСЛОТ МЫШЬЯКА

В. С. Гамаюрова, В. И. Савдур, Б. Д. Чернокальский

Известны многочисленные безуспешные попытки осуществления реакции Арбузова на соединениях мышьяка. Однако эфиры алкиларсоновых кислот [1, 2], окиси и сульфиды третичных арсинов [3, 4] под действием галогеналкилов превращаются в соответствующие эфиры кислот трехвалентного мышьяка. Подобное превращение, однако, как правило, осложненное побочными процессами, осуществляется также при термическом воздействии на эфиры алкиларсоновых [5, 6], диалкиларсиновых кислот и окиси триалкиларсинов [7]. Такие реакции нам представляется целесообразным называть ретроарбузовской перегруппировкой.



Термическая ретроарбузовская перегруппировка, по-видимому, протекает по типу нуклеофильного замещения либо по моно-, либо по бимолекулярному механизму. В качестве нуклеофильного субстрата и электрофильного реагента выступают, очевидно, молекулы исходного вещества. В этом случае введение в реакционную смесь более активного электрофильного реагента должно ускорять и облегчать ретроарбузовскую перегруппировку. Действительно, добавка электрофильных реагентов к эфирам алкиларсоновых кислот значительно снижает температуру начала взаимодействия (ТНВ) [1]. Термографическое изучение взаимодействия эфиров арсиновых и фениларсоновой кислот с галогеналкилами (табл. 1) также показало резкое снижение ТНВ.

В предыдущей работе [1] было показано, что ТНВ эфиров алкиларсоновых кислот с галогеналкилами существенно зависит от природы галогеналкила. Нам казалось интересным проследить, каким образом эта закономерность будет проявляться для эфиров арсиновых кислот. С этой

ТАБЛИЦА 1

Результаты термографического изучения
взаимодействия эфиров арсиновых кислот
с галогеналкилами

№ п. п.	Соединение	Термическая ста- бильность, °С	ТНВ, °С	
			CH ₃ I	C ₆ H ₅ CH ₂ Br
1	(CH ₃) ₂ As(O)OC ₃ H ₇	193	140	143
2	(C ₄ H ₉) ₂ As(O)OC ₂ H ₅	220	153	152
3	(C ₄ H ₉) ₂ As(O)OC ₃ H ₇	223	152	150
4	(C ₄ H ₉) ₂ As(O)OC ₄ H ₉	228	—	156
5	(C ₄ H ₉) ₂ As(O)(OCH ₂ CH ₂ NCH ₃) ₂	213	109, 155	—
6	(C ₄ H ₉) ₂ As(O)OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	215	156	—
7	(C ₅ H ₁₁) ₂ As(O)OCH ₃ H ₅	200	—	144
8	(C ₅ H ₁₁) ₂ As(O)OC ₂ H ₅	224	154	152
9	(C ₅ H ₁₁) ₂ As(O)OC ₃ H ₇	232	159	156
10	(C ₅ H ₁₁) ₂ As(O)OCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	217	118, 157	—
11	(C ₅ H ₁₁) ₂ As(O)OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	215	—	155
12	(C ₆ H ₅) ₂ As(O)OC ₂ H ₅	Стабилен до 280	—	190
13	(C ₆ H ₅) ₂ As(O)OC ₃ H ₇	То же	195	192
14	(C ₆ H ₅) ₂ As(O)OCH ₂ C ₆ H ₅	» »	187	188
15	C ₆ H ₅ As(O)(OC ₃ H ₇) ₂	238	—	148

Примечание. а) Температура начала взаимодействия.

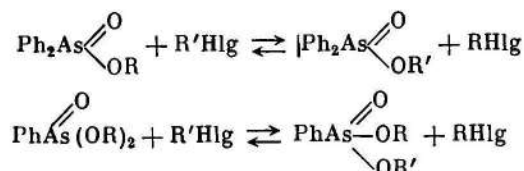
целью были определены ТНВ пропилового эфира дифениларсиновой кислоты с рядом галогензамещенных пропилов.

	C ₃ H ₇ Cl	C ₃ H ₇ Br	C ₃ H ₇ I
Температура начала взаимо- действия, °С	246	209	192

Экспериментальные данные показывают, что ТНВ сильно зависит от обобщенной электрофильной активности галогеналкила. Наименьшее снижение ТНВ дает хлористый пропиол, наибольшее — иодистый.

На термограммах взаимодействия эфиров арсиновых кислот с галогеналкилами обнаруживается один экзоэффект. ТНВ для исследованных соединений лежит в интервале 140—192° С. Для β-диметиламиноэтиловых эфиров дибутил- и диамиларсиновых кислот R₂As(O)OCH₂CH₂N(CH₃)₂ на термограммах наблюдаются два экзоэффекта. Первые из них, при 109 и 118° соответственно, отнесены нами к реакции присоединения галогеналкила по атому азота. Соответствующие алкиламмониевые соли были нами выделены и идентифицированы. Для эфиров дифениларсиновой кислоты ТНВ с иодистым метилом и бромистым бензилом лежат в интервале 187—195° С.

Изучение продуктов взаимодействия эфиров дифениларсиновой и фениларсоновой кислот с бромистым бензилом (реакции проводились в условиях непрерывной отгонки легколетучих веществ при температурах, близких к ТНВ, полученным по термограммам) показало, что главными продуктами являются эфиры дифениларсиновой и фениларсоновой кислот, в которых углеводородный радикал алкоксигруппы соответствует взятому в реакцию галогеналкилу (табл. 2, №№ 1, 3).



Реакция обмена является преобладающей, выход продуктов обмена составляет 75—92%. Эта реакция, очевидно, является обратимой, но отгонкой более легкокипящего образующегося галогеналкила равновесие

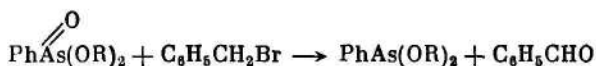
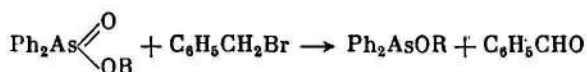
ТАБЛИЦА 2

Продукты взаимодействия бромистого бензила с эфирами дифениларсиновой и фениларсоновой кислот

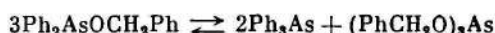
№ реак-ции	Исходный эфир (условия взаимодействия)	Фрак-ция	Продукты взаимодействия	Выход, %	Состав фракции, мол. %	Т. кип., °C (р, мм рт. ст.)	n_D^{20}	Найдено As, %	Формула	Вычис-лено As, %
1	$(C_6H_5)_2As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OC_3H_7 \end{smallmatrix}$ (185° C, 1.5 ч)	I	C_3H_7OH	—	5 ^a	70—73	1.4408	—	—	—
		II	C_3H_7Br	67.49	95	64—66	1.5538	—	—	—
			C_6H_5CHO	20.95	92 ^a	(10)				
		III	$C_6H_5CH_2Br$ $(C_6H_5)_2AsOCH_2C_6H_5$	— 16.80	8 100	149—153 (0.05)	1.5273	22.04	$C_{19}H_{17}AsO$	22.28
		IV	$(C_6H_5)_2As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OCH_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$	74.50	100	210—212 (0.05)	—	21.11	$C_{19}H_{17}AsO_2$	21.27
2	$(C_6H_5)_2As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OCH_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$ (195° C, 1.5 ч)	I	$C_6H_5CH_3$ C_6H_5CHO $C_6H_5CH_2Br$ $C_6H_5CH_2OH$ $(C_6H_5)_3As$	— 62.42 — — 8.81	3 ^a 86 7 5 100	до 173	1.5547	—	—	—
		II	$(C_6H_5)_2AsOCH_2C_6H_5$	77.23	100	78—82 (20)	—	24.13	$C_{18}H_{15}As$	24.47
		III	$(C_6H_5)_2AsOCH_2C_6H_5$	—	—	139—143 (0.02)	1.5279	22.14	$C_{19}H_{17}AsO$	22.28
		IV	$(C_6H_5)_2As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OCH_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$	9.20	000	208—210 (0.02)	—	21.09	$C_{19}H_{17}AsO_2$	21.27
3	$C_6H_5As(OC_3H_7)_2$ (150° C, 1.5 ч)	I	C_3H_7OH C_3H_7Br	— 68.60	6 ^a 94	69—72	1.4387	—	—	—
		II	$C_6H_5As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OC_3H_7 \\ \diagdown \\ OCH_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$	91.70	100	132—136 (0.04)	1.5224	22.08	$C_{16}H_{17}AsO_3$	22.42
4	$C_6H_5As(OCH_2C_6H_5)_2$ (200° C, 1.5 ч)	I	C_6H_6 $C_6H_5CH_3$ C_6H_5CHO $C_6H_5CH_2Br$ $C_6H_5CH_2OH$ C_6H_5CHO $C_6H_5CH_2Br$	— — — — — — —	10.2 ^a 12.3 42.2 23.4 11.9 73.7 ^a 21.2	90—115	1.5554	—	—	—
		II	$C_6H_5CH_2OH$ $C_6H_5As(OCH_2C_6H_5)_2$	— 78.20	5.1 100	71—74 (10)	1.5493	—	—	—
		III	$C_6H_5CH_2OH$ $C_6H_5As(OCH_2C_6H_5)_2$	— 78.20	5.1 100	121—123 (0.05)	1.5375	20.13	$C_{20}H_{19}AsO_2$	20.45
		IV	$C_6H_5As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OCH_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$	16.20	100	189—195 (0.05)	—	19.65	$C_{20}H_{19}AsO_3$	19.60

Примечание. а) Состав фракции определялся методом ГЖХ. б) Суммарный выход бензальдегида из фракций (I) и (II) 62.1%.

реакции смещается в сторону образования продуктов обмена. Кроме того, выделены продукты окислительно-восстановительной реакции — соответствующие эфиры дифениларсинистой и фениларсонистой кислот, а также бензальдегид.



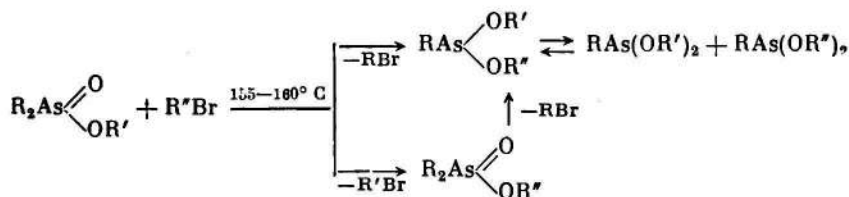
Идентификация легкокипящих продуктов, в том числе и бензальдегида, и определение их количественных соотношений в смеси осуществлялось методом ГЖХ. Доля продуктов окислительно-восстановительной реакции увеличивается, если реакцию проводить в более жестких условиях (повышение температуры до 195—200° С). Если реакция обмена не приводит к возникновению новых продуктов (одинаковые углеводородные радикалы алкоксигруппы эфиров и галогеналкила), то из реакционной смеси выделяются только продукты окислительно-восстановительной реакции с выходами до 80%. Если проводить реакцию в более мягких условиях (температура ~150° С), то продукты окислительной реакции не обнаруживаются (табл. 2, № 3). При взаимодействии бензильного эфира дифениларсиновой кислоты с бромистым бензилом наряду с бензильным эфиром дифениларсинистой кислоты с небольшим выходом выделен трифениларсин (табл. 2, № 2), идентифицированный по данным элементного анализа, ИК и ПМР спектрам. Появление в реакционной смеси трифениларсина, вероятно, можно объяснить тем, что в жестких условиях проведения реакции продукт восстановления — бензильный эфир дифениларсинистой кислоты — способен к диспропорционированию.



Других продуктов диспропорционирования обнаружить не удалось.

Реакции эфиров диалкиларсиновых кислот с бромистым бензилом проводили в условиях, аналогичных тем, которые были использованы для эфиров дифениларсиновой и фениларсоновой кислот, — при температуре, близкой к ТНВ, определенной по термограммам, при непрерывной отгонке легколетучих фракций, анализируемых методом ГЖХ. Продукты, идентифицированные в реакциях эфиров диалкиларсиновых кислот с бромистым бензилом, представлены в табл. 3.

Исследование продуктов взаимодействия эфиров диалкиларсиновых кислот с бромистым бензилом показало, что преобладающим направлением этого взаимодействия является ретроарбузовская перегруппировка.



Смешанные эфиры алкиларсонистых кислот, образующиеся в этой реакции, обычно симметризируются.

Наряду с этой основной реакцией протекает также реакция обмена, обнаруженная ранее для эфиров дифениларсиновой и фениларсоновой кислот, и фиксируемая главным образом по появлению соответствующего галогеналкила — продукта реакции обмена, так как образующийся новый эфир диалкиларсиновой кислоты претерпевает ретроарбузовскую перегруппировку аналогично исходному эфиру. На основании выходов галогеналкилов можно утверждать, что в выбранных условиях проведения реакции данное направление осуществляется на 10—12%. Нужно отметить,

ТАБЛИЦА 3

Продукты взаимодействия бромистого бензила с эфирами диалкиларсиновых кислот

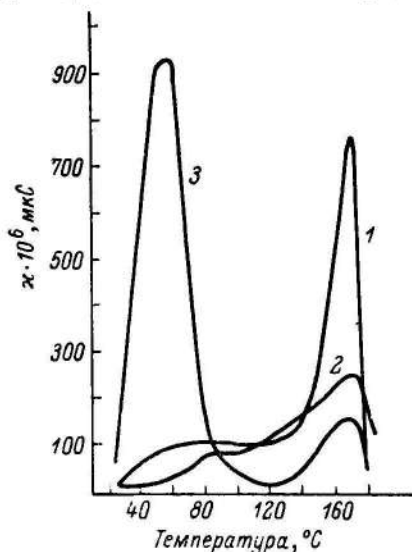
№ реак- ции	Исходный эфир (условия взаимодействия)	Фрак- ция	Продукты взаимодействия	Выход, %	Состав фракции, мол. %	Т. кип., °C (p, мм рт. ст.)	n_D^{20}	Найдено As, %	Формула	Вычис- лено As, %
1	$(CH_3)_2As \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_3H_7 \end{matrix}$ (155° C, 2 ч)	I	C_3H_7OH	—	55.4 ^a	70—74	1.4078	—	—	—
		II	C_3H_7Br	10.00	44.6	90—96	1.4617	33.91	$C_7H_{17}AsO_2$	35.98
			$CH_3As(OC_3H_7)_2$	44.20	60 ^b					
		III	$CH_3As \begin{matrix} \diagup OC_3H_7 \\ \diagdown OCH_2C_6H_5 \end{matrix}$	—	40	(10)	1.5137	24.44	$C_{15}H_{17}AsO_2$	24.79
			$CH_3As(OCH_2C_6H_5)_2$	25.80	100	80—82 (0.2)				
			IV	$(CH_3)_2As \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_3H_7 \end{matrix}$	—	40 ^b				
		$(CH_3)_2As \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCH_2C_6H_5 \end{matrix}$		9.20	60					
2	$(C_6H_{11})_2As \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_3H_7 \end{matrix}$ (160° C, 2 ч)	I	C_3H_7OH	—	15.2 ^a	79—119	1.4428	—	—	—
			C_3H_7Br	11.92	9.4					
			$C_6H_{11}Br$	75.36	72.9					
			$C_6H_5CH_2Br$	—	2.5					
		II	$C_6H_{11}As(OC_3H_7)_2$	17.18	100	84—85 (0.4)	1.4578	27.96	$C_{11}H_{25}AsO_2$	28.35
		III	$C_6H_{11}As \begin{matrix} \diagup OC_3H_7 \\ \diagdown OCH_2C_6H_5 \end{matrix}$	33.92	100	102—106 (0.4)	1.4815	23.79	$C_{15}H_{25}AsO_2$	23.99
		IV	$C_6H_{11}As(OCH_2C_6H_5)_2$	13.81	70	150—155	20.28	$C_{19}H_{25}AsO_2$	20.79	
		IV	$C_6H_{11}As \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCH_2C_6H_5 \end{matrix}$	—	30	(0.4)	22.55	$C_{12}H_{18}AsO_2$	22.01	

Примечание. а) Состав фракции определяли хроматографически. б) Состав фракции определяли по соотношениям интегральных интенсивностей ПМР спектров.

что в реакциях эфиров диалкиларсиновых кислот с галогеналкилами наблюдается значительное смолообразование.

Для обнаружения возможных промежуточных продуктов (солей алкоксиярсония) в реакциях эфиров арсиновых и арсоновых кислот с галогеналкилами был использован метод кондуктометрии.

На рисунке представлена зависимость удельной электропроводности от температуры смесей бромистого бензила с пропиловыми эфирами дифениларсиновой (1), фениларсоновой (2), диамиларсиновой (3) кислот. Чистые эфиры арсоновых и арсиновых кислот, а также бромистый бензил обладают чрезвычайно низкой удельной электропроводностью ($\times$ от 0.06 до 0.38 мкс), которая незначительно увеличивается с ростом температуры. Смесей эфиров и бромистого бензила обнаруживают увеличение электропроводности на несколько порядков, что, вероятно, можно объяснить возникновением в реакционной смеси электропроводящих частиц. Кривые зависимости удельной электропроводности от температуры имеют два максимума: первый в области 60–80° С, второй при 170° С. Наибольший рост электропроводности при температуре 60° С (приблизительно на 4 порядка) наблюдается для смеси пропилового эфира диамиларсиновой кислоты с бромистым бензилом. Первый скачок электропроводности, по нашему мне-



нию, можно объяснить образованием соответствующих алкоксиярсониевых солей $\left[R_2As \begin{smallmatrix} \nearrow OR' \\ \searrow OR'' \end{smallmatrix} \right]^+ Hlg^-$. Величина скачка электропроводности, при прочих равных условиях, будет определяться концентрацией данной соли в смеси, а последняя, в свою очередь, будет зависеть от легкости образования и устойчивости катиона алкоксиярсония.

Зависимость удельной электропроводности смесей бромистого бензила с эфирами кислот мышьяка от температуры.

1 — пропиловый эфир дифениларсиновой кислоты, 2 — дипропиловый эфир фениларсоновой кислоты, 3 — пропиловый эфир диамиларсиновой кислоты.

нию, можно объяснить образованием соответствующих алкоксиярсониевых

солей $\left[R_2As \begin{smallmatrix} \nearrow OR' \\ \searrow OR'' \end{smallmatrix} \right]^+ Hlg^-$. Величина скачка электропроводности, при

прочих равных условиях, будет определяться концентрацией данной соли в смеси, а последняя, в свою очередь, будет зависеть от легкости образования и устойчивости катиона алкоксиярсония.

Из исследованных методом кондуктометрии соединений пропиловый эфир диамиларсиновой кислоты обладает наибольшей основностью [8], следовательно, арсенильная группа $As=O^{\delta-}$ этого эфира наиболее полярна, что облегчает ее нуклеофильную атаку на электрофил. Кроме того, наличие двух электронодонорных заместителей у атома мышьяка будет стабили-

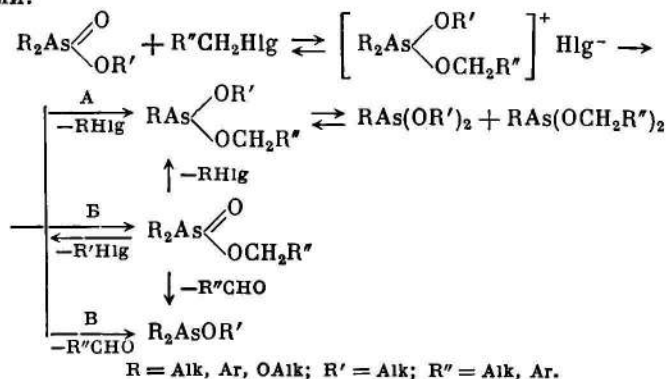
зировать катион алкоксиярсония, поэтому катион $\left[\begin{smallmatrix} Am \\ \nearrow \\ Am \end{smallmatrix} As \begin{smallmatrix} \nearrow OPr \\ \searrow OBz \end{smallmatrix} \right]^+$ бу-

дет обладать наибольшей устойчивостью, и на кривой 3 наблюдается максимальное значение электропроводности первого скачка. Скачок электропроводности около 170° С, очевидно, объясняется последующими превращениями, протекающими в реакционных смесях. Для эфиров дифениларсиновой и фениларсоновых кислот это окислительно-восстановительные реакции, которые могут сопровождаться ростом электропроводности. На кривых 1 и 2, отражающих рост электропроводности смесей бромистого бензила с эфирами дифениларсиновой и фениларсоновой кислот, наблюдается большой второй скачок электропроводности. Для смеси пропилового эфира диамиларсиновой кислоты с бромистым бензилом воз-

викновение второго небольшого скачка электропроводности, вероятно, обусловлено протеканием реакции диспропорционирования. Наличие на термограммах, отражающих взаимодействие эфиров арсиновых и арсиновых кислот с галогеналкилами, одного экзотермического эффекта свидетельствует о том, что наблюдаемый тепловой эффект является суммарным.

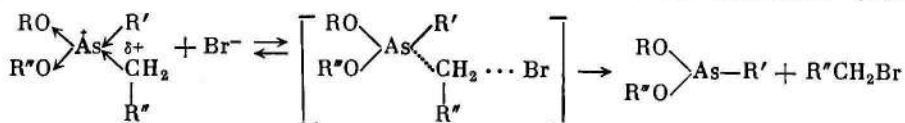
Таким образом, результаты кондуктометрического исследования подтверждают предположение об образовании в ходе реакции алкоксиарсониевых солей в качестве промежуточных продуктов. Образование таких промежуточных продуктов предполагалось ранее [1, 2], а для сульфидов третичных арсинов аналогичные алкилтиоарсониевые соли были выделены [9, 10].

На основании вышеизложенных данных можно предположить следующую схему взаимодействия эфиров арсиновых и арсиновых кислот с галогеналкилами:

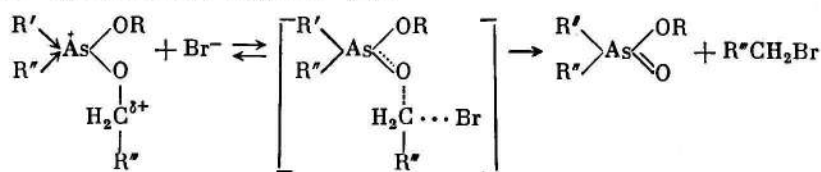


Первоначально происходит нуклеофильная атака арсенильной группы эфира на электрофил, в результате чего образуется алкоксиарсониевая соль. Дальнейшие превращения алкоксиарсониевой соли определяются условиями проведения реакции и природой реагирующих компонентов. Для эфиров диариларсиновых и ариларсиновых кислот наиболее характерна реакция обмена [направление (Б)], равновесие реакции можно сместить в сторону продукта обмена отгонкой образующегося галогеналкила. Повышение температуры реакции ведет к преимущественному протеканию для ароматических производных окислительно-восстановительных реакций [направление (В)]. Для эфиров диалкиларсиновых и алкиларсиновых кислот наиболее характерно направление (А).

Таким образом, катион алкоксиарсония можно рассматривать как полидентный по отношению к нуклеофилу. Атака нуклеофила может быть направлена на α -углеродный атом при мышьяке и сопровождаться отщеплением галогеналкила и снижением валентности мышьяка (А).



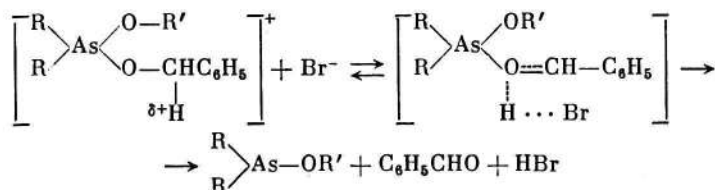
Нуклеофил может также атаковать и α -углеродный атом алкоксигруппы, и при этом происходит отщепление другого галогеналкила и регенерируется арсенильная группа (Б).



В обсужденных выше реакционных смесях кроме бромид-аниона в качестве нуклеофила может выступать также кислород арсенильной группы

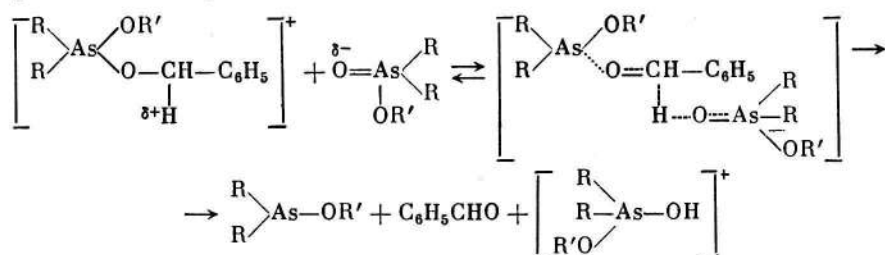
и кислород алкоксигруппы эфиров. Однако продукты реакций, соответствующие этим направлениям, нами не обнаружены, и поэтому в данной работе такие взаимодействия обсуждаться не будут.

Третье возможное направление — окислительно-восстановительная реакция — может осуществляться путем отрыва нуклеофилом протона от α -углеродного атома алкоксигруппы (В). При реализации этого направления возможны по крайней мере 3 пути распада алкоксиарсониевой соли. Если отрыв протона от α -углеродного атома алкоксигруппы осуществляется бромид-анионом, то кроме бензальдегида и соответствующего эфира арсинистой (или арсонистой) кислоты должен образоваться бромистый водород.



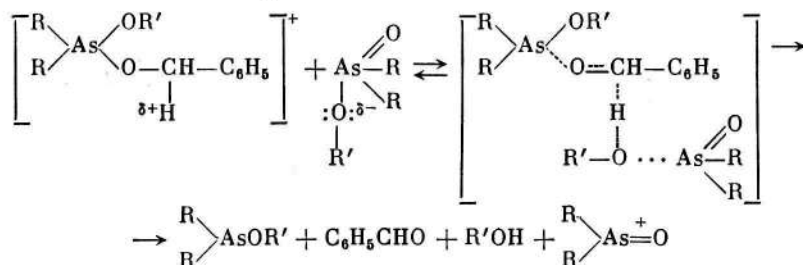
Бромистый водород нами не обнаружен, но в условиях синтеза (высокая температура, наличие высокореакционноспособных частиц) он может взаимодействовать в момент выделения с реакционной массой, образуя смолообразные продукты.

Если в качестве нуклеофила будет выступать кислород арсенильной группы эфира, то в процессе взаимодействия должны образовываться гидроксialкоксиарсониевые соли.



Образующаяся при этом гидроксialкоксиарсониевая соль исключительно нестойкая и подвергается дальнейшим превращениям, которые имеют место для алкоксиарсониевых солей.

И, наконец, если отрыв протона будет осуществляться кислородом алкоксигруппы, то в продуктах реакции должны присутствовать в значительных количествах спирты.



Образование спиртов обнаруживалось нами во всех случаях (табл. 2 и 3). Однако анализ выхода продуктов показывает, что в тех случаях, когда протекает преимущественно окислительно-восстановительные реакции, выход бензальдегида и эфиров арсинистых (или арсонистых) кислот достигает 80%, а выход спиртов не превышает 5%. На основании этих данных, а также учитывая исключительно высокую гидролитическую нестойкость исходных эфиров, мы делаем вывод о том, что выделяемые нами спирты образуются в результате частичного гидролиза эфиров.

Таким образом, на данном этапе исследования сделать окончательный выбор, по какому из трех возможных направлений осуществляется распад алкоксисарсониевой соли в окислительно-восстановительной реакции, представляется затруднительным. Однако отсутствие значительных количеств спирта, значительный рост электропроводности на кривых 1 и 2 (см. рисунок) при температуре 170° С, показывающий, что окислительно-восстановительная реакция сопровождается выделением электропроводящих частиц, позволяют сделать вывод о том, что наиболее вероятно протекание окислительно-восстановительных процессов по первому или по второму направлениям.

При протекании окислительно-восстановительных реакций (температура 195—200° С) в продуктах реакции с небольшими выходами обнаруживаются бензол и толуол. Выделение этих продуктов свидетельствует о том, что обсуждаемые в данной статье гетеролитические процессы не являются единственно возможными, что в реакционной смеси протекают также гомолитические превращения, хотя их вклад в общую систему превращений невелик.

Итак, ретроарбузовская перегруппировка присуща производным четырехкоординированного мышьяка, имеющим хотя бы одну связь мышьяк—алифатический атом углерода. Для алифатических производных четырехкоординированного мышьяка ретроарбузовская перегруппировка имеет универсальный характер, поскольку она осуществляется для окисей и сульфидов третичных арсинов, эфиров арсиновых и арсоновых кислот. Ароматические производные четырехкоординированного мышьяка под действием галогеналкилов претерпевают другие превращения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфиры арсиновых и фениларсоновой кислот получали этерификацией кислот соответствующими спиртами по методикам, разработанным ранее [11—13]. Бромистый бензил высушивали P_2O_5 и дважды фракционировали. Так как исходные вещества и конечные продукты реакции очень легко гидролизуются, то все операции проводили в атмосфере сухого аргона.

Взаимодействие пропилового эфира диамиларсиновой кислоты с бромистым бензилом. В колбу Арбузова с нисходящим холодильником, снабженную термометром и газоподводящей трубкой, которая не касалась поверхности реагирующих веществ, помещали 5.35 г пропилового эфира диамиларсиновой кислоты и 3.35 г бромистого бензила (~5% избыток). Смесь нагревали 2 ч при температуре $160 \pm 3^\circ$ С, при этом происходила отгонка легкой фракции, состав которой определяли методом ГЖХ. Вес первой фракции 2.85 г. Молярные соотношения компонентов приведены в табл. 3, реакция 2, фракция I. Затем реакционную смесь подвергли вакуумной перегонке, при этом были получены еще три фракции (II—IV). Вес фракции (II) 0.83 г. Найдено %: As^{III} 27.96, $C_{11}H_{25}AsO_2$. Вычислено %: As^{III} 28.33. Вес фракции (III) 1.94 г. Спектр ПМР фракции (δ , м. д.): 7.32 (C_6H_5), 4.81 (OCH_2Ph), 3.75 (OCH_2Et), 1.65 (CH_2As), 1.54 (CH_2), 0.94 (CH_3). Найдено %: As^{III} 23.79, $C_{15}H_{25}AsO_2$. Вычислено %: As^{III} 23.99. Вес фракции (IV) 1.31 г. При стоянии (на второй день) выпали кристаллы. Спектр ПМР (δ , м. д.): 7.19 (C_6H_5), 4.29 (OCH_2Ph), 1.62 (CH_2As), 1.25 (CH_2), 0.90 (CH_3). Найдено %: As^{III} — следы, As^V 22.55, $C_{12}H_{18}AsO_2$. Вычислено %: As^V 22.01. Маточный раствор, спектр ПМР (δ , м. д.): 7.17 (C_6H_5), 4.76 (OCH_2Ph), 1.58 (CH_2As), 1.26 (CH_2), 0.90 (CH_3). Найдено %: As^{III} 20.28, $C_{19}H_{25}AsO_2$. Вычислено %: As^{III} 20.79.

Взаимодействие других исследованных эфиров арсиновых и фениларсоновой кислот проводили по вышеописанной методике. Условия взаимодействия, число фракций, их состав, выход, свойства и анализы приведены в табл. 2 и 3.

Взаимодействие β -диметиламиноэтилового эфира дибутиларсиновой кислоты с иодистым метилом. В круглодонную двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, помещали 6 г β -диметиламиноэтилового эфира дибутиларсиновой кислоты, растворенного в 50 мл абсолютного диэтилового эфира, затем добавляли 5.2 г ($\sim 100\%$ избыток) иодистого метила в 30 мл абсолютного диэтилового эфира. Смесь кипятили 6 ч. При этом выпал белый осадок соли, который промывали абсолютным эфиром 5 раз порциями по 50 мл. Промывную жидкость от осадка отделяли декантацией. Все операции проводили в сильном токе сухого аргона. Затем колбу с осадком соли и остатком абсолютного диэтилового эфира помещали в вакуумный эксикатор с P_2O_5 и парафином и удаляли избыток диэтилового эфира. Выход 8 г (92%), т. пл. $93^\circ C$ (разл.). Найдено %: С 35.51; Н 6.89; As 17.19; N 3.02. $C_{12}H_{28}AsINO_2$. Вычислено %: С 35.88; Н 7.18; As 17.44; N 3.22.

Термографическое изучение взаимодействия эфиров арсиновых и фениларсоновой кислот с галогеналкилами проводили на пирометре ФПК-59. Исследуемые вещества запаивали в сосуды Степанова емкостью 0.5—0.6 мл при мольном соотношении реагентов 1 : 1. В качестве стандартного вещества использовали диметилфталат. Дифференциальная термопара — хромель-копель, сопротивление — 250 Ом. Скорость нагрева $2-3^\circ C$ в минуту.

Анализ легкой фракции проводили на хроматографе «Цвет-4», колонка длиной 1 м, диаметр 3 мм, материал — нержавеющая сталь, адсорбент — полисорб-1, температура колонки $150^\circ C$, газ-носитель — гелий, скорость газа-носителя 35—40 мл/мин, детектор — катарометр. Подсчет концентраций компонентов смеси осуществляли методом внутренней нормализации площадей пиков с учетом мольных поправочных коэффициентов чувствительности [14].

ПМР спектры записывали на спектрометре «Tesla BS» с рабочей частотой 80 МГц, использовали 20% растворы веществ в четыреххлористом углероде и тетрахлорэтилене.

Электропроводность измеряли на кондуктометре ОК 102/1 в закрытой стеклянной ячейке с нечерненными платиновыми электродами. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ C$. Применяли растворы веществ в бромистом бензиле при мольном соотношении компонентов 1 : 2.

В ы в о д ы

1. Взаимодействие эфиров дифенил-, диалкиларсиновых и фениларсоновой кислот с галогеналкилами протекает по трем основным направлениям: ретроарбузовская перегруппировка, реакция обмена и окислительно-восстановительная реакция.

2. Предложены смеси протекающих превращений, включающие образование и распад алкоксиарсониевых солей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. Д. Чернокальский, В. С. Гамаюрова, Г. Камай, ДАН СССР, 166, 144 (1966).
- [2] Б. Д. Чернокальский, В. С. Гамаюрова, Г. Камай, ДАН СССР, 166, 384 (1966).
- [3] Ю. Ф. Гатилов, Г. Камай, Р. Р. Шагидуллин, ЖОХ, 36, 1670 (1966).
- [4] Ю. Ф. Гатилов, М. Г. Краличкина, ЖОХ, 42, 538 (1972).
- [5] Я. Ф. Комиссаров, А. С. Сорокоумов, А. Я. Малеева, ДАН СССР, 56, 51 (1947).
- [6] Б. Д. Чернокальский, В. С. Гамаюрова, Г. Х. Камай, ЖОХ, 36, 1673 (1966).
- [7] Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, ДАН СССР, 128, 299 (1959).
- [8] В. С. Гамаюрова, В. И. Савдур, З. Г. Дайнеко, Б. Д. Чернокальский, ДАН СССР, 226, 577 (1976).

- [9] Б. Д. Чернокальский, И. Б. Левенштейн, Г. Х. Камай, ЖОХ, 41, 557 (1971).
- [10] A. Hantzsch, H. Hibbert, Ber., 40, 1508 (1907).
- [11] Б. Д. Чернокальский, В. С. Гамаюрова, Г. Камай, Изв. вузов, сер. хим. и хим. технол., 18, 959 (1975).
- [12] В. С. Гамаюрова, Э. В. Волкова, В. Д. Глушенкова, Б. Д. Чернокальский, Р. Р. Шагидуллин, И. А. Ламанова, А. В. Аввакумова. Изв. вузов, сер. хим. и хим. технол., 18, 423 (1975).
- [13] В. С. Гамаюрова, В. И. Савдур, Б. Д. Чернокальский, ЖОХ, 49, 174 (1979).
- [14] К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии. Изд. «Химия», М., 216, 348 (1974).

Поступило в Редакцию
16 июля 1979 г.
ЖОХ, т. 50, в. 3

Казанский
химико-технологический институт
имени С. М. Кирова

УДК 615.917:547.242+547.233.4

БИОХИМИЯ

А. С. СЕЛИВАНОВА, Ж. В. МОЛОДЫХ, В. С. ГАМАЮРОВА,
Б. Д. ЧЕРНОКАЛЬСКИЙ, С. В. ИЛЬИНА

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 24 V 1974)

В течение многих лет в медицине и сельском хозяйстве использовали препараты мышьяка в широком масштабе. Однако немногочисленные сведения по токсичности соединений мышьяка, их кумулятивным и канцерогенным свойствам противоречивы и недостаточно обоснованы. С одной стороны, ряд авторов считает соединения мышьяка канцерогенными (¹⁻³). Но изучение некоторых ядохимикатов, содержащих неорганические соединения мышьяка (барийфторарсенат, арсенат кальция), показало, что эти препараты канцерогенными свойствами не обладают (⁴). По данным (5) молочная железа при многократной обработке коров арсенитом натрия не обладает свойством кумулировать мышьяк, хотя принято рассматривать соединения мышьяка кумулятивными ядами (¹).

Эти противоречивые данные, а также сложившаяся тенденция рассматривать все соединения мышьяка, независимо от их строения, как сильно-токсичные и канцерогенные соединения привели к значительному снижению применения соединений мышьяка в народном хозяйстве. Кроме того, выдвигаются требования еще большего ограничения их применения (¹), хотя имеются и противоположные суждения (^{6, 7}).

В настоящей работе нами были синтезированы неописанные в литературе соли арсоновых кислот и алифатических аминов, а также исследованы острая токсичность, кумулятивные и канцерогенные свойства этих соединений.

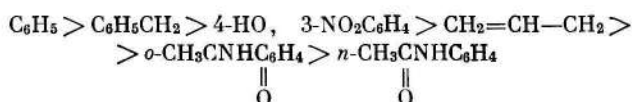
Алкиламмониевые соли арсоновых кислот были получены непосредственным взаимодействием соответствующих кислот с 3–10-кратным избытком амина. Полученные продукты, за единственным исключением, являются кислыми солями (соотношение амина и кислоты в соли 1:1). Только в одном случае, при синтезе фениларсоната бис-(диэтиламмония), применяя 20-кратный избыток амина, удалось получить полную соль (соотношение амина и кислоты в соли 2:1). В других случаях увеличение избытка амина не приводило к синтезу полных солей. Полученные соли и их некоторые свойства приведены в табл. 1.

Острая токсичность препаратов изучена на белых мышах. Препараты в виде водных растворов вводили перорально в различных дозах (5–6 доз). ЛД₅₀ высчитывали математически методом Кербера (⁸). Исследуемые соединения в переносимых дозах вызывали у животных угнетение, отказ от корма и воды. Эти явления исчезали в зависимости от препарата в течение 2–5 час. После введения больших доз препаратов отмечали шаткую походку, судорожные явления, небольшой отек головы. Судороги сменялись мышечными парезами и параличами. В тяжелых случаях отравления наблюдали смерть животных.

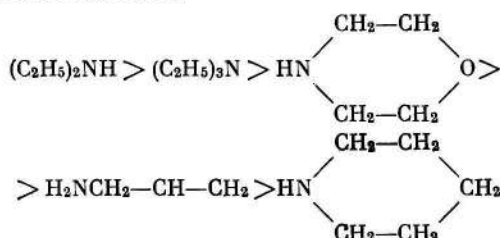
Синтезированные соли арсоновых кислот обладают различной токсичностью (табл. 1). Так, фениларсенат диэтиламмония, фениларсенат бис(диэтиламмония), аллиларсенат триэтиламмония (табл. 1, № 2, 4, 5) являются высокотоксичными соединениями, ЛД₅₀=46–146 мг/кг, препара-

ты № 1, 3, 6 — 9, 14, 10, — среднетоксичными, $LD_{50}=275-808$ мг/кг, а ацетиларсанилат диэтиламмония, *o*-ацетаминофениларсонат диэтиламмония и триэтиламмония, ацетиларсанилат морфолина (табл. 1, № 11, 12, 13, 15) относятся к малотоксичным соединениям, $LD_{50}=2067-5000$ мг/кг.

Токсичность полученных продуктов зависит как от строения углеводородного заместителя при атоме мышьяка, так и от аммонийного катиона. Исследование токсичности диэтиламмониевых солей различных арсоновых кислот показало, что токсичность убывает в зависимости от заместителя при атоме мышьяка в следующем ряду:



Исследование токсичности алкиламмониевых солей ацетиларсаниловой кислоты дало следующий ряд увеличения токсичности в зависимости от строения аммонийного катиона:



Кумулятивные свойства изучены у токсичного фениларсоната бис-(диэтиламмония) на крысах. Изучение кумулятивных свойств проведено путем ежедневного перорального введения Препарата ($LD_{50}=152$ мг/кг) в дозе $1/15 LD_{50}$ в течение 38 дней с учетом веса крыс и содержания гемоглобина в крови. Всего подопытные крысы получили $2,61 LD_{50}$ препарата (396 мг/кг). Кроме того, для выявления кумуляции использовали тест «субхронической токсичности»⁽⁹⁾. Препарат вводили ежедневно в дозах, возрастающих через каждые 4 дня в 1,5 раза. В первые 4 дня препарат поступал крысам в дозе $1/10$ от ранее установленной однократной LD_{50} . На пятые сутки дозу препарата повышали в 1,5 раза и давали животным в последующие 4 дня и т. д. Таким образом, к концу опыта вводимая доза достигала $0,75 LD_{50}$, а крысы получили в общей сложности $8,32 LD_{50}$ (1262 мг/кг) бис-(диэтиламмоний) фениларсоната. Материалы опыта обработаны методом Кербера⁽⁸⁾.

При многократном введении препарата в дозе $1/150 LD_{50}$ нами не выявлено никаких признаков отравления у исследуемых животных, весовые данные опытных и контрольных групп сравнительно одинаковы (критерий достоверности $P=0,128-0,212$). Колебания в содержании гемоглобина также не достоверны ($P=0,128-0,074$). Эти данные подтверждены в опыте с использованием теста «субхронической токсичности». Установлено, что коэффициент кумуляции равен 6,52 (больше 1). Таким образом, определение кумулятивных свойств по данной методике показало, что фениларсонат бис-(диэтиламмония) кумулятивными свойствами для крыс не обладает.

Канцерогенные свойства изучены у бензиларсоната пиперидиния и ацетиларсанилата диэтиламмония (табл. 1, № 7, 11) на белых мышах. Препараты в виде 10% мази (на вазелине) испытывали путем накожной аппликации в дозе 50 мг/кг в течение 9 месяцев. Учитывали клиническое состояние мышей, морфологические изменения кожи и внутренних органов. В период проведения опыта получено жизнеспособное потомство (2 поколения). В течение опыта ни в одном случае не отмечено морфологических

Таблица 1

Свойства алкиламмониевых солей арсоновых кислот

№№ п.п.	Формула соли	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		ЛД ₅₀ , мг/кг	ЛД ₁₀₀ , мг/кг
				As	N		As	N		
1	$C_3H_5AsO_3H_2 \cdot HN(C_2H_5)_2$	87,3	73—76	30,88	5,42	$C_7H_{18}AsO_3N$	30,93	5,85	808	1200
2	$C_3H_5AsO_3H_2 \cdot N(C_2H_5)_3$	78,0	167	27,61	5,09	$C_9H_{22}AsO_3N$	28,06	5,24	68	100
3	$C_3H_5AsO_3H_2 \cdot HN \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_3$	78,6	92—95	29,38	5,18	$C_8H_{18}AsO_3N$	29,85	5,57	475	600
4	$C_6H_5AsO_3H_2 \cdot HN(C_2H_5)_2$	96,5	145—147	26,80	4,52	$C_{10}H_{18}AsO_3N$	27,25	5,08	78	150
5	$C_6H_5AsO_3H_2 \cdot 2HN(C_2H_5)_2$		128—130	21,34	7,84	$C_{14}H_{28}AsO_3N_2$	21,53	8,04	146	250
6	$C_6H_5CH_2AsO_3H_2 \cdot HN(C_2H_5)_2$	92,9	130—133	25,12	4,54	$C_{11}H_{20}AsO_3N$	25,58	4,69	600	900
7	$C_6H_5CH_2AsO_3H_2 \cdot HN \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_3$	88,2	158—160	24,39	4,62	$C_{12}H_{20}AsO_3N$	24,89	4,65	492	800
8	4-OH, 3-NO ₂ C ₆ H ₃ AsO ₃ H ₂ · HN(C ₂ H ₅) ₂		178	22,11		$C_{10}H_{17}AsO_6N_2$	22,29		742	1500
9	$n\text{-CH}_3\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_5$	92,9	136—138	22,76		$C_{11}H_{17}AsO_4N_2$	23,70		550	800
10	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ o\text{-CH}_3\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_5 \end{matrix}$	95,0	141—142	22,75	8,07	$C_{11}H_{17}AsO_4N_2$	23,70	8,89	442	800
11	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ n\text{-CH}_3\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot HN(C_2H_5)_2 \end{matrix}$		125—127	22,68		$C_{12}H_{21}AsO_4N_2$	22,56		>5000	
12	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ o\text{-CH}_3\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot HN(C_2H_5)_2 \end{matrix}$		136—138	22,60	8,24	$C_{12}H_{21}AsO_4N_2$	22,56	8,43	2067	4000
13	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ n\text{-CH}_3\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \end{matrix}$	96,4	186—188	19,78		$C_{14}H_{25}AsO_4N_2$	20,37		2883	5000
14	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ n\text{-CH}_3\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot HN \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_3 \end{matrix}$	95,0	106—108	21,00		$C_{13}H_{21}AsO_4N_2$	21,41		275	700
15	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ n\text{-CH}_3\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot HN \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{O} \end{matrix}$	80,0	85	21,04		$C_{12}H_{19}AsO_5N_2$	21,30		2333	5000
16	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ Na_3AsO_3 \end{matrix}$			39,00			39,03		52	75

изменений, появления опухолей на коже, внутренних органах, вес мышей в опыте и контроле сравнительно одинаков. На основании полученных данных можно утверждать, что исследуемые соединения канцерогенными свойствами не обладают.

Изучено действие некоторых препаратов (табл. 1, № 3, 5, 7, 11) на асцитическую опухоль мышей — карциному Эрлиха. Опыты проведены на мышках, препараты вводили подкожно в дозе 20–500 мг/кг на 2-й день после заражения. Эффективность учитывали по выживаемости мышей и путем определения коэффициента активности (K_a) и индекса активности S_* , (¹⁰). На основании полученных данных установлено, что испытанные препараты не стимулируют рост опухоли: количество асцитической жидкости у опытных и контрольных мышей сравнительно одинаково. Фениларсонат бис-(диэтиламмония) и ацетиларсанилат диэтиламмония (№ 5, 11) обладают некоторым антибластомным действием (S_* и K_a равны 60 и 53% соответственно), мыши опытной группы жили дольше контрольных.

Полученные данные дают основание считать, что среди органических соединений мышьяка есть препараты малотоксичные, не обладающие кумулятивным и канцерогенным действием. Эти материалы позволяют продолжить поиск биологически активных мышьякорганических соединений, которые могут найти применение в медицинской и ветеринарной практике.

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

Поступило
20 IV 1974

Казанский государственный
ветеринарный институт
им. Н. Э. Баумана

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Мельников, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 18, № 5, 570, 482 (1973). ² W. D. Buchanan, Toxicity of Arsenic Compounds, Elsevier, London, 1962, p. 1. ³ A. P. Currie, Endocrine Aspects of Breast Cancer, Glasgow, 1957. ⁴ Г. Н. Архипов, Вопросы питания, № 2, 77 (1968). ⁵ Ю. Н. Шувалов, Проблемы ветеринарной санитарии, т. 32, 360 (1969). ⁶ Alan K. Done, Arnold J. Peart, Clinical Toxicology, v. 4 (3), 343 (1971). ⁷ В. А. Орлов, Природа, № 1, 68 (1963). ⁸ М. Л. Бельский, Элементы количественной оценки фармакологического эффекта, Л., 1963. ⁹ R. K. Lim, K. G. Rink et al., Arch. Int. Pharm., v. 130, № 3–4, 336 (1961). ¹⁰ В. А. Чернов. В сборн. стат. Методы экспериментальной химиотерапии, М., 1971, стр. 365.

УДК 547.26'119

ЦИКЛИЧЕСКИЕ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ¹

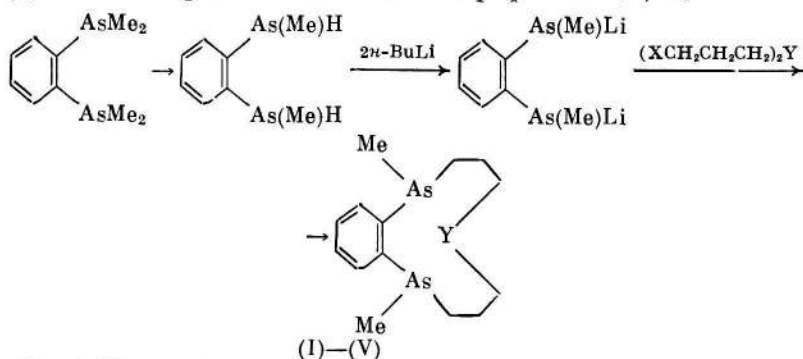
Гамаюрова В. С., Шабрукова Н. В.

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

В настоящий обзор включены работы, касающиеся синтеза и свойств мышьяксодержащих гетероциклов с числом членов в цикле восемь и более. Описаны методы получения и некоторые свойства макроциклов со связями As—C (краун-арсанов), (в том числе тетрадентатных краун-арсанов с экзоциклической боковой цепью, содержащей донорные группы на конце), синтезированных с целью получения селективных катализаторов. Краун-арсаны отличаются от аналогичных фосфорсодержащих макроциклов повышенной стабильностью к окислению. Обобщены результаты по синтезу и строению циклических лигандов со связями As—O и As—S, в том числе арса-аза-окса- и арса-аза-тиа-криптанов и циклических эфиров и тиоэфиров арсенистых кислот.

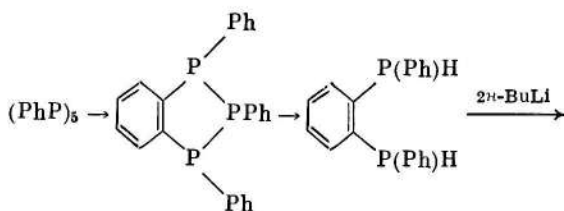
МАКРОЦИКЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ As—C (КРАУН-АРСАНЫ)

Первые макроциклы со связью As—C — циклические третичные арсины и полиарсины, были получены взаимодействием 1,2-бис(метиллитий-арсино)фенилена с различными бис-электрофилами [1, 2]

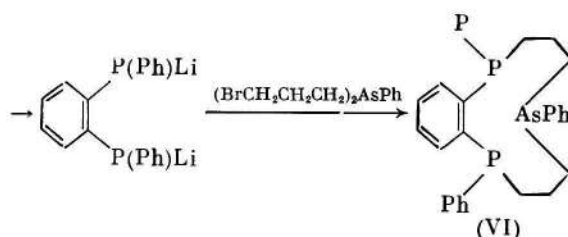


X = Br, Y = AsPh (I); X = Cl, Y = PPh (II); X = SO₃Me, Y = S (III); X = SO₃Me, Y = O (IV); X = Cl, Y = NMe (V).

Фосфор- и мышьяксодержащий макроцикл (VI) синтезирован взаимодействием 1,2-бис(фениллитийфосфино)фенилена с ди(3-бромпропил)фениларсином

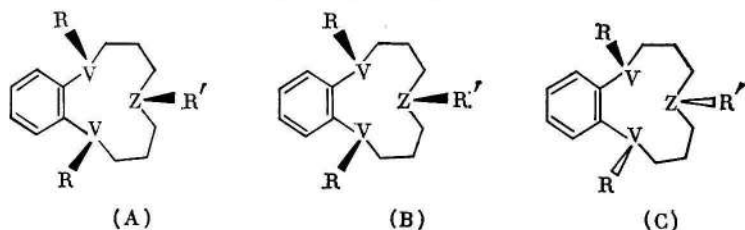


¹ Статья доложена на IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (г. Казань, 13–17 июня 1988 г.)



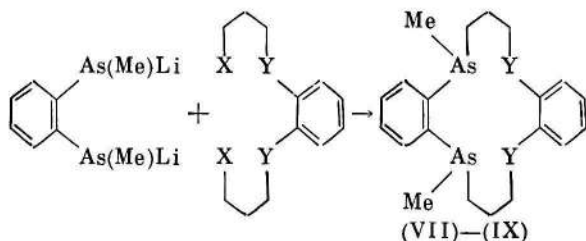
Синтез макроциклов осуществляли в ТГФ в условиях высокого разбавления. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле выход 20—50%.

Известно, циклы такого типа, как соединения I, II, VI могут иметь три пространственных изомера (A, B, C)

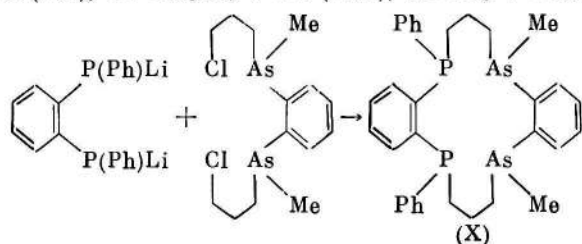


Колоночная хроматография на силикагеле позволила выделить изомеры IA, IB и IIA, IIB. В зависимости от вида изомера при комплексообразовании их с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ были получены различные комплексные соединения. Так, соединения IA и IIA являются *мезо* — *транс*-изомерами и дают тетракарбонильные производные $\text{L} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$, а соединения IB и IIB — *мезо-цис*-изомерами и дают трикарбонильные производные $\text{L} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_3$. Соединение VI является *мезо* — *транс*-изомером и при комплексообразовании с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ дает тетракарбонильный комплекс $\text{L} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$. Циклы III—V могут существовать только в двух изомерных формах (A=B, C). Однако спектроскопические и хроматографические методы анализа указывают на образование только одного изомера A=B. Взаимодействие $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с макроциклом IV дает тетракарбонильный комплекс $\text{L} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$, а с макроциклами III и V — трикарбонильные комплексы $\text{L} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_3$. Изучение электрохимического поведения трикарбонильного комплекса молибдена с макроциклом III методом циклической вольтамперии [3] показало, что мышьяксоодержащий цикл III по сравнению с аналогичным фосфорсоодержащим циклом затрудняет окисление, но образует менее стабильный комплекс.

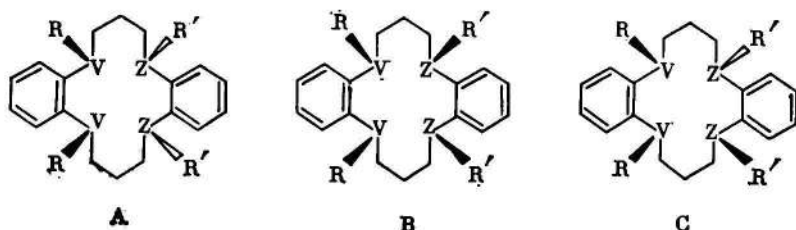
Осуществлен синтез 14-членных тетрадентатных макроциклов аналогичным взаимодействием *бис*-нуклеофилов с *бис*-электрофилами [4]



X = SO_3Me , Y = O (VII); X = SO_3Me , Y = S (VIII); X = Cl, Y = AsMe (IX).

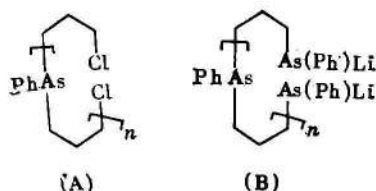


Макроциклы VII—X получены в условиях высокого разбавления с выходами 20—40% и очищены анаэробной хроматографией на силикагеле с последующей перекристаллизацией. Найдено, что VII и VIII образуются преимущественно в виде одного изомера (*цис*-форма). Циклы IX и X получены в виде смеси изомеров. Хроматографическое разделение соединения IX дало три изомера, предположительно А, В и С

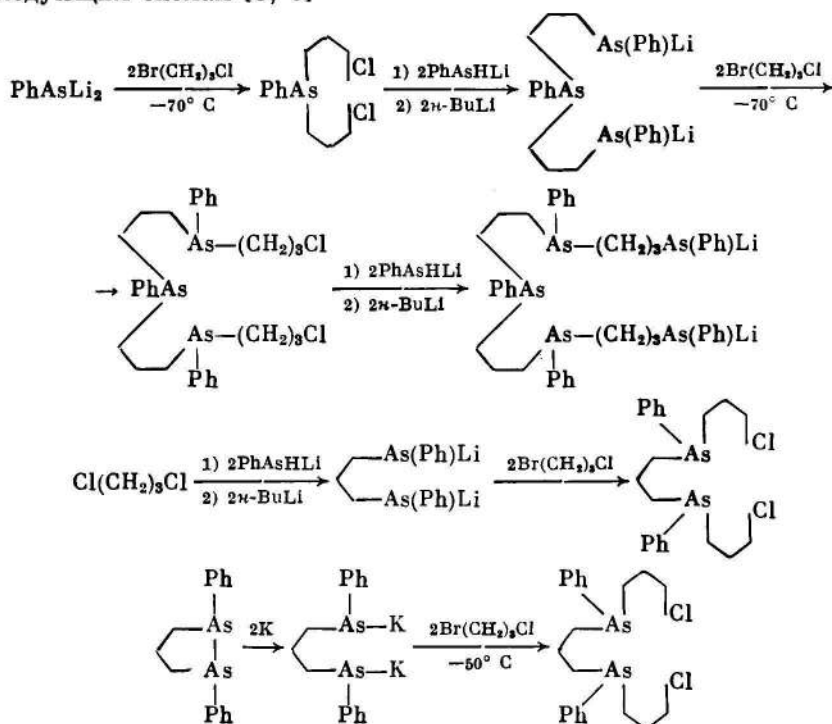


По данным ЯМР ^{31}P цикл X представляет собой смесь двух изомеров, но в индивидуальном виде удалось хроматографически выделить лишь один изомер С.

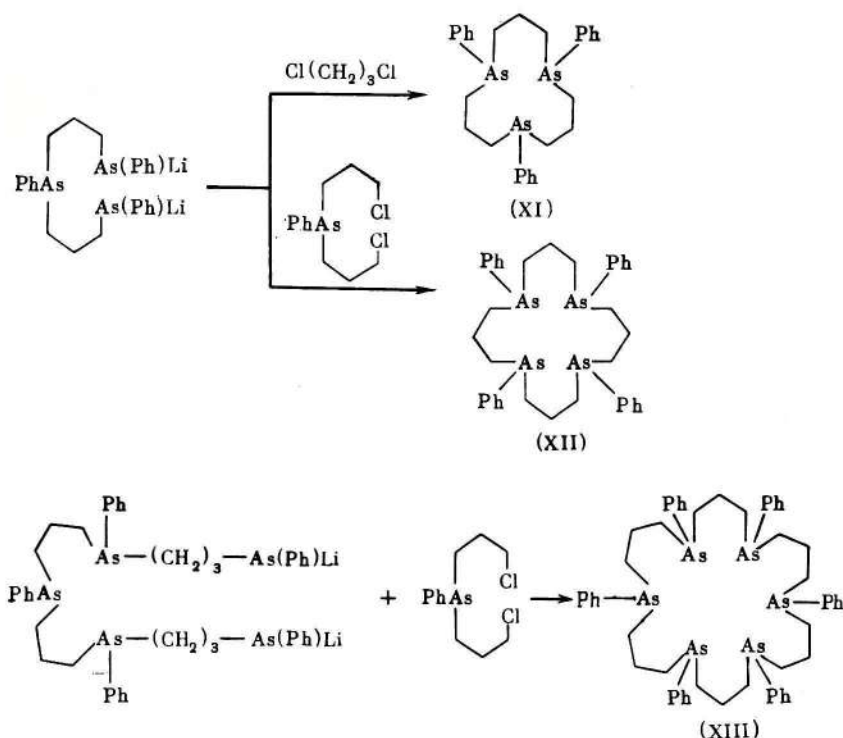
Начиная с 1981 г. Кауфманн и Эннен синтезировали ряд краун-арсанов — 8-, 12-, 14-, 16-, 24- и 28-членные макроциклы — многоэлектронные лиганды для переходных металлов, которые наряду с атомами мышьяка обычно содержали другие доноры — кислород и серу. Для построения краун-арсанов получены дигалогеналкиларсаны типа А и дилитий-алкиларсаны типа В



Синтез этих исходных соединений осуществлен из арсенидов лития по следующим схемам [5, 6]



Взаимодействием вышеуказанных исходных соединений при 20° С в ТГФ в условиях высокого разбавления синтезированы циклические полиарсины (XI)—(XIII) [5, 7]

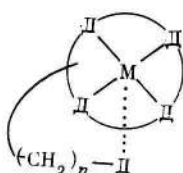


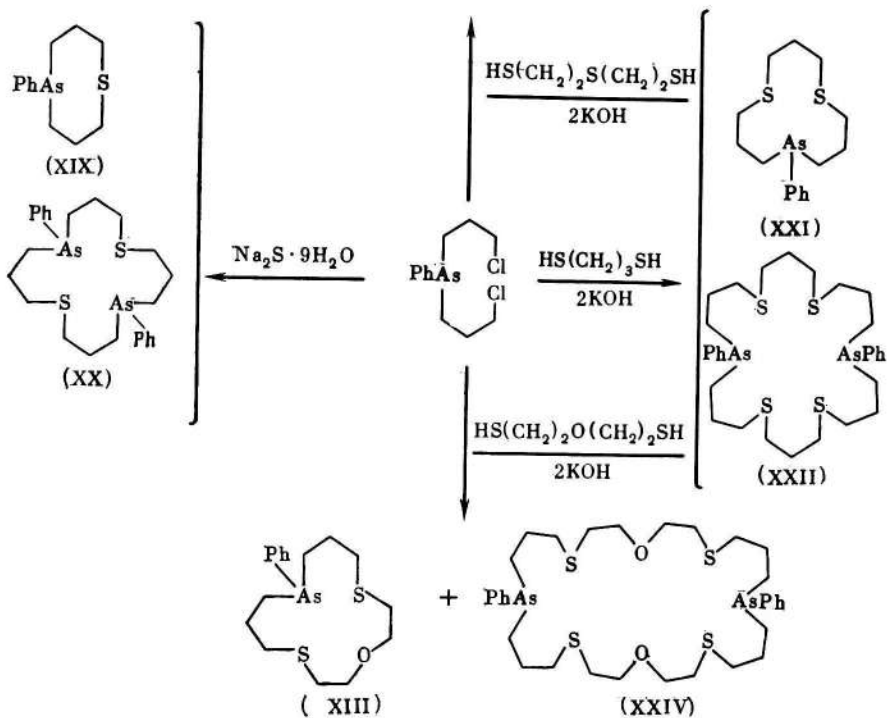
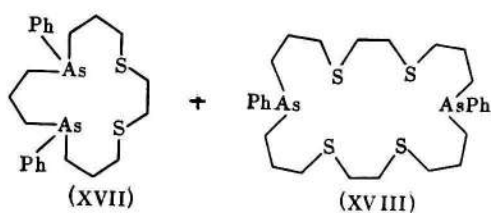
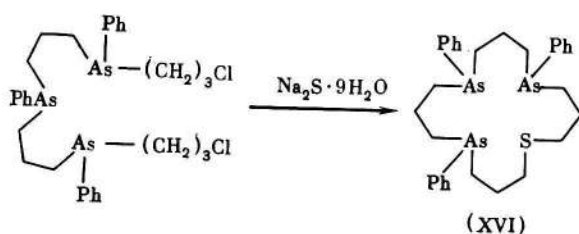
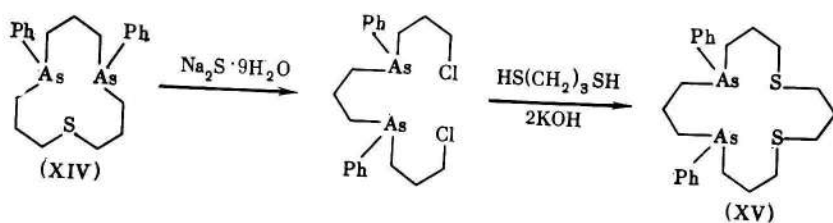
Циклы XI—XIII получены и при другом сочетании исходных соединений, но наибольший выход (XI — 23%, XII — 18%, XIII—12%) был достигнут в данных реакциях. Соединения выделены в виде смеси стереоизомеров колоночной хроматографией; они представляют собой густые масла, устойчивые к окислению кислородом воздуха.

Взаимодействием исходных продуктов с $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и различными дитиолами в щелочной среде были получены гетероциклические лиганды XIV—XXIV, которые наряду с атомами мышьяка содержат другие донорные центры [6, 8]

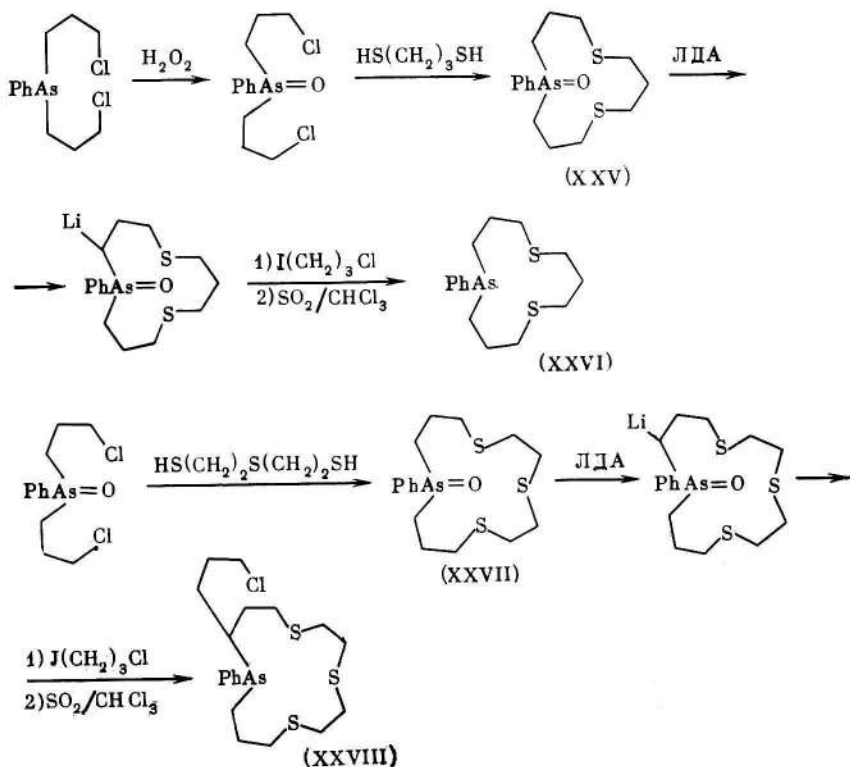
Синтезированные циклы выделены колоночной хроматографией на окиси алюминия с выходами мономерных циклов 27—43%, димерных — 2—7% (соединения XVIII, XX, XXII, XXIV). Все синтезированные макроциклы устойчивы к окислению кислородом воздуха.

Для создания высокоселективных катализаторов синтезированы макроциклические лиганды для переходных металлов, которые, наряду с с четырьмя эндоциклическими донорными центрами As и S, содержат боковые цепи с галогенами или донорными группами на конце [9]. Это было сделано для достижения 5-кратной координации переходных металлов, которые связываются тетраденатным макроциклическим лигандом и донорной группой в боковой цепи

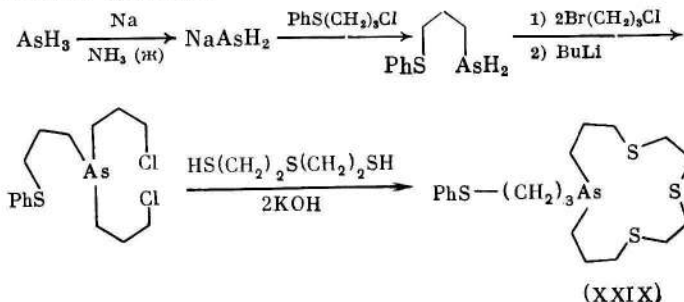




Присоединение боковой цепи к циклу осуществляется двумя путями: через метиленовую группу и по донорному атому. Синтез макроциклических лигандов с боковой цепью, соединенной с циклом через метиленовую группу цикла, проводился окислением ди(3-хлорпропил)фениларсина до соответствующего арсиноксида и последующей его циклизацией с помощью различных дитиолов (циклы XXV и XXVII); алкилирование алкилгалогенидами монолитийпроизводных циклов XXV и XXVII приводит к требуемым лигандам XXVI и XXVIII с выходами 20,4 и 14,8% в расчете на исходный ди(3-хлорпропил)фениларсин



Синтез макроциклического лиганда XXIX с боковой цепью, соединенной с циклом через эндоциклический атом мышьяка, проводили путем предварительного присоединения боковой цепи к арсину, превращения его в дигалогенидипропилпроизводное с последующей циклизацией последнего с помощью дитиола



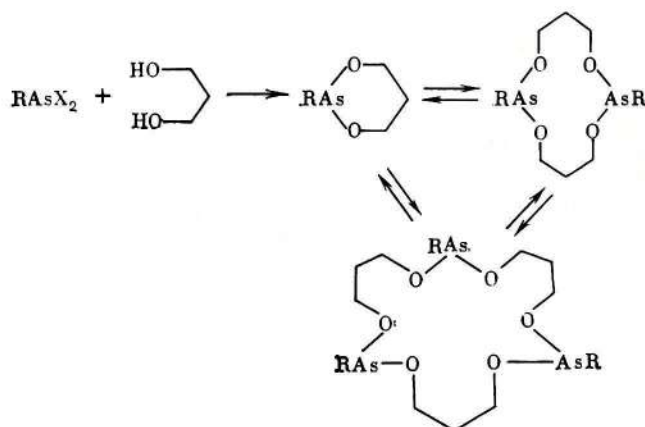
Боковая цепь не препятствует циклизации, выход краун-арсана XXIX в расчете на арсин составляет 41%.

Таким образом, к настоящему времени синтезировано значительное количество краун-арсанов с различными (кроме мышьяка) донорными группами в цикле. В отличие от аналогичных фосфорсодержащих макроциклов они более устойчивы к окислению, что вполне понятно, так как

фосфорильная связь термодинамически более выгодна, чем арсенильная связь [10]. Кроме того, атом мышьяка, являясь более мягким донорным центром, чем атом фосфора, должен легче образовывать комплексы с переходными металлами.

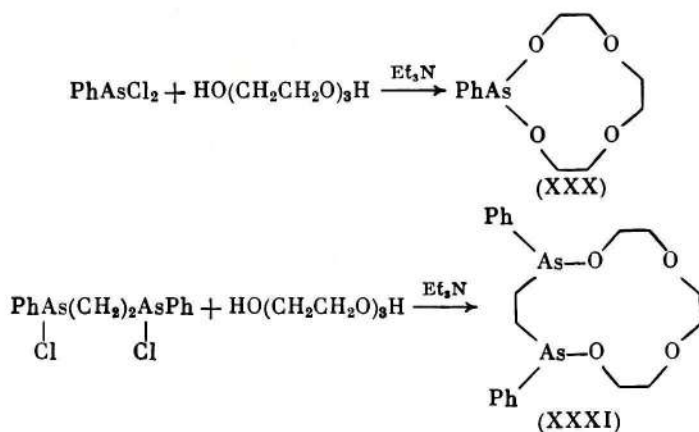
ЦИКЛЫ СО СВЯЗЯМИ As—O И As—S (ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ И ТИОЭФИРЫ АРСЕНИСТЫХ И АРСЕНИСТЫХ КИСЛОТ)

Существование макроциклических эфиров было обнаружено методами ЯМР ^1H и ^{13}C при синтезе 1,3,2-диоксаарсенанов [11]

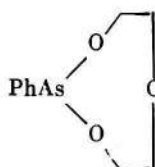


Циклические олигомеры 1,3,2-диоксаарсенанов — димеры и тримеры — присутствуют одновременно в продуктах реакции в различных соотношениях в зависимости от температуры, растворителя и степени разбавления. Выделение олигомеров в химически чистом виде не было осуществлено.

Впервые 11- и 14-членные макроциклы со связью As—O выделены при взаимодействии фенилдиохлорарсина и 1,2-бис(хлорфениларсино)этана с этиленгликолями [12]

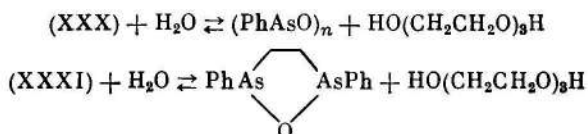


Одновременно, аналогичным взаимодействием фенилдиохлорарсина с диэтиленгликолем был получен восьмичленный цикл

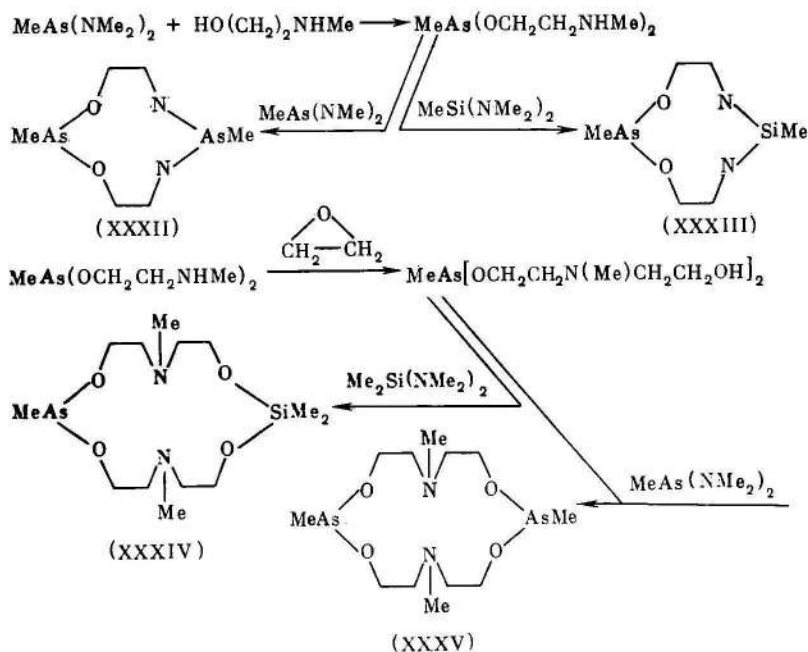


Попытки выделения олигомеров этого цикла не увенчались успехом. Полученные циклы показали высокую термическую стабильность —

методом ДТА не обнаружено признаков разложения до 300° С. Они гидролизуются влагой воздуха с образованием соответствующих арсеноксидов



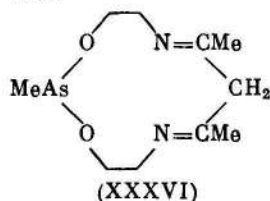
В [13] сообщено о синтезе 10- и 16-членных циклических эфиров из аминоарсинов и этанолметиламина с последующей конденсацией продукта реакции с аминоарсинами и аминосиланами



Строение полученных продуктов подтверждено спектрами ЯМР 1H . Однако приведенная авторами температура кипения 16-членного макроцикла XXXV (90° С/1 торр, что при пересчете по номограмме на давление 0,1 торр составляет 40° С) практически совпадает с температурой кипения

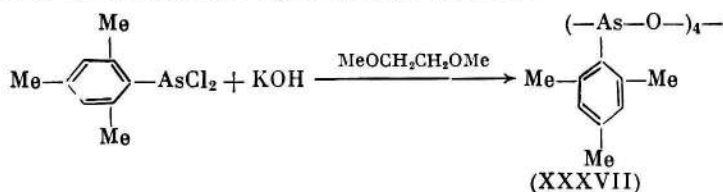
его мономера — восьмичленного цикла (41° С/0,1 торр [14]).

Эфир arsonистой кислоты с аминогруппой в β -положении $MeAs(OCH_2CH_2NH_2)_2$, полученный реакцией аминоарсина с этаноламином, при конденсации с эквимольным количеством ацетилацетона образует 13-членный циклический продукт XXXVI, который по данным спектров ЯМР 1H имеет структуру бис-азометина [15]



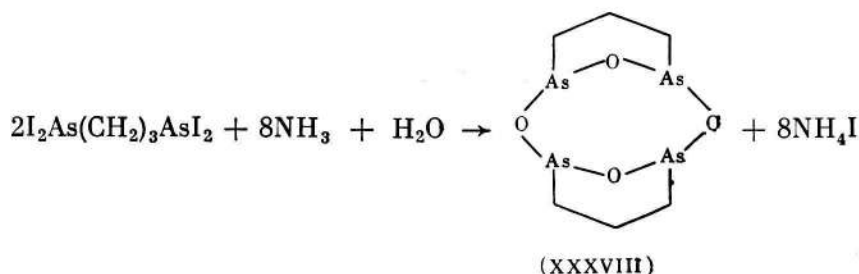
Известно, что гидролиз дигалогенидарсинов приводит к смеси циклических арсеноксидов $(RAsO)_n$, ди-, три-, тетра- и пентамеров, но в основном три- и тетрамеров, что связано с большей устойчивостью этих

циклов [16]. В [17] описан синтез и рентгеноструктурный анализ нового тетрамерного циклического арсеноксида XXXVII



Рентгеноструктурный анализ этого соединения показал, что молекулы XXXVII представляют собой восьмичленные кольца чередующихся атомов мышьяка и кислорода, конформация $(-\text{As}-\text{O}-)_4$ кольца крауно-подобна и напоминает структуру S_8 . Четыре атома кислорода в молекуле XXXVII почти планарны, трансаннулярное расстояние кислород-кислород является приблизительно таким же, как в дибензо-14-краун-4 (3,77 Å). Средняя длина связи As—O составляет 1,790(15) Å, а угол O As O — 98,9(7)°. Предполагается, что по размеру полости цикл может быть ионофором Li^+ . Попытки авторов этой работы синтезировать меньшие циклы $(-\text{As}-\text{O}-)_n$ ($n < 4$) не увенчались успехом.

Гидролиз и тиолиз *бис*(дигалогенидарсино)этанов приводит к трициклическим соединениям, содержащим в своей основе восьмичленные кольца $(-\text{As}-\text{O}-)_4$ или $(-\text{As}-\text{S}-)_4$ [18]. Эллерманном с сотр. [19] получено подобное трициклическое соединение гидролизом *бис*(диодарсино)пропана

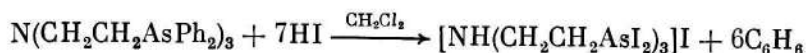


Соединение XXXVIII охарактеризовано спектроскопически (ИК, КР, ЯМР ^1H и масс-спектр). Рентгеноструктурный анализ кристаллов показал, что молекула состоит из трициклической кольцевой системы; основной скелет — восьмичленное кольцо, сравнимое с *эндо-эндо*-структурой N_4S_4 . Атомы мышьяка соединены вместе двумя пропиленовыми цепочками и атомами кислорода, образуя конформацию в форме открытого конверта.

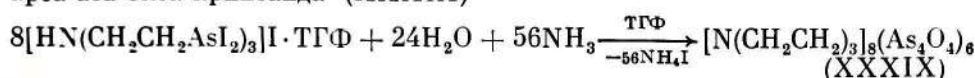
О стойкости и энергетической выгодности образования восьмичленных циклов $(-\text{As}-\text{O}-)_4$ и $(-\text{As}-\text{S}-)_4$ свидетельствуют и другие работы Эллерманна с сотр. [20—22], в которых описано получение и исследование структуры арса-аза-окса- и арса-аза-тиа-криптандов (иначе шарандов, сферандов). Исходными продуктами для их получения служат арсениды щелочных металлов, которые при взаимодействии с *трис*(β-хлорэтил)амином дают продукт замещения атомов хлора на Ph_2As -группу — *N,N,N*-*трис*-(дифениларсиноэтил)амин



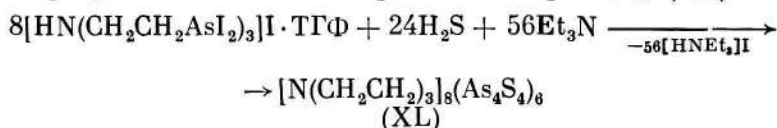
Элиминирование хлора протекает легко, выход продукта ~90%. Последующая его обработка сухим водородом в хлористом метиле приводит к образованию соответствующей соли аммония



обработка которой водно-аммиачной смесью в ТГФ ведет к образованию арса-аза-окса-криптанда (XXXIX)

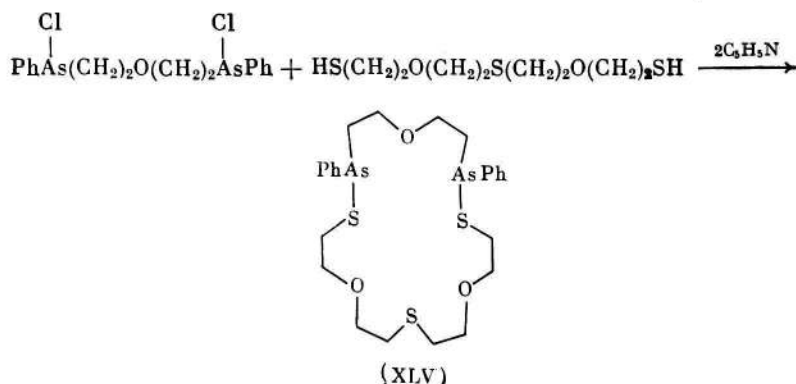
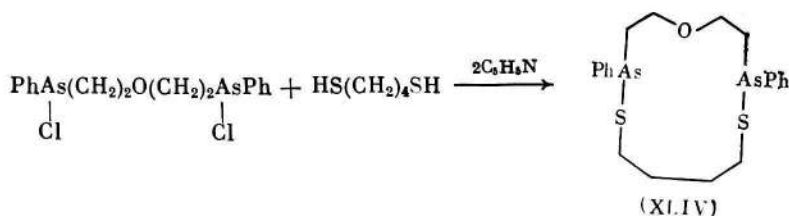
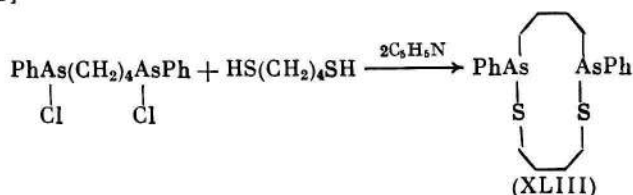


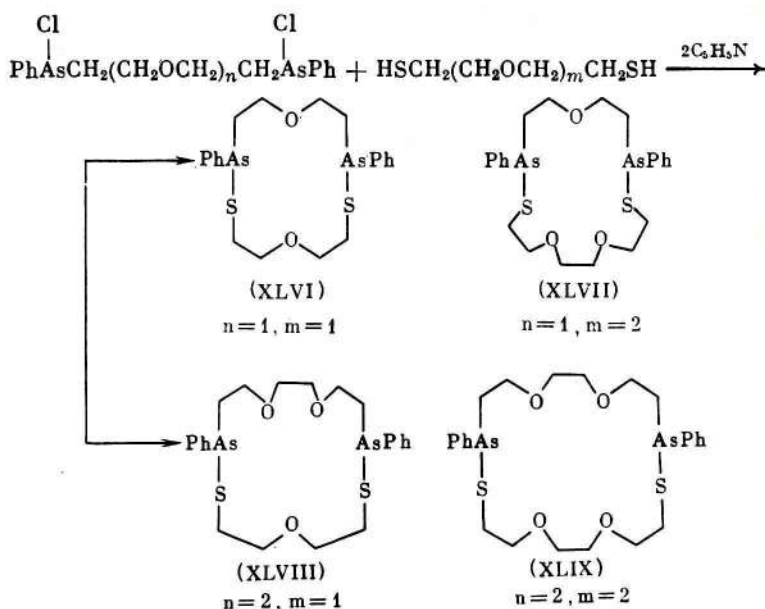
При взаимодействии этой соли со смесью триэтиламина с сероводородом в ТГФ образуется аналогичный арса-аза-тиа-криптанд (XL)



Таким же образом получены и два аналогичных криптанда при использовании β -хлоралкиламина с разветвленной цепью — $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{CHMe})]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (XLI) и $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CHMe}]_8(\text{As}_4\text{S}_4)_6$ (XLII). Рентгеноструктурный анализ криптанда XXXIX показал, что одна молекула состоит из шести восьмичленных $-(\text{As}-\text{O})_4-$ колец, которые соединены вместе триэтиламинными группами, связанными с атомами мышьяка. Восемь атомов азота занимают углы тригонально-искаженного куба, на шести плоскостях которого расположены крауноподобные кольца $-(\text{As}-\text{O})_4-$.

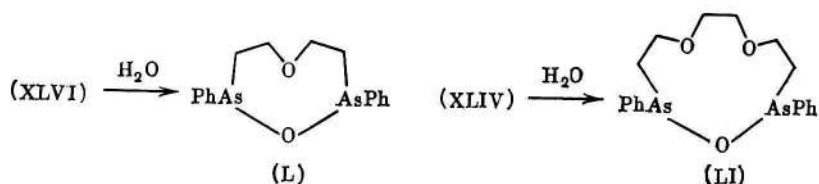
Указанная выше гидролитическая нестабильность макроциклов со связями As—O и известный факт большей устойчивости к гидролизу тиоэфиров кислот трехвалентного мышьяка [23] побудили нас к синтезу макроциклов со связями As—S. Ряд арса-тиа- и арса-окса-тиа-макроциклов с числом атомов в цикле 12, 13, 14, 17 и 20 получен нами при взаимодействии бис(фенилхлорарсино)бутана и бис-фенилхлорарсинов с полиэфирными мостиками между атомами мышьяка [24, 25] с различными дитиолами в органическом растворителе в присутствии акцептора хлористого водорода [26]



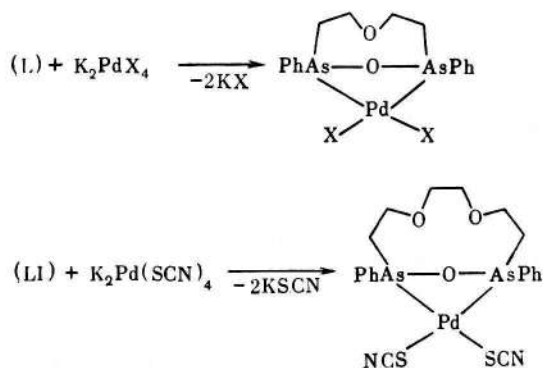


Выходы макроциклов после очистки колоночной хроматографией или многократным осаждением составляют 32—75%. Методы колебательной спектроскопии (ИК и КР), спектры ЯМР ^1H и масс-спектрометрия высокого разрешения, использованные при анализе макроциклов XLIII—XLIX, подтвердили их строение. Исследование термостабильности полученных макроциклов методами ДТА и ДГА показало, что они достаточно термостабильны. Начало потери массы наблюдается для различных циклов в интервале 160—230°С с общей тенденцией повышения термостабильности с увеличением размеров цикла.

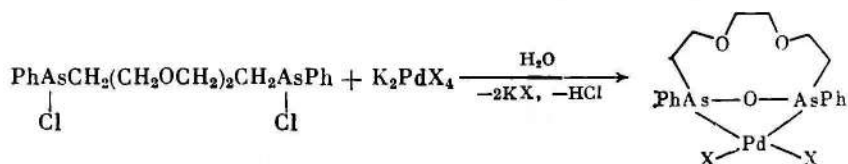
Гидролиз арса-тиа- и арса-окса-тиа-макроциклов в аэробных условиях дает циклические ангидриды бис-фениларсинистых кислот



Указанные циклические ангидриды бис-фениларсинистых кислот получены нами также гидролизом соответствующих бис-фенилхлорарсинов [26, 27]. Эти циклы использованы в качестве лигандов при комплексообразовании с солями Pd (II) [27]. Комплексы состава 1 : 1 получены при смешении ацетоновых растворов лигандов и водных растворов тетрахлор- (или -родано)палладата калия. Исследование комплексов методами колебательной и электронной спектроскопии показало, что они имеют плоско-квадратную геометрию и роданидный ион имеет тиоцианатное строение



Интересно, что такого же типа комплексы образуются и при взаимодействии α, ω -бис(фенилхлорарсино)алканов с солями Pd(II) в водной среде



где X = SCN, Cl, т. е. в координационной сфере палладия происходит катализируемый гидролиз α, ω -бис(фенилхлорарсино)алканов до циклических арсеноксидов.

Таким образом, за последние годы синтезированы разнообразные мышьяксоодержащие циклические лиганды, включающие как мягкие, так и жесткие донорные центры. Однако накопленный потенциал в значительной степени не использован, так как мало данных по строению этих лигандов и еще меньше — по их комплексообразующей способности. Тем не менее эти интересные лиганды позволяют сочетать в одной молекуле различные мягкие и жесткие донорные центры, что должно привести к разнообразию их комплексообразующих свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kyba E. P., Chou S.-S. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 23. P. 7012.
2. Kyba E. P., Chou S.-S. P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 449.
3. Fox M. A., Campbell K. A., Kyba E. P. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 12. P. 4163.
4. Kyba E. P., Chou S.-S. P. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. № 5. P. 860.
5. Ennen J., Kauffmann T. // Angew. Chem. 1981. B. 93. № 1. S. 117.
6. Kauffmann T., Ennen J. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. № 50. P. 5035.
7. Kauffmann T., Ennen J. // Chem. Ber. 1985. B. 118. № 7. S. 2693.
8. Kauffmann T., Ennen J. // Chem. Ber. 1985. B. 118. № 7. S. 2703.
9. Kauffmann T., Ennen J. // Chem. Ber. 1985. B. 118. № 7. S. 2714.
10. Гамаюрова В. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 9. С. 1601.
11. Sazaux L., Gorrichon J.-P., Maroni P., Wolf J.-G. // J. Chem. Res. Synop. 1979. № 6. P. 182.
12. Гамаюрова В. С., Шабрукова Н. В. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. Вып. 12. С. 2796.
13. Thi Phung Hoang, Ba Chi Pham, Kober F. // Chem. Ztg. 1984. B. 108. № 1. S. 13.
14. Kober F., Rühl W. J. // Z. anorg. und allg. Chem. 1976. B. 420. № 1. S. 74.
15. Aslanidis P., Kober F. // Chem. Ztg. 1987. B. 111. № 9. S. 273.
16. Tzschach A., Heinicke J. Arsenheterocyclen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978. S. 234.
17. Arif A. M., Cowley A. H., Pakulski M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. № 3. P. 165.
18. Sommer K. // Z. anorg. und allg. Chem. 1970. B. 376. № 2. S. 150.
19. Ellermann J., Brehm L., Lindner E., Hiller W., Fawzi R., Dickert F. L., Waidhas M. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1986. № 5. P. 997.
20. Ellermann J., Veit A., Lindner E., Hochne S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 382.
21. Ellermann J., Veit A., Lindner E., Hochne S. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 252. P. 153.
22. Ellermann J., Veit A., Moll M. // J. Organometal. Chem. 1986. V. 299. № 1. P. 51.
23. Бельский В. Е., Осипова М. П., Камай Г. X., Чадаева Н. А. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 332.
24. Гамаюрова В. С., Шабрукова Н. В., Халитов Ф. Г., Чернова А. В. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 8. С. 1791.
25. Gamajurova V. S., Shabrukova N. V., Rzechizkaja L. E. // I Intern. Conf. on Heteroatom Chemistry. Kobe, Japan. 1987. Abstracts. PS 1067. P. 134.
26. Гамаюрова В. С., Шабрукова Н. В., Мусин Р. З., Шакиров И. X., Шагидуллин Р. Р. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. Вып. 1. С. 106.
27. Гамаюрова В. С., Шабрукова Н. В., Чернова А. В., Шагидуллин Р. Р., Дорошкина Г. М. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. Вып. 8. С. 1749.

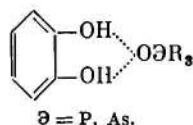
Поступила в редакцию
16.VI.1988

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ОКИСЕЙ АРСИНОВ ДИОЛАМИ

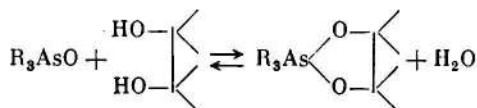
В. С. Гамаюрова, В. К. Гордеев, Б. Д. Чернокальский

Природа арсенильной группы в окисях арсинов и других производных четырехкоординированного мышьяка является объектом многочисленных исследований (см., например, [1-4]). Полярность арсенильной группы больше, чем у фосфорильной группы в соответствующих соединениях, о чем свидетельствуют дипольные моменты (5.50 Д для Ph_3AsO и 4.31 Д для Ph_3PO) [5], более высокая основность окисей арсинов по сравнению с окисями фосфинов [6] и данные колебательной спектроскопии [7]. Большинство исследователей приходит к выводу о семиполярном характере связи арсенильной группы, кратность которой близка к 1.5.

Известно также, что окиси арсинов и фосфинов образуют аддукты с катехолами, которые обладают значительной стабильностью. На основании данных ИК спектров и ЯМР аддуктам приписывается следующая структура [8, 9]:



Все эти данные привели нас к мысли о возможности этерификации окисей арсинов диолами. Для того, чтобы реакция не останавливалась на стадии вышеописанных аддуктов с водородными связями, синтез проводили в среде бензола с азеотропной отгонкой образующейся воды. В результате реакции были получены циклические эфиры пентакоординированного мышьяка — диоксаарсоланы.



Для синтеза были использованы алифатические и ароматические окиси арсинов, в качестве диолов — этиленгликоль, пропиленгликоль и пинакон. Полученные продукты, их некоторые физико-химические свойства и результаты анализа приведены в табл. 1. Все эфиры пентакоординированного мышьяка очень легко гидролизуются влагой воздуха с образованием окисей арсинов и соответствующих диолов.

При использовании в данной реакции двухатомного фенола, в частности пирокатехина, вместо ожидаемого диоксаарсолана получен аддукт с водородными связями, известный в литературе [8]: $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdots \text{HO-C}_6\text{H}_3\text{(OH)-OH}$

В ИК спектре этого аддукта имеется полоса 890 см^{-1} , соответствующая поглощению $\nu(\text{As}=\text{O})$, которое в свободной окиси наблюдается при 885 см^{-1} [7] и широкая полоса $3200\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{O}-\text{H})$. Очевидно, в этом аддукте возникают настолько прочные водородные связи, что не происходит их разрушения при кипячении в бензольном растворе.

Диоксаарсоланы пентакоординированного мышьяка были получены также встречным синтезом — взаимодействием трифенилдихлорарсина с гликолями в присутствии триэтиламина.

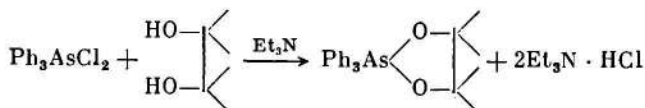


ТАБЛИЦА 1
Свойства эфиров пентакоординированного мышьяка

№ п. п.	Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				С	Н	As		С	Н	As
1		91.5 59.3 ^а	108—110 108—109	66.01 65.95	4.99 5.00	20.78 20.70	C ₂₀ H ₁₉ AsO ₂	65.61	5.19	20.46
2		78.0	92	68.19	6.61	19.34	C ₂₄ H ₂₇ AsO ₂	68.27	6.39	17.75
3		91.5	105—106			19.99	C ₂₁ H ₂₁ AsO ₂			19.71
4 ^б		34.8	Т. кип. 139—141° С (1.5 мм рт. ст.)	43.04	8.84	34.14	C ₈ H ₁₉ AsO ₂	43.25	8.56	33.73
5 ^в		66.77	126.5—127	66.49	4.28	16.89	C ₂₄ H ₂₁ AsO ₃	66.70	4.88	17.34

Примечание. а) Из Ph₃AsCl₂. б) n_D^{20} 1.4884, в) Т. пл. 127—128° С [°].

Свойства 2,2,2-трифенил-1,3,2-диоксаарсолана, полученного двумя методами, совпадают (табл. 1, соед. № 1).

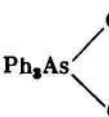
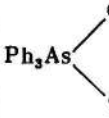
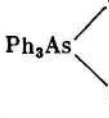
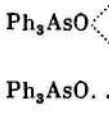
Попытка получить ациклические эфиры пентакоординированного мышьяка этерификацией окисей арсинов одноатомными спиртами (бутиловый, трет.-бутиловый) не привела к желаемому результату, вероятно, вследствие еще меньшей гидролитической и термической устойчивости этих эфиров по сравнению с диоксаарсоланами.

Была предпринята также попытка получить ациклические эфиры пентакоординированного мышьяка реакцией дихлорида трифениларсина с одноатомными спиртами в присутствии оснований. Были использованы трет.-бутиловый спирт и трифенилметанол. Вместо ожидаемых эфиров были получены аддукты, которым, вероятно, можно приписать следующее строение $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \cdot \text{HOAsR}_3$. Этим аддуктам соответствуют данные элементного анализа, ПМР и ИК спектроскопии. В ПМР спектре аддукта с трифенилметанолом химический сдвиг гидроксильного протона сдвинут в сторону слабого поля на 0.24 м. д. по сравнению с таковым в свободном трифенилметаноле (табл. 2, соед. №№ 5 и 6). Это может служить доводом в пользу того, что в аддукте гидроксильный протон связан водородной связью.

Строение полученных эфиров пентакоординированного мышьяка подтверждается ИК спектрами и ЯМР. В табл. 2 приведены химические сдвиги протонов в эфирах пентакоординированного мышьяка. Фенильные протоны в исследованных эфирах проявляются в виде сложных мультиплетов в области 7.16—7.75 м. д., причем при использовании в качестве растворителя четыреххлористого углерода происходит расщепление сигнала фенильных протонов на две и или три группы сигналов; в ДМСО и метиленхлориде такого расщепления не наблюдается. Расщепление сигнала фенильных протонов можно объяснить пространственной неэквивалентностью фенильных колец. Известно, что соединения пентакоординированного мышьяка имеют тригонально-бипирамидальную структуру, причем две аксиальные связи значительно длиннее эквато-

ТАБЛИЦА 2

Химические сдвиги эфиров пентакоординированного мышьяка и аддуктов окисей арсинов со спиртами (м. д.; стандарт — ГМДС)^а

№ п. п.	Соединение	Растворитель	C_6H_5	OCH_3	CH_3	$\text{OCH}(\text{OH})$
1		CCl_4 CH_2Cl_2	7.53, 7.45 7.63	3.43 с 3.63	—	—
2		CCl_4 DMCO-d_6	7.27, 7.50 7.75 7.62	— —	1.25, 1.55 1.05, 1.07	— —
3		CCl_4	7.50, 7.40 7.16 сл. м	3.2 сл. м	0.87 д	4.7
4		DMCO-d_6	7.67, 6.67 сл. м	—	—	—
5	$\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \cdot \text{HOAsPh}_3$	DMCO-d_6	7.25 7.63	—	—	6.94
6	Ph_3COH	DMCO-d_6	7.26	—	—	6.70

Примечание. а) Сокращения: с — синглет, д — дублет, сл. м — сложный мультиплет.

риальных [10]. Так как атомы кислорода не могут занимать два аксиальных положения, что привело бы к значительному искажению цикла, то в любой другой конфигурации по крайней мере два фенильных кольца будут неэквивалентными.

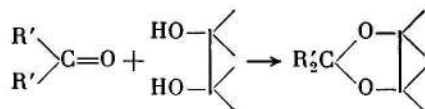
В ПМР спектре 2,2,2-трифенил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаарсолана сигналы метильных групп расщепляются на два сигнала (табл. 2), очевидно, вследствие того, что одна из них занимает аксиальное, а другая экваториальное положение по отношению к атому углерода. Интегральные интенсивности на спектрах соответствуют составу исследуемых продуктов.

В ИК спектрах исследуемых продуктов наблюдаются интенсивные полосы при 680—695 $[\nu(\text{As}=\text{O})]$, 900—910 $[\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O})]$, 1032—1050 см^{-1} $[\nu(\text{C}-\text{O})]$, а также полосы в области 1445—1600 см^{-1} , соответствующие колебаниям фенильных колец [11]. Характеристическая полоса $\nu(\text{As}=\text{O})$ при 885 см^{-1} отсутствует.

Была предпринята попытка этерифицировать окиси фосфинов диолами в условиях, аналогичных вышеописанным, с целью получения соответствующих диоксафосфоланов. В качестве исходных были использованы окиси трифенил- и трибутилфосфина и этиленгликоль. Спектры ЯМР ^{31}P выделенных после многочасового кипячения в бензоле продуктов показывают, что они являются исходными окисями фосфинов (сигнал при —44 м. д. для Bu_3PO и —29 м. д. для Ph_3PO ; стандарт 85% H_3PO_4).

Известно, что окиси стибинов этерифицируются диолами с образованием соответствующих диоксастиболанов [12].

Для карбонилсодержащих соединений нуклеофильное присоединение по карбонильной группе носит общий характер. В частности, кетоны взаимодействуют с α -гликолями, количественно образуя соответствующие циклические кетали [13].



Механизмы реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе детально исследованы [14, 15].

Поскольку образование пентакоординированных соединений азота невозможно, то в пятой группе периодической системы для соединений, содержащих связь $\text{Э} \rightarrow \text{O}$ ($\text{Э}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), нуклеофильное присоединение по этой связи с образованием соответствующих пентакоординированных соединений осуществляется только для тяжелых атомов (начиная с четвертого периода).

Исходя из аналогии с карбонильными соединениями, можно предполагать, что механизм реакции окисей арсинов с диолами основан на переносе протона от диола на кислород арсенильной группы с одновременным образованием связи мышьяк—кислород и последующей дегидратацией образующегося промежуточного продукта. Реакция может протекать и по типу циклического синхронного переноса.

На основании этих представлений можно объяснить, почему окиси фосфинов, в которых фосфорильная группа труднее протонируется, чем арсенильная в окисях арсинов, не вступают в реакцию с диолами. Кроме того известно, что фосфорильная группа обладает исключительно высокой термодинамической стабильностью и ее образование является движущей силой многих реакций, а восстановление происходит чрезвычайно трудно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР снимали на приборе «Tesla» BS 487C. ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20. Вещества снимали в виде суспензии в вазелиновом масле, предварительно осушенном металлическим натрием, или в растворе свежеперегнанного сухого четыреххлористого углерода.

Из-за высокой гидролитической неустойчивости исследуемых веществ подготовку образцов к записи проводили в специальной камере над фосфорным ангидридом.

2,2,2 - Т р и ф е н и л - 1,3,2 - д и о к с а а р с о л а н . а. Из окиси трифениларсина. В круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина—Старка и обратным холодильником, помещали 12.5 г окиси трифениларсина и 300 мл безводного бензола. После полного растворения окиси трифениларсина добавляли 6 г абсолютного этиленгликоля и реакционную смесь кипятили в течение 24 ч. О ходе реакции судили по выделению воды в отстойнике насадки Дина—Старка. По окончании реакции растворитель удаляли в вакууме, полученный кристаллический продукт очищали перекристаллизацией из четыреххлористого углерода, затем промывали абсолютным диэтиловым эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе. Выход продукта после очистки 12.8 г (91.5%). Результаты анализа приведены в табл. 1.

В ИК спектре имеется полоса при 695 см^{-1} , соответствующая колебанию $\nu(\text{As—O})$, полосы $910\text{ }[\nu(\text{O—C—C—O})]$ и $1050\text{ }[\nu(\text{C—O})]\text{ см}^{-1}$.

б. Из трифенилдихлорарсина. Исходный трифенилдихлорарсин получали взаимодействием окиси трифениларсина с хлористым тионилем в среде ацетонитрила [16]. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 6.32 г дихлорида трифениларсина в 100 мл безводного бензола, затем по каплям добавляли 2 г абсолютного этиленгликоля и 5 г триэтиламина в бензоле. Реакцию проводили в токе сухого аргона. От реакционной смеси отфильтровывали выпавший осадок хлористоводородного триэтиламония, затем в вакууме удаляли растворитель. Полученный кристаллический продукт перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода, промывали абсолютным диэтиловым эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе. Выход продукта после очистки 3.71 г, т. пл. $108\text{--}109^\circ\text{ С}$. Продукт хорошо растворим в ацетоне, ацетонитриле, хлороформе, хуже — в бензоле и четыреххлористом углероде.

2,2,2 - Т р и ф е н и л - 4,4,5,5 - т е т р а м е т и л - 1,3,2 - д и о к с а а р с о л а н получали по методике а. Очистку продукта проводили осаждением из ацетонового раствора петролевым эфиром и последующей промывкой диэтиловым эфиром и сушкой в вакуум-эксикаторе. В ИК спектре этого продукта имеются полосы: $695\text{ }[\nu(\text{As—O})]$, $910\text{ }[\nu(\text{O—C—C—O})]$, $1032\text{ }[\nu(\text{C—O})]\text{ см}^{-1}$.

2,2,2 - Т р и ф е н и л - 5 - м е т и л - 1,3,2 - д и о к с а а р с о л а н получен и очищен аналогично методике а. В его ИК спектре имеются полосы: 695 и 680 см^{-1} , относящиеся к колебанию $\nu(\text{As—O})$, $900\text{ }[\nu(\text{O—C—C—O})]$, $1050\text{ }[\nu(\text{C—O})]\text{ см}^{-1}$.

А д д у к т т р и ф е н и л д и х л о р а р с и н а с т р и ф е н и л м е т а н о л о м. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 4.7 г трифенилдихлорарсина в абсолютном бензоле или ксилоле и 6.5 г трифенилметанола, смесь нагревали до полного растворения компонентов. Затем по каплям добавляли 2.5 г триэтиламина в абсолютном бензоле. Осадок образующейся аммониевой соли отфильтровывали, затем из фильтрата в вакууме удаляли растворитель. Образующийся продукт очищали перекристаллизацией из ксилола, выход 6.2 г (89%). Т. пл. $163\text{--}164.5^\circ\text{ С}$. В ИК спектре аддукта имеется полоса 860 см^{-1} , которую можно отнести к колебанию $\nu(\text{As=O})$ и широкая полоса от 2600 до 3000 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связей C—H и O—H. Найдено %: C 76.50; H 5.79; As 12.54. $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{AsO}_2$. Вычислено %: C 76.74; H 5.21; As 12.61.

А д д у к т т р и ф е н и л д и х л о р а р с и н а с т р е т . - б у т и л о в ы м с п и р т о м получали по аналогичной методике. Выход аддукта 18.5%, т. пл. $159\text{--}160^\circ\text{ С}$. Продукт хорошо растворим в диметилсульфоксиде, очень трудно в бензоле, нерастворим в диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде. Найдено %: C 66.31; H 5.26; As 18.30. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{AsO}_2$. Вычислено %: C 66.68; H 6.31; As 18.92.

В ы в о д ы

Окиси арсинов этерифицируются алифатическими α -диолами с образованием циклических эфиров пентакоординированного мышьяка.

Циклические эфиры пентакоординированного мышьяка были получены также встречным синтезом из дихлорида трифениларсина и диолов в присутствии основания.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Н. А. Любосветова, Б. Д. Чернокальский, ДАН СССР, 230, 893 (1976).
- [2] J. P. Fayet, M. Pradaurol, M. Durand, Bull. Soc. chim., 1972, 63.
- [3] J.-P. Laurent, M. Durand, F. Gallais, C. r., 264C, 1005 (1967).
- [4] Б. Д. Чернокальский. Дисс., Казань (1969).
- [5] K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem., 250, 268 (1943).
- [6] А. С. Гельфонд, Ю. Г. Галяметдинов, Н. А. Халикова, Б. Д. Чернокальский, ЖОХ, 46, 2077 (1976).
- [7] Р. Р. Шагидуллин, И. А. Ламанова, А. К. Уразгильдеева, ДАН СССР, 174, 1359 (1967).
- [8] H. Schindlbauer, H. Stenzenberger, Monatsh. Chem., 99, 2468 (1968).
- [9] F. F. Farris, W. R. Robinson, J. Organometal. Chem., 31, 375 (1971).
- [10] Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, А. Е. Калинин, В. Г. Андрианов, Т. Н. Сальникова. Кристаллохимия. Изд. ВИНТИ, М., т. 12, 139 (1977).
- [11] В. С. Гамаюрова, В. К. Кузьмин, Б. Д. Чернокальский, Р. Р. Шагидуллин, ЖОХ, 44, 1937 (1974).
- [12] F. Nerdel, I. Buddrus, K. Höher, Chem. Ber., 97, 124 (1964).
- [13] К. Неницеску. Органическая химия, т. 1. Изд. ИЛ, 641 (1963).
- [14] К. Ингольд. Теоретические основы органической химии. Изд. «Мир», 820 (1973).
- [15] У. Р. Дженкс, в кн. «Современные проблемы физической органической химии». Изд. «Мир», 342 (1967).
- [16] Пат. ФРГ 1 192 205 (1965); С. А., 63, 8405 (1965).

Поступило в Редакцию
5 июля 1978 г.
ЖОХ, т. 49, в. 4

Казанский химико-технологический
институт

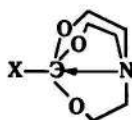
АРСАТРАНЫ

В. С. Гамаюрова, Н. В. Шабрукова, И. И. Чететкина,
Т. А. Зябликова, И. П. Липатова, Ю. В. Чугунов

УДК 547.26:541.49

Синтезированы циклические арсениты — потенциальные трициклические арсатраны, которые исследованы методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектропии. Особенностью этих соединений является легкость их протонирования по атому азота.

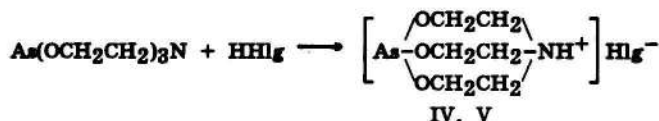
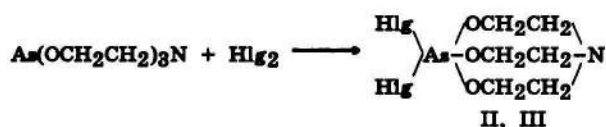
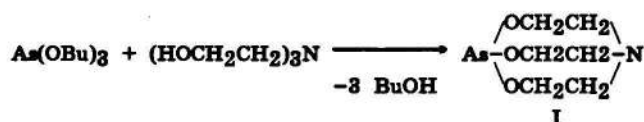
В литературе описаны трициклические атрановые элементоорганические соединения, в которых элемент участвует во внутримолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии с атомом азота.



$E = \text{Si, Sn, Ge, V, Ti, Mo, Zn, P}$.

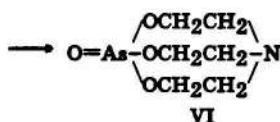
К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по физико-химическим исследованиям атрановых соединений, результаты которых свидетельствуют о существенном влиянии трансаннулярной связи $E \cdots N$ на их пространственную и электронную структуру, а в ряде случаев и на реакционную способность. Литература по мышьяксодержащим атрановым системам ограничивается несколькими работами [1–3], и все они посвящены бициклическим арсатранам. Сведения о трициклических арсатранах, наличии и характере трансаннулярной связи $\text{As} \cdots \text{N}$ в литературе отсутствуют.

Данная работа посвящена синтезу и исследованиям циклических арсенитов — потенциальных арсатранов. Синтез основного соединения этого ряда 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (I) осуществлен переэтерификацией трибутиларсенита триэтаноламином при нагревании и непрерывной отгонке бутилового спирта. Хлорированием и бромированием соединения (I) в растворе получены его дихлор- и дибромпроизводные (II, III). Взаимодействием соединения (I) с хлористым водородом в спиртовой среде и с бромистоводородной кислотой получены соответствующие аммониевые соли (IV, V).



$\text{Hlg} = \text{Cl}$ (II, IV), Br (III, V).

Из эквимольных количеств трибутиларсената и триэтанолamina при нагревании и непрерывной отгонке бутанола получен 1-оксо-5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекан (VI).

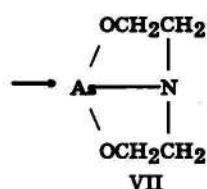
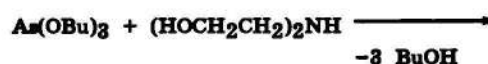


Соединение (VI) чрезвычайно гигроскопично и выделено при перекристаллизации из этанола в виде кристаллогидрата $\text{As}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Все полученные соединения (I–VI) представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и нерастворимые в органических растворителях, за исключением низших алифатических спиртов, диметилформ-

амида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО), причем в низших спиртах они растворимы ограниченно, а при растворении в ДМФА и ДМСО происходит их частичное разложение.

Переэтерификация трибутиларсенита диэтанол-амином при нагревании реакционной смеси и отгонке бутанола ведет к выделению 3 молекул бутанола и образованию синтезированного ранее другими методами 5-аза-2,8-диокса-1-арсабицикло[3.3.0]октана (VII).



Соединение (VII) идентифицировано по физико-химическим константам и спектру ЯМР ^1H [4].

Таблица 1

Арсатраны (I–VI)

№	Выход, %	Т. пл. (т. разл.), °C	Найдено, %					Формула	Вычислено, %				
			C	H	As	Hg	N		C	H	As	HgI	N
I	90.9	247	32.98	5.56	34.12	—	6.42	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AsNO}_3$	32.58	5.43	33.94	—	6.33
II	51.9	(187)	24.97	4.30	25.98	24.63	5.00	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AsCl}_2\text{NO}_3$	24.68	4.11	25.71	24.27	4.79
III	58.0	(215)	1.23	3.42	19.81	42.11	3.92	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AsBr}_2\text{NO}_3$	18.93	3.15	19.79	41.97	3.68
IV	65.9	(170)	27.31	4.88	29.20	14.10	5.61	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AsNO}_3 \cdot \text{HCl}$	27.98	5.05	29.13	13.79	5.44
V	93.9	(193)	24.00	4.63	24.92	26.81	4.99	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AsNO}_3 \cdot \text{HBr}$	23.87	4.31	24.85	26.47	4.64
VI	55.0	105	24.67	6.73	25.92	—	4.99	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AsNO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	24.74	6.19	25.77	—	4.81

Таблица 2

ИК спектры арсатранов (I–VI), cm^{-1}

№	$\nu(\text{As}-\text{O})$	$\nu(\text{As}=\text{O})$	$\nu[(\text{As})\text{O}-\text{C}]$
I	545 с, 563 с	582 с, 595 с	1040 о. с, 1075 о. с
II	535 с, 545 с	570 с	1010–1100 о. с
III	530 с, 545 с	570 с	1010–1100 о. с
IV ^a	530 с, 545 с	575 с	1005–1110 о. с
V ^a	530 с, 550 с	600 с	1010–1110 о. с
VI ^b	535 с, 545 с	575 с	1010–1110 о. с

Примечание. а) $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ 2500–2800 cm^{-1} . б) $\nu(\text{As}=\text{O})$ 920 о. с.

Физико-химические свойства и результаты элементного анализа соединений (I–VI) представлены в табл. 1.

Соединения (I–VI) исследовали методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии. Согласно предполагаемому строению этих соединений, можно ожидать появления в ИК спектрах для группы

$\text{As}-\text{O}$ в циклах ν_s и $\nu_{as}(\text{AsO}_3)$. Хотя данные о частотах колебаний связей $\text{As}-\text{O}$ в группе

$\text{As}-\text{O}$ в циклических соединениях в литературе отсутствуют, но в спектрах триалкиларсенитов эта группа проявляется в виде сильных узких полос в области 600–700 cm^{-1} [5], в диоксаарсоланах и спироарсоланах колебания групп $\nu_s(\text{As}=\text{O})$ и $\nu_{as}(\text{As}=\text{O})$ находятся в области 610–680 cm^{-1} [6,7]. В спектре 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (I) на-

блюдаются ν_s и ν_{as} группы $\text{As}-\text{O}$ в области

545—595 см⁻¹ (табл. 2). Кроме указанных полос в области 1040—1075 см⁻¹ находится полоса поглощения, отнесенная к скелетным колебаниям атранового остова $\nu(\text{AsOC})$ [5]. Анализ ИК спектров соединений (II—VI) показывает что для них также наблюдаются колебания

групп $\text{As}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{As}-\text{O}$ (табл. 2). Таким

образом, при изменении координации атома мышьяка или атома азота спектральные пара-

метры колебаний групп $\text{As}-\text{O}$ и $\text{As}-\text{O}-\text{C}$

изменяются мало. В спектрах солей (IV, V) полосы валентных колебаний $\text{As}-\text{O}-\text{C}$ лишь незначительно смещаются в низкочастотную область спектра (10—30 см⁻¹) относительно их положения в спектре соединения (I). Сохранение максимумов полос в области 530—575 см⁻¹, отнесенных к скелетным колебаниям арсатранового остова, свидетельствует о присутствии циклической системы, характерной для исходной молекулы арсатрана (I). Кроме того, в рассматриваемых комплексах появляется новая группа полос в области 2500—2800 см⁻¹, характерная для солей триалкиламинов с HCl и HBr [8,9], т. е. комплексообразование арсатрана (I) с HCl и HBr происходит за счет азота, а связи $\text{As}-\text{O}-\text{C}$ сохраняются. В соединениях (II, III) наличие связи $\text{As}-\text{Hlg}$ также подтверждено данными ИК спектроскопии. Валентные колебания связи $\text{As}-\text{Cl}$ в соединении (II) проявляются в виде двух узких полос при 310 и 396 см⁻¹, а валентные колебания связи $\text{As}-\text{Br}$ в соединении (III) — в виде узких полос при 344 и 395 см⁻¹. В ИК спектре соединения (VI) полоса поглощения связи $\text{As}=\text{O}$ наблюдается при 920 см⁻¹, в то время как для триалкиларсенатов $\text{As}(\text{O})(\text{OR})_3$ полоса поглощения арсенильной группы проявляется в широком интервале 955—

980 см⁻¹ в зависимости от природы R [10].

Интерпретация валентных колебаний координационной связи $\text{As}+\text{N}$ в арсатранах (I—VI) затруднительна, поскольку в области ее проявления 545—600 см⁻¹ (данные для аминокарбинов [11]) происходит наложение полос поглощения

$\nu(\text{As}-\text{O})$ и $\nu(\text{As}-\text{O})$.

Для идентификации арсатранов (I, VI) был использован масс-спектральный метод. Режим ионизации — «термическое распыление». В качестве элюента использовали смесь метанол—вода, 9:1. В результате «термического распыления» арсатраны образуют квазимолекулярные ионы $[\text{MH}]^+$.

		$M_{\text{найд}}$	$M_{\text{выч}}$
I	$\text{As}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}$	222	222
VI	$\text{As}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}$	238	238

Следовательно, оба приведенных соединения являются мономерами и в водном растворе существуют в протонированной форме.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C соединений (I—VI) снимали в дейтерированной воде из-за нерастворимости или незначительной растворимости этих соединений в органических растворителях. Параметры спектров приведены в табл. 3.

В спектрах ЯМР ¹H сигналы метиленовых протонов полуколец $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ регистрируются при рабочей частоте спектрометра 250 МГц как система A_2X_2 в виде двух триплетов, а при частоте 60 МГц — как четырехспиновая система $AA'XX'$, из которой можно оценить только сумму двух усредненных во времени констант спин-спинового взаимодействия $N = J + J'$, где $J = 1/2(J_{\text{транс}} + J_{\text{гош}})$, $J' = 1/2(J'_{\text{гош}} + J''_{\text{гош}})$, $J_{\text{транс}}$, $J_{\text{гош}}$, $J'_{\text{гош}}$, $J''_{\text{гош}}$ — вицинальные КССВ

Таблица 3

Параметры спектров ЯМР ¹H, ¹³C арсатранов (I—VI) в D₂O

№	Спектр ЯМР ¹ H			Спектр ЯМР ¹³ C			
	$\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2\text{N})$	$N = J + J'$	$\delta_{\text{C}}(\text{OCH}_2)$	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2\text{N})$	$^1J_{(\text{OC},\text{H})}$	$^1J_{(\text{N},\text{CH})}$
I	3.81	2.96	12	58.13	55.80	143.6	139.6
II	4.05	3.55	10	55.61	55.29	143.9	144.0
III	4.06	3.60	10	55.54	55.24	144.2	144.9
IV	4.00	3.43	12	55.34	55.29	144.2	144.5
V	4.10	3.60	10	55.57	55.29	144.8	144.7
VI	4.05	3.55	11	55.42	55.15	144.2	144.6

между метиленовыми протонами. По-видимому, в арсатранах происходит быстрая инверсия метиленовых протонов полуколец при комнатной температуре в D_2O , так же как и в силатранах [12]. Относительной мерой нуклеофильности и чувствительности к внутримолекулярному взаимодействию $As+N$ в арсатранах могут служить величины химических сдвигов протонов метиленовых групп, связанных с атомом азота. Обычно при переходе атома азота в аммониевое состояние или при участии его неподеленной пары в координационной связи сигналы протонов метиленовой группы, связанной с атомом азота, испытывают парамагнитный сдвиг на 0.5—0.8 м. д. [12]. В спектре ЯМР 1H арсатрана (I) сигналы протонов метиленовых групп, связанных с атомом кислорода, проявляются в области 3.81 м. д., а сигналы протонов метиленовых групп у атома азота — при 2.96 м. д. (табл. 3). Сравнение этих значений с соответствующими значениями третичных аминов, ациклических и циклических аналогов [13—15], в которых внутримолекулярная координационная связь между атомами азота и мышьяка отсутствует, показало, что значения химических сдвигов протонов групп CH_2N в арсатране (I) на 0.3 м. д. выше. Это можно объяснить как наличием в арсатране (I) дополнительного оттягивания электронов от атома азота к атому мышьяка и образованием внутримолекулярной связи $As+N$, так и появлением на атоме азота положительного заряда из-за существования его в тяжелой воде в протонированной форме. В спектрах ЯМР 1H замещенных арсатранов (II—VI) значения химических сдвигов протонов метиленовых групп у атомов азота и кислорода выше соответственно на 0.6 и 0.3 м. д., чем в спектре арсатрана (I).

В спектре ЯМР ^{13}C арсатрана (I) сигналы атомов углерода атранового остова проявляются в области слабых полей, $\delta_C[C(N)]$ 55.80 и $\delta_C[C(O)]$ 58.13 м. д., в виде двух триплетов по сравнению со значениями химических сдвигов атомов углерода в замещенных арсатранах (II—VI) (табл. 3). Причиной этого может также служить проявление на атоме азота положительного заряда в соединениях (II—VI), которые в дейтерированной воде, очевидно, существуют в протонированной форме. В ряду замещенных арсатранов (II—VI) химические сдвиги сигналов ЯМР ^{13}C атранового остова мало зависят от природы заместителей у атома азота и мышьяка, поскольку величины $\delta_C[C(N)]$ и $\delta_C[C(O)]$ имеют примерно одинаковые значения. Это, вероятно, вызвано демпфирующим действием легко поляризуемых связей $C-H$ [12] арсатранов, которое

способно компенсировать изменение зарядов на α - и β -атомах углерода, вызываемое заместителями у атомов азота или мышьяка. Следовательно, по данным ЯМР 1H , ^{13}C , три атрановых полукольца в молекулах арсатранов (I—VI) являются независимыми и полностью идентичными в шкале ЯМР.

Таким образом, особенностью арсатранов является их легкость протонирования по атому азота, во всяком случае в растворах они существуют в протонированной форме.

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов в области 400—3800 cm^{-1} снимали в виде суспензии в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, в длинноволновой области — между полиэтиленовыми пластинами на спектрометре Specord M-80. Спектры ЯМР 1H записывали на спектрометрах Varian T-60 с рабочей частотой 60 МГц и Bruker WM-250 с частотой 250 МГц. Спектры ЯМР ^{13}C сняты на спектрометре Bruker WM-250 с рабочей частотой 62.89 МГц (растворитель — дейтерированная вода).

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре JNCOS-50B в диапазоне от 100 до 1000 а.е.м. Режим ионизации — термораспыление. Элюент — метанол—вода, 9:1, с добавкой 0.05 моль/л ацетата аммония. Расход элюента 1.5 мл/мин. Температура испарителя 95°C. Температура ионного источника 190°C. Образцы готовили растворением соединений (I, VI) в элюенте при концентрации 100 мг/мл.

5-Аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекан (I). В колбу Арбузова, снабженную нисходящим холодильником и приемной колбой, поместили 37.3 г триэтанолamina и 73.6 г трибутилarsenита. Реакционную смесь нагревали при 120—130°C и отгоняли образующийся при этом бутиловый спирт при остаточном давлении 30—40 мм рт. ст. и непрерывной продувке сухим аргоном. Нагрев проводили до полного прекращения выделения 1-бутанола. Образовавшийся кристаллический продукт многократно промывали диэтиловым эфиром и дважды переосаждали из этилового спирта ацетоном. Выход 23.75 г (91%). Т. пл. 247°C.

1,1-Дихлор-5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекан (II). Через смесь 17.5 г 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (I) и 100 мл абсолютного хлороформа барботировали газообразный хлор при интенсивном перемешивании. При этом наблюдалось повышение температуры реакционной смеси до

40°C и изменение ее окраски до темно-фиолетовой. Через 1 ч выпавшие желтые кристаллы отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Перекристаллизованный продукт сушили в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора и парафином. Выход 12.0 г (51.9%). Т. разл. 187°C.

1,1-Дибром-5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекан (III). К смеси 10.0 г 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (I) и 50 мл абсолютного четыреххлористого углерода при перемешивании в токе сухого аргона прибавляли по каплям 8.2 г брома при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и ацетоном и дважды переосаждали из этанола ацетоном. Выход 10.0 г (58.0%). Т. разл. 215°C.

Гидрохлорид 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (IV). Через раствор 13.3 г 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (I) в 50 мл абсолютного этанола при перемешивании барботировали сухой хлористый водород при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем реакционную смесь перемешивали 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и ацетоном и дважды переосаждали их этанола ацетоном. Выход 10.2 г (65.9%). Т. разл. 170°C.

Гидробромид 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (V). К смеси 8.8 г соединения (I) и 12 мл воды и при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 14 мл бромистоводородной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 2 ч, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и дважды переосаждали из воды ацетоном. Выход 11.3 г (93.3%). Т. разл. 193°C.

1-Оксо-5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекан (VI) получали из 31.1 г трибутиларсената и 14.9 г триэтанолamina по методике, аналогичной методике получения 5-аза-2,8,9-триокса-1-арсабицикло[3.3.3]ундекана (I). Образовавшийся кристаллический продукт дважды перекристаллизовывали из этанола, при этом получали кристаллогидрат $\text{As}(\text{O}) \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Выход 16.0 г (55.0%). Т. пл. 105°C.

5-Аза-2,8-диокса-1-арсабицикло[3.3.3]октан (VII) получали по аналогичной методике из 73.5 г трибутиларсенита и 26.3 г диэтанолamina. Реакционную смесь нагревали при 90°C и полностью отгоняли образующийся при этом бутиловый спирт при остаточном давлении 40–50 мм рт. ст. и непрерывной продувке аргоном. Полученный продукт дважды перегоняли в вакууме. Т. кип. 91°C (45 мм рт. ст.). Выход 41.2 г (93.3%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.82 т (OCH_2), 3.03 т (CH_2N). Данные масс-спектрального анализа: $M_{\text{найд}}$ 178. $\text{As}(\text{OCH}_2\text{OCH}_2)_2 \cdot \text{NH}^+$. $M_{\text{выч}}$ 178. Найдено, %: C 26.90; H 4.82; As 42.81; N 7.99. $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{AsNO}_2$. Вычислено, %: C 27.11; H 4.52; As 42.37; N 7.91.

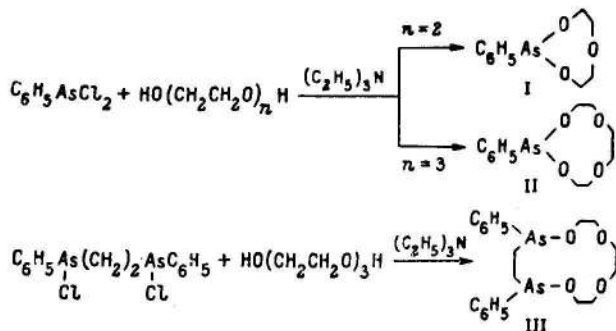
Список литературы

- [1] Maroni P., Holeman M., Wolf J.G., Ricardo L., Fischer J. // *Tetrahedron Lett.* 1976. N 15. P. 1193–1196.
- [2] Maroni P., Holeman M., Wolf J.G. // *Bull. Soc. Chim. belg.* 1977. Vol. 86. N 3. P. 209–217.
- [3] Maroni P., Madanle G., Seminario T., Wolf G. // *Canad. J. Chem.* 1985. Vol. 63. N 3. P. 636–641.
- [4] Sommer K., Lauer W., Buhe-Coehring H. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1970. Bd 379. N 1. S. 49–50.
- [5] Шагидуллин Р.Р., Ламанова И.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1969. № 6. С. 1597–1600.
- [6] Фазлиев Д.М., Шагидуллин Р.Р., Ивасев С.С., Чадаева Н.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1974. № 7. С. 1506–1507.
- [7] Фазлиахметова З.М. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1991. С. 51–54.
- [8] Воронков М.Г., Шевченко С.Г., Вродская Э.И. // *Докл. АН СССР.* 1976. Т. 230. Вып. 3. С. 627–630.
- [9] Беллами М. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. С. 373.
- [10] Ламанова И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1971. 17 с.
- [11] Kober F. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1973. Bd 397. N 1. S. 97–111.
- [12] Сидоркин В.В., Пестунович В.А., Воронков М.Г. // *Усп. хим.* 1980. Т. 49. Вып. 5. С. 789–813.
- [13] Вельский В.Е., Кудрявцев Л.А., Кургузова А.М., Иванов Б.Е. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1975. № 11. С. 2346–2347.
- [14] Kober F., Ruhl W. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1976. Bd 420. N 1. S. 74–84.
- [15] Durand M., Laurent J. // *Bull. Soc. chim.* 1969. N 1. P. 48–50.

МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ МАКРОЦИКЛЫ I. СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ As—O

В. С. Гамаюрова, Н. В. Шабрукова

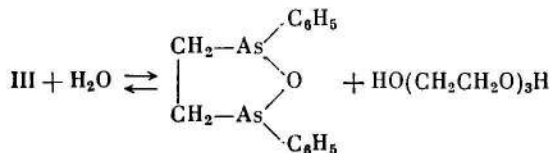
Известна та важная роль, которую в настоящее время играют макроциклические соединения в препаративной и координационной химии. В литературе имеются сведения об очень ограниченном числе мышьяк-содержащих макроциклов [1] и пока неясна специфика этих соединений. В настоящей работе впервые были синтезированы 11- и 14-членные макроциклические соединения, содержащие связи As—O, реакцией фенилдихлорарсина и 1,2-бис(хлорфениларсино)этана с этиленгликолями в присутствии безводного триэтиламина в среде абсолютного бензола.



Реакции проводились в атмосфере сухого азота при комнатной температуре.

1-Фенил-1-арса-2,5,8-триоксациклооктан (I) и 1-фенил-1-арса-2,5,8,11-тетраоксациклоундекан (II) очищены фракционированием в вакууме, 1,12-дифенил-1,12-диарса-2,5,8,11-тетраоксациклотетрадекан (III) очищен переосаждением из циклогексана. Строение полученных макроциклов подтверждено элементарным анализом, ПМР и ИК спектрами.

Все полученные соединения представляют собой бесцветные вязкие маслообразные жидкости, легко гидролизующиеся влагой воздуха с образованием соответствующих арсиноксидов и этиленгликолей.



Дифференциально-термический анализ показал высокую термическую стабильность полученных макроциклов. Так, соединения (I) и (II) термостабильны до температуры 300 °C.

Соединение (I), выход 53.0%, т. кип. 116 °C (0.046 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5860. ИК спектр: ν (As—O) 600, 646 см^{-1} . Спектр ПМР, δ , м. д.: AsOCH₂ 4.04, т, OCH₂ 3.46, т, C₆H₅ 7.40—7.79, м. Найдено %: C 47.49; H 5.54; As 29.00. C₁₀H₁₃AsO₃. Вычислено %: C 46.89; H 5.12; As 29.25. Литературные данные [2]: т. кип. 170—172 °C (12 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5841.

Соединение (II), выход 36.3%, т. кип. 156 °C (0.04 мм рт. ст.); n_D^{20} 1.5700. ИК спектр: ν (As—O) 568, 646 см^{-1} . Спектр ПМР, δ , м. д.: AsOCH₂ 3.80—4.02, м, OCH₂ 3.54, т, C₆H₅ 7.39—7.67, м. Найдено %: C 48.44; H 6.02; As 24.51. C₁₂H₁₇AsO₄. Вычислено %: C 48.01; H 5.71; As 24.96.

Соединение (III), ИК спектр: ν (As—O) 578, 670 см^{-1} . Спектр ПМР, δ , м. д.: AsOCH₂ 3.84—4.00, м, OCH₂ 3.54, м, AsCH₂ 3.12—3.27, м, C₆H₅ 7.34, м. Найдено %: C 49.44; H 6.20; As 31.55. C₂₀H₂₆As₂O₄. Вычислено %: C 50.02; H 5.46; As 31.20.

ИК спектры снимали на приборе Specord, ПМР спектры на приборе Tesla BC 487C (стандарт — гексаметилдисилоксан, растворитель — метиленхлорид).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Ennen, T. Kaufmann, *Angew. Chem.*, 1981, № 1, 117; L. Cazaux, J.-P. Gorrichon, P. Maroni, J.-G. Wolf, *J. Chem. Res. Synop.*, 1979, № 6, 182; РЖХим., 1980, 14Б376; E. P. Kyba, S.-S. P. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, № 23, 7012 (1980).
[2] Г. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, 86, 71 (1952).

Казанский химико-технологический
институт имени С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
4 февраля 1983 г.

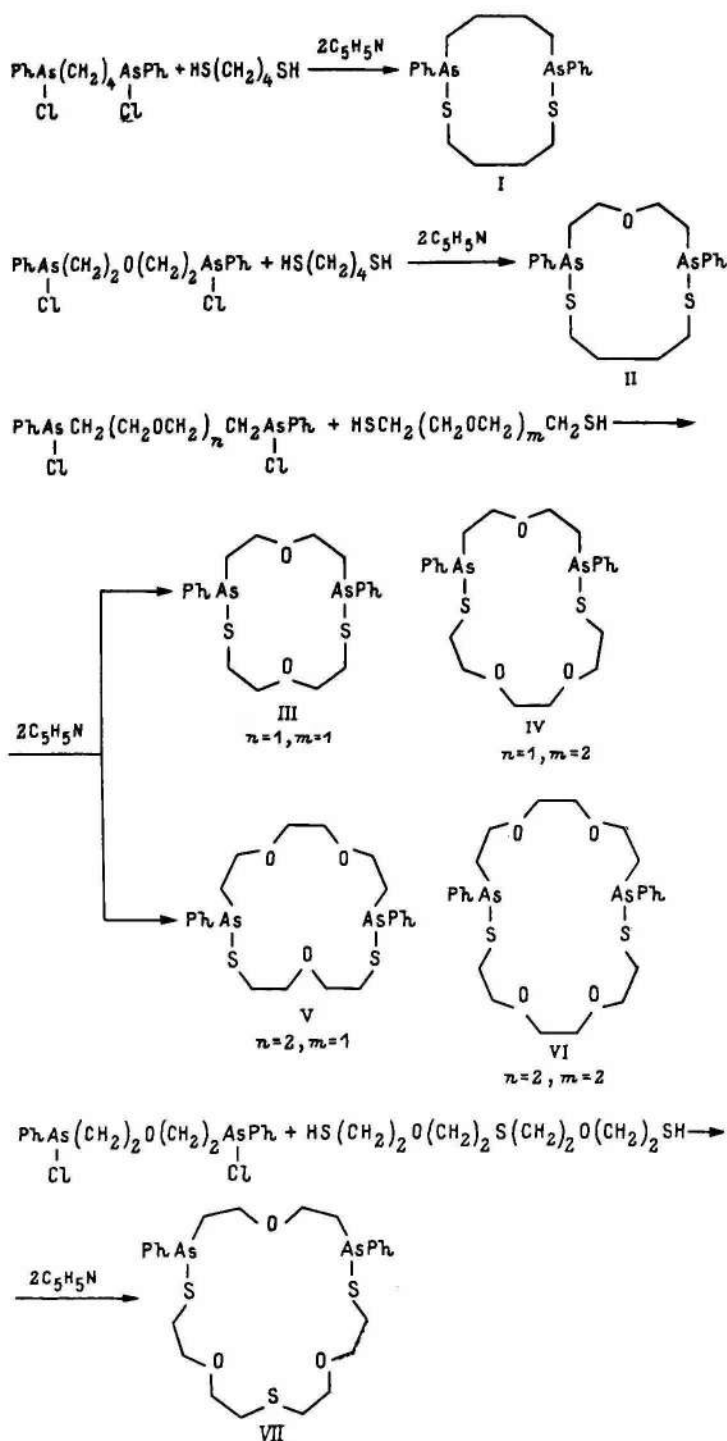
МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ МАКРОЦИКЛЫ

II. СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ As—S

*В. С. Гамаюрова, Н. В. Шабрукова, Р. З. Мусин,
И. Х. Шакиров, Р. Р. Шагидуллин*

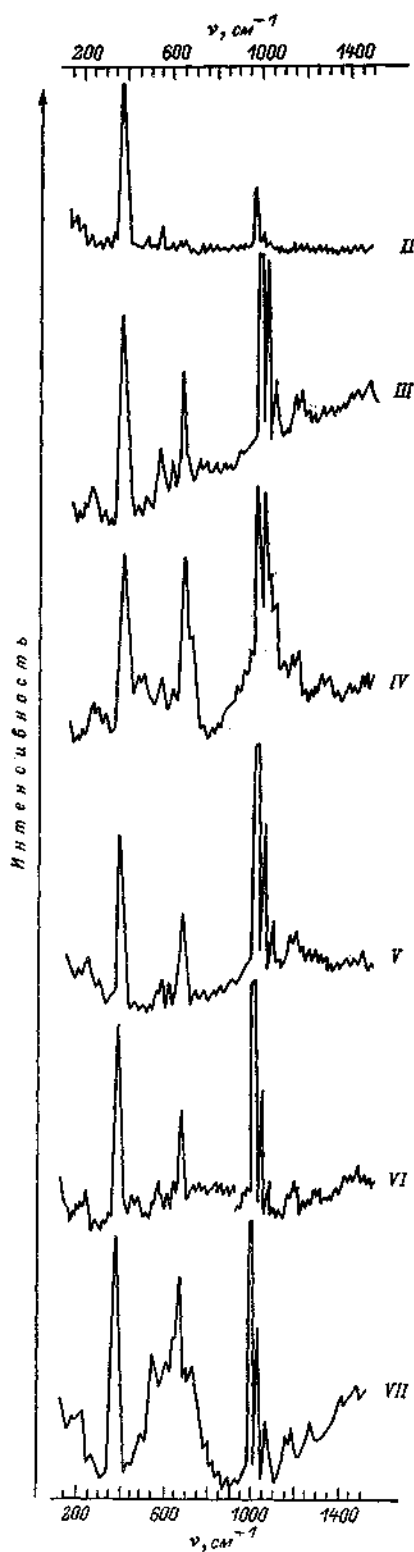
В предыдущей работе [1] было показано, что мышьяксодержащие макроциклы со связью As—O легко гидролизуются влагой воздуха. Имеющиеся в литературе сведения о большей гидролитической стабильности тиоэфиров кислот трехвалентного мышьяка по сравнению с их кислородными аналогами [2] позволяют предположить большую устойчивость к действию влаги и мышьяксодержащих макроциклов со связью As—S.

Синтез макроциклов со связями As—S осуществляли взаимодействием бис(фенилхлорарсино)бутана и бисфенилхлорарсинов с полиэфирными мостиками между атомами мышьяка с различными дитиолами в органическом растворителе в присутствии безводного пиридина.



Выходы полученных макроциклов и результаты их элементного анализа представлены в табл. 1.

Соединение (I) было очищено перекристаллизацией из безводного этилацетата и представляет собой белый кристаллический продукт с температурой плавления 106–108 °С. Очистка продуктов (II–VII) осуществлялась методом колоночной хроматографии или неоднократным осаждением абсолютным эфиром из бензольного раствора. Они представляют собой очень густые бесцветные или желтоватые масла, хорошо растворимые



Спектры комбинационного рассеяния света макроциклов (II—VII) (номера спектров соответствуют номерам соединений).

во многих органических растворителях. При этом нужно иметь в виду, что макроциклы склонны к сорбции бензола, удаление которого требует длительного вакуумирования при нагревании.

Для подтверждения строения полученных макроциклов были использованы методы колебательной спектроскопии (КРС и ИК), ПМР и масс-спектрометрии. В спектрах ПМР макроциклов сигналы протонсодержащих группировок проявляются в виде неразрешенных мультиплетов, что связано с наложением сигналов большого количества метиленовых групп.

Информационными при анализе макроциклов (I—VII) оказались методы колебательной спектроскопии. Как видно из представленного рисунка, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исследованных соединений сходны и содержат полосы, характеризующие валентные колебания всех предполагаемых связей в циклах. Валентные колебания связей As—S в спектрах КРС макроциклов (I—VII) проявляются в виде интенсивной и довольно широкой линии при $\sim 386 \text{ см}^{-1}$ [3]. В ИК спектрах макроциклов валентные колебания связей As—C проявляются в виде полосы средней интенсивности при 568 см^{-1} ; аналогично эта связь проявляется в ИК спектрах исходных бисфенилхлорарсинов [4]. В спектрах КРС эта полоса имеет слабую интенсивность (табл. 2).

В ИК спектрах валентные колебания связей C—S обычно проявляются в области $600\text{—}700 \text{ см}^{-1}$, но малая интенсивность этой полосы и непостоянство ее положения требуют подтверждения данными спектров КРС [5]. Для макроциклов валентные колебания связи C—S в ИК спектрах характеризуются полосами слабой, а в спектрах КРС — линиями средней интенсивности в области $\sim 670 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связей C—O—C характеризуются в ИК спектрах очень сильными полосами в области $1105\text{—}1120 \text{ см}^{-1}$.

Кроме того, в ИК спектрах и спектрах КРС макроциклов присутствуют полосы, соответствующие колебаниям монозамещенных фенильных колец и валентным колебаниям C—H связей [6]. Полоса при 300 см^{-1} в спектрах КРС характеризует колебания связи As—Ph [6]. Как уже упомина-

ТАБЛИЦА 1
Макроциклы, содержащие связи As—S

№ соединения	Выход, %	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		C	H	As		C	H	As
I	56.8	50.21	5.50	31.05	$C_{20}H_{26}As_2S_2$	50.01	5.45	31.19
II	32.7	48.31	4.76	30.39	$C_{20}H_{26}As_2OS_2$	48.39	5.28	30.19
III	61.7	46.23	5.14	29.05	$C_{20}H_{26}As_2O_2S_2$	46.88	5.11	29.24
IV	75.5	46.98	5.20	26.45	$C_{22}H_{30}As_2O_3S_2$	47.49	5.43	26.93
V	68.3	47.04	5.16	26.72	$C_{22}H_{30}As_2O_3S_2$	47.49	5.43	26.93
VI	74.8	48.45	6.02	24.53	$C_{24}H_{34}As_2O_4S_2$	48.00	5.71	24.95
VII	74.6	47.33	5.69	23.03	$C_{24}H_{34}As_2O_3S_3$	46.75	5.56	24.30

лось, спектры полученных макроциклов сходны, и о размерности цикла можно судить лишь по увеличению относительной интенсивности колебаний связей C—H в области 2860—2920 cm^{-1} .

При анализе макроциклов большую роль играет масс-спектрометрия высокого разрешения. Поскольку синтезированные нами макроциклы имеют в своем составе фенильные группы, то следовало ожидать присутствия в их масс-спектрах интенсивных пиков молекулярных ионов (M^+). Действительно, масс-спектры соединений (IV—VII) содержат интенсивные пики ионов M^+ , определение точного значения массы которых показало хорошее совпадение с расчетными величинами (табл. 3). Таким образом, методы колебательной спектроскопии, ПМР и масс-спектрометрии высокого разрешения подтверждают строение синтезированных макроциклов со связями As—S.

Исследование термического разложения полученных макроциклов методами дифференциально-термического и дифференциально-гравиметрического анализов показало, что они достаточно термостабильны. Значения температуры начала активного разложения макроциклов (I, III, V—VII) ($^{\circ}C$), которым соответствует начало потери веса, следующие: (I) 180, (III) 159, (V) 192, (VI) 231, (VII) 206. Эти данные показывают, что с увеличением размеров цикла термостабильность соединений возрастает. Так, при переходе от 14-членного (III) к 17-членному (V) и 20-членному (VI) макроциклам их термостабильность возрастает от 159 до 231 $^{\circ}C$. Введение атома кислорода в цикл ведет, вероятно, к некоторому снижению термостабильности [ср. макроциклы (I) и (III)].

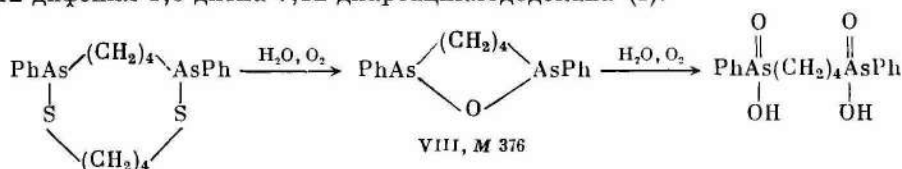
ТАБЛИЦА 2
Спектральные характеристики мышьяксодержащих макроциклов

№ соединения	Спектроскопия	Валентные колебания связей, cm^{-1}			
		As—S	As—C	C—S	C—O—C
I	KPC	385 о. с	563 ср	672 ср	—
	ИК	—	564 ср	670 сл	—
II	ИК	—	567 ср	670 сл	1098 о. с
III	KPC	388 о. с	563 сл	666 ср	—
	ИК	—	566 ср	669 сл	1105 о. с
IV	KPC	382 с	559 сл	660 с	—
	ИК	—	567 ср	668 сл	1110 о. с
V	KPC	389 с	565 сл	668 ср	—
	ИК	—	568 ср	668 сл	1115 о. с
VI	KPC	388 с	570 сл	668 ср	—
	ИК	—	567 ср	668 сл	1120 о. с
VII	KPC	388 с	570 сл	670 ср	—
	ИК	—	567 ср	667 сл	1110 о. с

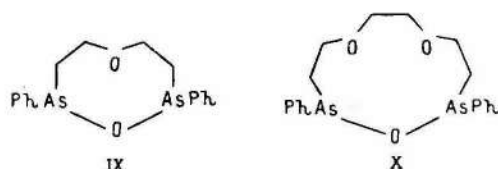
ТАБЛИЦА 3
Результаты масс-спектрометрического
изучения макроциклов

№ соединения	Состав иона M^+	$m/Z_{\text{эксп.}}$	$m/Z_{\text{расч.}}$
IV	$C_{22}H_{30}As_2O_3S_2$	556.0049	556.0068
V	$C_{22}H_{30}As_2O_3S_2$	556.0043	556.0068
VI	$C_{24}H_{34}As_2O_4S_2$	600.0304	600.0330
VII	$C_{24}H_{34}As_2O_3S_3$	616.0084	616.0102

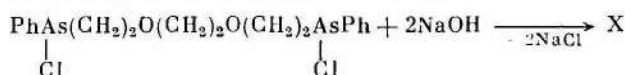
Исследование стабильности макроциклов при длительном хранении в условиях доступа кислорода и влаги воздуха показало, что макроциклы превращаются в соответствующие циклические оксиды, а последние в этих же условиях хранения — в бисфениларсиновые кислоты. Схему разложения макроциклов можно представить на примере разложения 7,12-дифенил-1,6-дитиа-7,12-диарсациклододекана (I).



Первоначально происходит разрыв связей As—S и возникновение циклического арсиноксида (VIII). Возникновение арсиноксида (VIII) доказано нами методом масс-спектрометрии (наличие пика молекулярного иона с m/Z 376.0052). Конечный продукт разложения — 1,4-бутанбисфениларсиновая кислота нами выделена и идентифицирована. Аналогичные продукты были обнаружены в масс-спектрах макроциклов (III) и (VI) после их длительного хранения: интенсивные пики ионов с m/Z 392 и 436, соответствующие циклическим арсиноксидам (IX) и (X).



Для подтверждения возникновения циклических арсиноксидов соединение (X) было получено встречным синтезом — взаимодействием 1,8-бис(фенилхлорарсино)-3,6-диоксаоктана со щелочью.



Строение этого циклического арсиноксида было подтверждено данными элементного анализа на мышьяк и ИК спектроскопии. Так, в его ИК спектре в области $700\text{--}740\text{ см}^{-1}$ появляется широкая интенсивная полоса поглощения, которая, согласно литературным данным [7], может быть отнесена к валентным колебаниям связи As—O—As. Более точная идентификация полосы поглощения $\nu(\text{As—O—As})$ затруднительна вследствие близкого расположения очень интенсивных полос поглощения с частотами ~ 698 и 738 см^{-1} , характеризующих внеплоскостные деформационные колебания связей C—H фенильных колец. Масс-спектрометрическое исследование циклического арсиноксида (X), полученного встречным синтезом и разложением макроцикла (VI), показало полное совпадение экспериментально полученных масс с рассчитанной.

ИК спектры образцов были сняты в виде капли или суспензии в вазелиновом масле на приборе UR-20, спектры ПМР соединений (I, VI) — на приборах Tesla BS-467 (60 МГц) и Varian T-60A (60 МГц).

Спектры КРС образцов (III—VII) были сняты на спектрометре RTI-30 с использованием аргонового лазера Spectra-Physics-164. Условия съемки: щель 500 м, скорость сканирования при записи обзорного спектра 64 см⁻¹/мин, мощность лазера 100 МВ. Во избежание контакта с влагой воздуха спектры веществ сняты непосредственно в приемных ампулах. Спектр КРС соединения (I) получен на спектрометре Coderg-RHO с He—Ne лазером.

Масс-спектры получены на приборе MAT-212 (Finnigan) прямым вводом веществ в источник ионов при температуре 80—160 °С. Энергия ионизирующих электронов составляла 50 эВ, ток эмиссии катода 0.1 мА. Перед съемкой бензол предварительно удаляли откачиванием в системе прямого ввода. Точные значения масс определены методом совмещения пиков перфторкеросина.

Исследование термической стабильности мышьяксодержащих макроциклов проводили в воздушной среде на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей при скорости нагрева 2.5—5 град/мин. Навеску вещества 100 мг разбавляли окисью алюминия до 400 мг и помещали в специальные фарфоровые тигли, надеваемые сверху на термопару.

1,4-Бис(фенилхлорарсино)бутан, 1,5-бис(фенилхлорарсино)-3-оксапентан и 1,8-бис(фенилхлорарсино)-3,6-диоксаоктан были получены по методикам [4, 8]. 1,4-Димеркаптобутан был получен по методике [9], 3-окса-1,5-димеркаптопентан и 3,6-диокса-1,8-димеркаптооктан были получены взаимодействием соответствующих α,ω-дибромидов этиленгликолей с тиомочевинной и дальнейшим омылением дитиоурониевой соли по аналогичной методике. 3,9-Диокса-6-тиа-1,11-димеркаптоундекан получен как побочный продукт с выходом до 10 % при синтезе 3-окса-1,5-димеркаптопентана. Все эксперименты по получению мышьяксодержащих макроциклов проводили в атмосфере сухого аргона, растворители использовали только безводные. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 100/160 или окись алюминия, для тонкослойной — пластинки Silufol; проявление хроматограмм на пластинках проводили выдерживанием их в парах йода.

2,7 - Д и ф е н и л - 1,8 - д и т и а - 2,7 - д и а р с а ц и к л о д о д е к а н (I). К смеси 2.44 г 1,4-бутандитиола и 3.16 г безводного пиридина в 60 мл абсолютного бензола прибавили по каплям 8.62 г 1,4-бис(фенилхлорарсино)бутана, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, при перемешивании и охлаждении реакционной смеси до 5 °С. По окончании прибавления реагента смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре и затем отфильтровали солянокислую соль пиридина. Бензол из фильтра удалили на водоструйном насосе, маслообразный остаток залили безводным этилацетатом и оставили на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из безводного этилацетата, высушили в вакуум-эксикаторе. Т. пл. 106—108 °С, выход 5.45 г (56.8 %). Результаты элементного анализа соединения (I) приведены в табл. 1, спектральные данные (ИК и КРС) в табл. 2. Спектр ПМР (δ, м. д.): 1.38—2.30 м (CH₂—CH₂), 2.35—2.62 м (As—CH₂), 2.72—3.02 м (S—CH₂), 7.28—7.73 м (C₆H₅); растворитель — четыреххлористый углерод, стандарт — ТМС. Это соединение хорошо растворимо в хлористом метиле, хлороформе, ограниченно растворимо в бензоле, толуоле, нитробензоле, четыреххлористом углероде, ацетоне и диоксане.

4,11 - Д и ф е н и л - 1 - о к с а - 5,10 - д и т и а - 4,11 - д и а р с а ц и к л о т р и д е к а н (II) получили из 4.47 г 1,5-бис(фенилхлорарсино)-3-оксапентана и 1.22 г 1,4-бутандитиола в присутствии 1.58 г безводного пиридина по аналогичной методике. Соединение (II) было дважды очи-

щено осаждением диэтиловым эфиром из бензольного раствора; при этом было получено прозрачное желтоватое масло, которое было высушено над парафином в вакуум-эксикаторе. Выход 1.57 г (32.7 %). Строение соединения (II) подтверждено элементарным анализом и ИК спектром (табл. 1, 2). Оно хорошо растворимо в хлористом метиле, хлороформе, обладает несколько лучшей растворимостью, чем соединение (I), в бензоле, толуоле, нитробензоле, четыреххлористом углероде и диоксане.

4,12 - Д и ф е н и л - 1,8 - д и о к с а - 5,11 - д и т и а - 4,12 - д и а р с а ц и к л о т е т р а д е к а н (III) получен по аналогичной методике из 2.24 г 1,5-бис(фенилхлорарсино)-3-оксапентана и 0.69 г 3-окса-1,5-димеркаптопентана в присутствии 0.79 г безводного пиридина. После очистки продукта реакции (III) осаждением диэтиловым эфиром из бензольного раствора получена смесь изомеров. Анализ методом ТХС выявил четыре изомера с R_f 0.20, 0.29, 0.33 и 0.40 (элюент — бензол—тетрагидрофуран, 50 : 1). Выход смеси изомеров 1.58 г (61.7 %). Результаты элементарного анализа приведены в табл. 1, данные ИК и КРС спектров — в табл. 2. Хроматографированием на колонке с окисью алюминия (элюент — бензол—ТГФ, 50 : 1) выделили один из изомеров с R_f 0.33. Выход 13.9 %. Найдено %: As 28.99. $C_{20}H_{26}As_2O_2S_2$. Вычислено %: As 29.24.

4,15 - Д и ф е н и л - 1,8,11 - т р и о к с а - 5,14 - д и т и а - 4,15 - д и а р с а ц и к л о г е п т а д е к а н (IV) получен из 2.24 г 1,5-бис(фенилхлорарсино)-3-оксапентана и 0.91 г 3,6-диокса-1,8-димеркаптооктана в присутствии 0.79 г безводного пиридина по аналогичной методике. При очистке продукта реакции осаждением диэтиловым эфиром из бензольного раствора получили очень густое прозрачное масло. Выход 2.1 г (75.5 %). Строение полученного соединения (IV) подтверждено результатами элементарного анализа, данными ИК, КРС и масс-спектрометрии (табл. 1—3). Анализ методом ТСХ показал, что данное соединение является смесью двух изомеров с R_f 0.21 и 0.43 (элюент — бензол—диэтиловый эфир, 9 : 1). Хроматографированием на колонке, заполненной силикагелем L 160/100 (элюент — бензол—диэтиловый эфир, 9 : 1), выделили один из изомеров с R_f 0.21. Выход 18.4 %. Найдено %: As 26.69. $C_{22}H_{30}As_2O_3S_2$. Вычислено %: As 26.93.

7,15 - Д и ф е н и л - 1,4,11 - т р и о к с а - 8,14 - д и т и а - 7,15 - д и а р с а ц и к л о г е п т а д е к а н (V) получали по аналогичной методике из 2.46 г 1,8-бис(фенилхлорарсино)-3,6-диоксоктана и 0.69 г 3-окса-1,5-димеркаптопентана в присутствии 0.79 г безводного пиридина. Очистку продукта реакции проводили двукратным осаждением диэтиловым эфиром из бензольного раствора. Выход 1.9 г (68.3 %). Строение полученного соединения (V) подтверждено результатами элементарного анализа, данными ИК, КРС и масс-спектрометрии (табл. 1—3). Анализ методом ТСХ показал, что соединение (V) является смесью двух изомеров с R_f 0.35 и 0.45 (элюент — четыреххлористый углерод—хлористый метил, 1 : 4). Хроматографированием на колонке с окисью алюминия (элюент — бензол—хлороформ, 1 : 1) выделили из изомеров с R_f 0.35. Выход 24.3 %. Найдено %: As 26.69. $C_{22}H_{30}As_2O_3S_2$. Вычислено %: As 26.93.

7,18 - Д и ф е н и л - 1,4,11,14 - т е т р а о к с а - 8,17 - д и т и а - 7,18 - д и а р с а ц и к л о э й к о з а н (VI) получен по аналогичной методике из 2.46 г 1,8-бис(фенилхлорарсино)-3,6-диоксоктана и 0.91 г 3,6-диокса-1,8-димеркаптооктана в присутствии 0.79 г безводного пиридина. Продукт реакции очистили осаждением диэтиловым эфиром из бензольного раствора. Выход 2.25 г (74.8 %). Строение полученного макроцикла (VI) доказано результатами элементарного анализа, данными ИК, КРС, масс-спектрометрии (табл. 1—3) и данными ПМР. Спектр ПМР (δ , м. д.): 2.00—2.38 м ($As-CH_2$), 2.60—3.02 м ($S-CH_2$), 3.35—3.82 м ($O-CH_2$), 7.50—7.75 м (C_6H_5); растворитель — четыреххлористый углерод, внутренний стандарт — ГМДС. Анализ методом ТСХ показал, что полученное соединение является смесью четырех изомеров с R_f 0.24, 0.29, 0.35, 0.52 (элю-

ент — бензол—ацетон, 9 : 1). Очистка сырого продукта на колонке, заполненной силикагелем 160/100 (элюент — бензол—ацетон, 9 : 1), позволила выделить один из изомеров с R_f 0.35. Выход 54.5 %.

4,18 - Д и ф е н и л - 1,8,14 - т р и о к с а - 5,11,17 - т р и т и а - 4,18 - д и а р с а ц и к л о э й к о з а н (VII) получен по аналогичной методике из 2.24 г 1,5-бис(фенилхлорарсино)-3-оксапентана и 1.21 г 3,9-диокса-6-тиа-1,11-димеркаптоундекана в присутствии 0.79 г безводного пиридина. Продукт очистили осаждением диэтиловым эфиром из бензольного раствора. Выход 2.3 г (74.6 %). Строение полученного соединения (VIII) подтверждено результатами элементного анализа, данными ИК, КРС и масс-спектрометрии (табл. 1—3).

2,11 - Д и ф е н и л - 1,5,8 - т р и о к с а - 2,11 - д и а р с а ц и к л о у н д е к а н (X). Смесь 2.46 г 1,8-бис(фенилхлорарсино)-3,6-диоксооктана и раствора 1.6 г едкого натра в 4 мл воды кипятили 3 ч. После охлаждения реакционной смеси водный слой удалили, а органический растворили в безводном бензоле и сушили безводным сульфатом магния. Затем бензол удалили на водоструйном насосе, а остаток повторно растворили в безводном бензоле и осадили абсолютным гексаном. Осажденное маслообразное вещество вакуумировали при нагревании для удаления остатков растворителей. Выход 1.42 г (64.8 %). n_D^{20} 1.6265. Данные масс-спектрометрии: $M_{набл.}$ 435.9979. $M_{выч.}$ 436.0001. Найдено %: As 33.70. $C_{18}H_{22}As_2O_3$. Вычислено %: As 34.35. Полученное соединение растворяется в бензоле, этаноле, хлороформе, ацетоне, этилацетате, диэтиловом эфире.

Выводы

Синтезированы новые мышьяксодержащие макроциклы взаимодействием бисфенилхлорарсинов с дитиолами. Исследованы и качественно интерпретированы их колебательные спектры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гамаюрова В. С., Шабрукова Н. В. — ЖОХ, 1983, т. 53, с. 2796—2977.
- [2] Бельский В. Е., Осинова М. П., Камай Г. Х., Чадаева Н. А. — Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 332—334.
- [3] Brill T. B., Campbell N. C. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 1884—1888.
- [4] Гамаюрова В. С., Шабрукова Н. В., Халитов Ф. Г., Чернова А. В. — ЖОХ, 1984, т. 54, с. 1791—1796.
- [5] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963. 590 с.
- [6] Миняева Н. А., Надточий Ю. Г., Чумаевский Н. А. — Ж. прикл. спектр., 1977, т. 27, с. 276—283.
- [7] Sollott G. P., Peterson W. R. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 389—393.
- [8] Dutta R. L., Meek D. W., Buch D. H. — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 2098—2100.
- [9] Hall W. P., Reid E. E. — J. Am. Chem. Soc., 1943, vol. 65, p. 1466—1468.

Казанский химико-технологический
институт имени С. М. Кирова
Институт
органической и физической химии
имени А. Е. Арбузова

Поступило в Редакцию
30 января 1985 г.

Педагогическая деятельность

I Подготовка научно-педагогических кадров

Под руководством В.С. Гамаюровой защищено 25 кандидатов наук по двум направлениям: «химия элементоорганических соединений» и «биотехнология».

Аспиранты по специальности «Химия элементоорганических соединений» к.х.н.

№ п/п	ФИО	Тема диссертации	Год защиты
1	Дайнеко З.Г.	Синтез и некоторые свойства диалкиламидопроизводных кислот пентавалентного мышьяка	1977
2	Кузьмин В.К.	Синтез и некоторые свойства спироарсенатов	1979
3	Савдур В.И.	Синтез и некоторые свойства эфиров арсиновых кислот	1980
4	Аладжиев М.М.	Синтез и некоторые свойства эфиров мышьяковой кислоты	1983
5	Ниязов Н.А.	Синтез и некоторые свойства циклических эфиров кислот мышьяка	1986
6	Шабрукова Н.В.	Синтез и свойства мышьяксодержащих макроциклов	1984
7	Ржечицкая Л.Э.	Синтез и комплексообразующая способность третичных бидентатных арсинов с полиэфирным фрагментом	1990
8	Сысоева М.А.	Синтез и биологическая активность солей кислот пентавалентного мышьяка	1992
9	Фазлиахметова З.М.	Синтез и свойства мышьяксодержащих пирокатехинов и о-хинов	1991
10	Чечеткина И.И.	Синтез и свойства непредельных и гетероциклических эфиров трехвалентного мышьяка	1992
11	Гималетдинов Р.М.	Синтез и свойства мышьяксодержащих биоцидов	1993
12	Шулаева М.М.	Синтез и исследование галогенных солей трифениларсенобетаинов	1997

Аспиранты по специальности «Биотехнология» к.т.н.

№ п/п	ФИО	Тема диссертации	Год защиты
1	Борисова С.В.	Интенсификация получения ферментного препарата глюкозоназомеразы путем воздействия твинов и хелатирующих агентов	1998
2	Зиновьева М.Е.	Ферментативные процессы, осуществляемые панкреатической липазой в неводных средах	1999
3	Канарская З.А.	Получение и свойства хитин-глюканового адсорбента из биомассы грибов	2000
4	Избранова С.И.	Интенсификация процесса твердофазной ферментации при выращивании грибов <i>Pleurotus ostreatus</i> на растительных субстратах	2001
5	Котляр М.Н.	Методы выделения и модификация хитин-глюканового комплекса из биомассы <i>Aspergillus niger</i>	2001
6	Кузнецова О.Ю.	Физико-химические характеристики и биологическая активность водных извлечений пофенолоксикарбонового комплекса чаги. Специальность фармацевтическая химия и фармакогнозия, к.х.н.	2004
7	Хабибрахманова В.Р.	Состав и свойства дисперсной фазы золя водных извлечений чаги. к.х.н. спец. Фармацевтическая химия и	2008

		фармакогнозия	
8	Астраханцева М.Н.	Интенсификация метаболизма <i>Bacillus subtilis</i> и <i>Saccharomyces</i> под воздействием электромагнитного излучения миллиметрового диапазона и комплекса гидроксипентилдифосфоновой кислоты, к.т.н.	2006
9	Шнайдер К.Л.	Ферментативный гидролиз растительных масел с использованием неводных сред, к.х.н.	2009
10	Сысоева Е.В.	Свойства водных извлечений и меланинов чаги, полученных с применением СВЧ. Специальность фармацевтическая химия, фармакогнозия, к.х.н.	2011
11	Чан Тхи Хыонг	Гидролиз и модификация липидов с применением липолитических ферментов дрожжей <i>Candida rugosa</i> и <i>Yarrowia lipolytica</i> , к.т.н.	2013
12	Хисаметдинов М.Р.	Повышение эффективности выравнивания профиля приемистости и ограничение притока вод на основе совершенствования свойств экзополисахарида ксантана. Специальность – разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений – Биотехнология. Руководители: д.т.н., академик АНРТ Р.Р. Ибатуллин, д.х.н., профессор В.С. Гамаюрова	2009
13	Джамай Матаз Дж. Джамай	Ферментативный катализ синтеза душистых веществ класса сложных эфиров. Специальность – кинетика и катализ, к.х.н.	2018

Докторские диссертации

№ п/п	ФИО	Тема диссертации	Год защиты
1	Сотников В.А.	Научно-практические основы использования комплексонов в процессах деградации и биоконверсии крахмала и сахаросодержащего сырья, д.т.н.	2006
2	Сысоева М.А.	Высокоактивные антиоксиданты на основе гриба <i>Juontus obliouus</i> , д.х.н.	2009

Издан учебник: Гамаюрова В.С., Ржечицкая Л.Э. «Пищевая химия». Учебник для студентов ВУЗов, М.: «КДУ», «Университетская книга», 2016.-496 с.

Из учебных пособий наиболее важное: Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е. «Ферменты. Лабораторный практикум», Санкт-Петербург, 2011, Изд. «Проспект науки», - 256с.

Издание было передано на выставку учебной литературы в Париже, награждено дипломом Европейской научно-промышленной палаты и золотой медалью «за выдающиеся достижения»

Диплом представлен ниже

Президиум Российской Академии естествознания за лекторское мастерство и достижения в области развития образования в России наградил знаком «Золотая кафедра России» Гамаюрову В.С., заведующую кафедрой Пищевая биотехнология, КХТИ.

Диплом представлен ниже

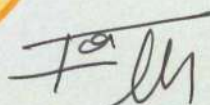
ЕВРОПЕЙСКАЯ
НАУЧНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ
ПАЛАТА

DIPLOMA DI MERITO

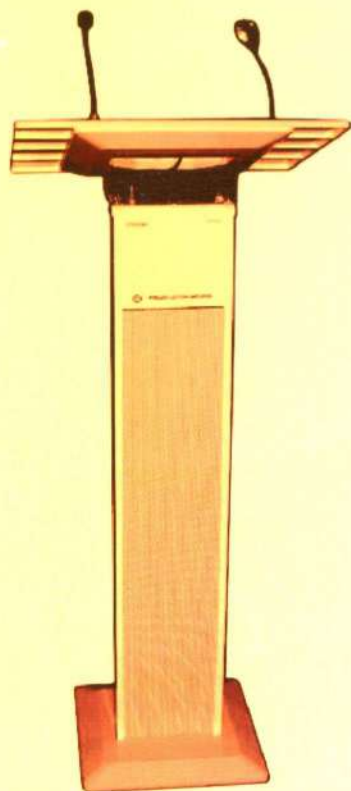
НАГРАЖДАЕТСЯ

кафедра пищевой
биотехнологии Казанского
национального
исследовательского
технологического университета
и золотой медалью Гамаюрова
Валентина Семеновна




F. de Melo

Per lo sviluppo delle scienze, l'istruzione e la cultura



ЗОЛОТОЙ ФОНД ОТЕЧЕСТВЕННОЙ НАУКИ

ДИПЛОМ

№ 00683 (01 февраля 2011 г.)

ЗОЛОТАЯ КАФЕДРА РОССИИ

Кафедра пищевой биотехнологии

ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Заведующий кафедрой: Гамаюрова Валентина Семеновна
д.х.н., профессор

**НАГРАЖДАЕТСЯ ЗА ЗАСЛУГИ В ОБЛАСТИ
РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ**



**ПРЕЗИДЕНТ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**

М.Ю.Ледванов