

УДК 547.26.119:541.6:541.57

ОСНОВНОСТЬ И НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ АРСЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>

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 протоноакцепторная способность при образовании комплексов с водородными связями. Проведено сравнение электронодонорной и протоноакцепторной способностей соединений типа  $R_n\dot{A}O$ , где  $\dot{A}=N, P, As, Sb, S, Se, Te$ . 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 протоноакцепторная 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  $\dot{A}=O$  ( $\dot{A}=C, Si, P, Se, Te$  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-

<sup>1</sup> 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 двоек-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  $\text{см}^{-1}$  [29]. Для ординарной связи мышьяк — кислород расчетные и экспериментальные данные близки:  $\nu_{\text{As}=\text{O}}$  проявляется в области 600—748  $\text{см}^{-1}$  [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  $\text{см}^{-1}$  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  $\chi$  заместителей при атоме мышьяка [29]:  $\nu_{\text{As}=\text{O}} = 720 + 30 \sum \chi$ , где  $\chi$  — 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 <sup>-1</sup>	$k_{As=O}$ , мдин/Å	Порядок связи	$\mu$ , 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 <sup>a</sup> [32]	880 [41]	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]	—	—
Арсоновые кислоты	$MeAs(O)(OH)_2$	1,65 <sup>e</sup> (1,75) [34]	913 [31]	6,39 [31]	1,54 [31]	—	—
Эфиры арсиновых кислот	$Me_2As(O)OMe$	1,64 <sup>b</sup> (1,78) [24]	929 [24]	6,51 [24]	1,61 [20]	4,00 <sup>г</sup> [20]	3,80 <sup>г</sup> [20]
Эфиры арсоновых кислот	$MeAs(O)(OMe)_2$	1,62 <sup>b</sup> (1,78) [24]	954 [24]	6,71 [20] 6,91 [24] 7,01 [20]	— 1,67 [20] —	— 2,88 [20] —	— 3,20 [26] —
Арсенаты	$(MeO)_3AsO$	1,61 <sup>b</sup> (1,78) [24] — —	975 [24] 976 [36,37] —	7,38 [20] 7,24 [24] 12,00 [36]	1,74 [20] — —	3,08 <sup>д</sup> [20] — —	2,45 [26,20] — —

Примечания: а) моногидрат; б) выравнивание длин связей  $r(As=O)$  и  $r(As-O)$  возможно за счет участия кислорода арсенильной связи в водородной связи [34]; в) рассчитанные значения; г) для  $Bu_2As(O)OBu$ ; 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	$R_2AsO:H$ 	$RA_s(OH)_2$ 	$R_sAsO$	$R_2AsOR'$ 	$RA_s \begin{matrix} OR' \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ NR'_2 \end{matrix}$	$RA_s(OR')_2$ 	$(RO')_2AsNR'_2$ 	$(RO')_3AsO$
$\nu_{As=O}$ , см <sup>-1</sup>	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]

ществование 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  $(CH_3)_3\overset{+}{N}-O^-$ , 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  $\pi$ -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
$\Xi_4O_6$ [57]	$P-O$	335	$\Xi_4O_{10}$ [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
$Me_3\dot{O}$	4,3 [60,61]	0,9
$R_2(RO)\dot{O}$	1,6 [61]	2,2
$(RO)_3\dot{O}$	0,2 [61]	2,3

ТАБЛИЦА 5

Химические сдвиги протонсодержащих групп, связанных с гетероатомами [20]

Соединения	$\delta_{\dot{O}-Me}$ ( $\delta_{\dot{O}-CH_3}$ ), м. д.	$\Delta\delta^*$ , м. д.	Соединения	$\delta_{\dot{O}-Me}$ ( $\delta_{\dot{O}-CH_3}$ ), 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 (2,01)	—
$Me_3N$	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			

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

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  $\pi$ -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  $\sigma$ -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.

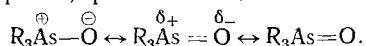
В спектрах ПМР влияние арсенильной связи выражается в смещении сигналов протонов заместителей, связанных с атомом мышьяка, в сторону слабого поля [20, 25, 26, 62]. Аналогичный эффект наблюдается также для заместителей, связанных с фосфорильной группой [63]. Дезэкранирующее влияние арсенильная связь оказывает 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 (P 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  $\pi$ -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  $(C_8H_{17})_3NO$ ,  $(\text{изо-}C_5H_{11})_3PO$  и  $(C_8H_{17})_3AsO$  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

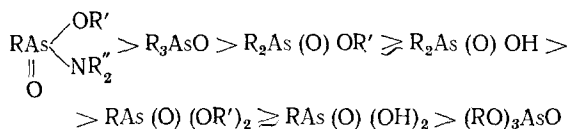
Способность арсенильной группы к участию в комплексообразовании с солями металлов, водородном связывании и кислотно-основных взаимодействиях — важнейшее и характерное свойство арсенильных соединений. Вопрос о возможности отнесения всех этих взаимодействий к донорно-акцепторному типу и роль переноса заряда 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  $\sigma$ ,  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  [81],  $\sigma^*$ ,  $\sigma_1^*$ ,  $\sigma^{\Phi}$  [49, 71, 82, 83]. Использование  $\sigma$ -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 протонакцепторной способности при образовании водородных связей в окса-основаниях элементов Va и VIa групп периодической системы, которые имеют в своем составе сходные функциональные группы  $\dot{E}=O$  ( $\dot{E} \rightarrow O$ ), 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  $R_2EO$  и  $R_3EO$  влияние стерических эффектов заместителей практически отсутствует, в то время как в соединениях  $R_2\dot{E}$  и  $R_3\dot{E}$  оно велико [85].

До сих пор в литературе обсуждался главным образом вопрос об участии в образовании водородных связей и кислотно-основных взаимодействиях соединений типа  $R_2\dot{E}$  и  $R_3\dot{E}$ , где  $\dot{E}$  — элементы Va и VIa групп [72, 78, 86, 90]. При этом на большом числе примеров выявлено, что электронодонорная способность соединений  $R_2\dot{E}$  и  $R_3\dot{E}$ , 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  $\pi$ -системы бензольного кольца в качестве протонакцепторов; 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].

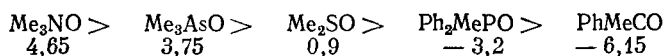
Согласно современным представлениям, характер изменения электронодонорной способности соединений определяется двумя факторами: переносом заряда с орбитали  $np$  атома  $\dot{E}$  на  $\sigma$ -разрыхляющую орбиталь связи  $A-H$  донора протонов и перекрыванием орбиталей  $1s$  атома  $H$  с  $n$ -орбиталями 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].

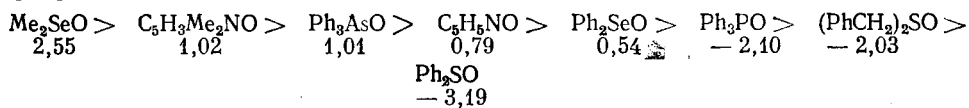
Ниже приведены данные по основности окса-оснований элементов Va и VIa групп вида  $R_nEO$ .

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



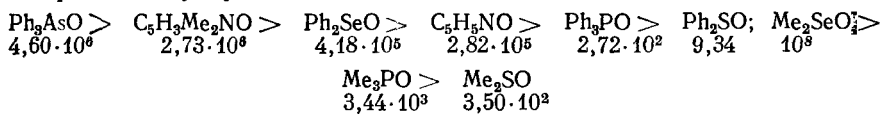
Основность убывает в ряду  $N > As > P$ .

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



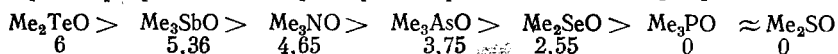
или  $Ph_3AsO > C_5H_5NO > Ph_2SeO > Ph_3PO > Ph_2SO$ . Основность убывает в рядах  $As > N > P$ ;  $Se > S$ ;  $As > Se$ ;  $P > S$ .

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



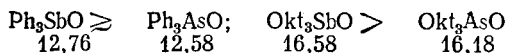
Основность убывает в рядах  $As > N > P$ ;  $Se > S$ ;  $As > Se$ ;  $P > S$ .

4) Параметр сравнения —  $pK_a$ , растворитель — вода<sup>2</sup> [89]



Основность убывает в рядах  $Sb > N > As > P$ ;  $Te > Se > S$ ;  $Te > Sb$ ;  $As > Se$ .

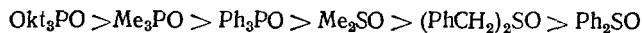
5) Кислота —  $HClO_4$ , параметр сравнения —  $pK_a$ , растворитель — нитрометан [84]:



Основность убывает в ряду  $Sb > As$ .

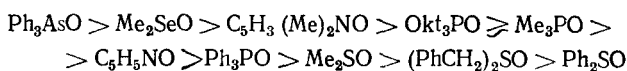
Данные по протонакцепторной способности при образовании водородных связей окса-основаниями элементов Va и VIa групп вида  $R_nEO$  приведены ниже.

1) Донор протона —  $HCNS$ , параметр сравнения —  $\Delta v$ , растворитель —  $CCl_4$  [88]:



Протонакцепторная способность убывает в ряду  $P > S$ .

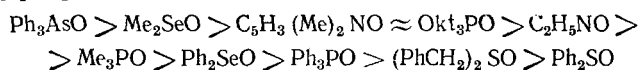
2) Донор протона —  $PhOD$ , параметр сравнения —  $\Delta v$ , растворитель —  $CCl_4$  [88]:



<sup>2</sup> Титрование солей, например  $R_nEO \cdot HNO_3$ , щелочью [89].

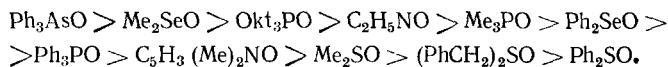
Протоноакцепторная способность убывает в рядах  $As > N > P$ ;  $Se > S$ ;  $P > S$ .

3) Донор протона — метанол, параметр сравнения —  $\Delta\nu$ , растворитель —  $CCl_4$  [88]



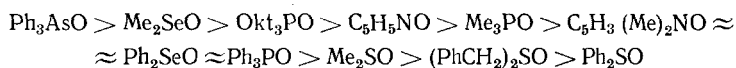
Протоноакцепторная способность убывает в рядах  $As > N > P$ ;  $Se > S$ ;  $As > Se$ ;  $P > S$ .

4) Донор протона — индол, параметр сравнения —  $\Delta\nu$ , растворитель —  $CCl_4$  [88]:



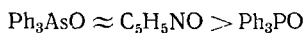
Протоноакцепторная способность убывает в рядах  $As > N > P$ ;  $Se > S$ ;  $As > Se$ ;  $P > S$ .

5) Донор протона —  $PhN(Me)H$ , параметр сравнения —  $\Delta\nu$ , 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 —  $\Delta\nu$ , кристаллические аддукты [91]:



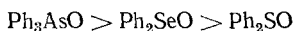
Протоноакцепторная способность убывает в ряду  $As \approx N > P$ .

7) Донор протона — фенол, параметры сравнения —  $\Delta\nu$ ,  $\Delta H$ ,  $K_d^{298}$ , растворитель —  $CCl_4$  [92, 93]:



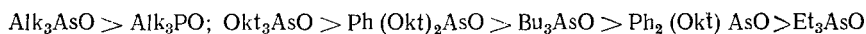
Протоноакцепторная способность убывает в ряду  $As > P$ .

8) Доноры —  $Ph_3COH$ ,  $Ph_3COD$ , параметр сравнения —  $\Delta\nu$ , кристаллические аддукты [94]:



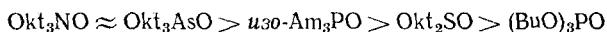
Протоноакцепторная способность убывает в рядах  $Se > S$ ;  $As > Se$ .

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



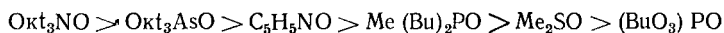
Протоноакцепторная способность убывает в ряду  $As > P$ .

10) Донор протона — вода, параметры сравнения —  $\Delta\nu$ ,  $E_H$ ,  $\bar{K}$ , растворитель —  $CCl_4$  [67]:



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

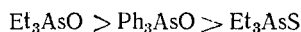
11) Донор протона —  $CF_3COOH$ , параметр сравнения —  $\Delta H$ , растворитель —  $CCl_4$  [97]:



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

12) Донор протона —  $CF_3COOH$ , параметр сравнения —  $\Delta H$ , растворитель —

тель — бензол [98]:

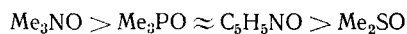


13) Донор протона —  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , параметр сравнения —  $\Delta H$ , растворитель —  $\text{CCl}_4$  [97]:



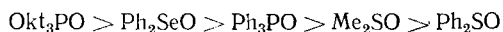
Протоноакцепторная способность убывает в ряду  $\text{As} > \text{P} > \text{S}$ .

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



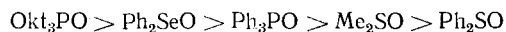
Протоноакцепторная способность убывает в ряду  $\text{N} > \text{P} > \text{S}$ .

15) Донор протона —  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , параметр сравнения —  $\Delta H$ , растворитель —  $\text{CCl}_4$  [101]:



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

16) Донор протона —  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , параметр сравнения —  $\Delta H$ , растворитель —  $\text{CCl}_4$  [101]:



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

17) Донор протона —  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , параметр сравнения —  $\Delta v$ , растворитель —  $\text{CCl}_4$  [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 ( $pK_a$ ) и параметров, характеризующих водородную связь ( $\Delta v$ ,  $\Delta H$ ,  $K$ ,  $E_H$ ), в подавляющем большинстве случаев совпадает. Указывалось [88], что простое соотношение между величинами  $pK_a$  и характеризующими водородную связь параметрами соблюдается для сильных доноров протона. В случае слабых доноров протонов (например, фенилацетилена) изменение величин  $pK_a$  и параметров, характеризующих водородную связь, не всегда происходит параллельно. Поскольку основная масса имеющихся экспериментальных данных по участию окса-оснований  $\text{R}_n\text{EO}$  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.  $pK_a$ ) и водородным связыванием, (т. е.  $\Delta v$ ,  $\Delta H$ ,  $K$ ,  $E_H$ ).

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 ( $pK_a$ ) и водородную связь ( $\Delta v$ ,  $\Delta H$ ,  $E_H$ ,  $K$ ) показывает, что эти величины надежно характеризуют электронодонорную способность окса-оснований. Возможность корреляции параметров Н-комплексов и значений  $pK_a$  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—VIIa 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] —  $\text{Me}_2\text{TeO}$  несколько основнее, чем  $\text{Me}_2\text{SbO}$ , однако оно требует экспериментальной проверки, так как сам автор [89] считает, что величина  $pK_a$  для  $\text{Me}_2\text{TeO}$  определена приближенно.

Что касается изменения электронодонорной способности  $\text{R}_n\text{ЭО}$  внутри одной группы, то здесь происходит немонотонное 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].

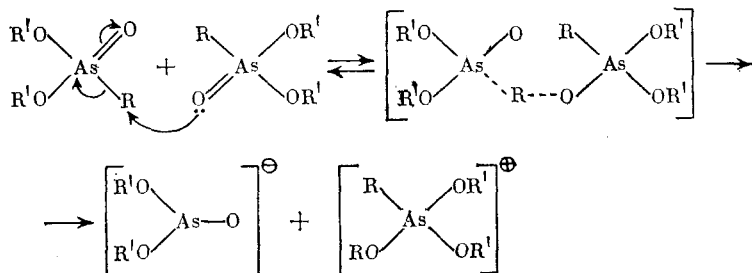
Выявленные закономерности изменения электронодонорной способности окса-оснований вида  $\text{R}_n\text{ЭО}$ , где Э — элементы Va и VIa групп, в целом согласуются с известным характером изменения электроотрицательности и  $I$  этих элементов: с увеличением номера группы и с уменьшением порядкового номера 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 *np*-орбитали донора на антисвязывающую орбиталь А—Н акцептора, значительную роль играет также перекрывание *1s*-орбиталей атома Н с *n*-орбиталями донора. В случае окса-оснований  $\text{R}_n\text{ЭО}$

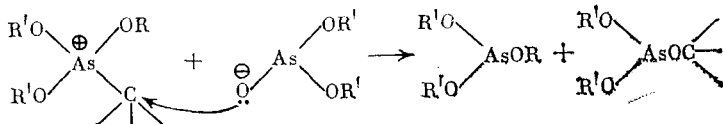
при участии их в образовании водородных связей перекрывание  $1s$ -орбитали H всегда происходит с  $p$ -орбиталями кислорода, т. е. второй фактор можно считать постоянным. Влияние Э на электронодонорные свойства окса-оснований, которое передается через атом кислорода, сводится, очевидно, к влиянию на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

#### IV. НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ АРСЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

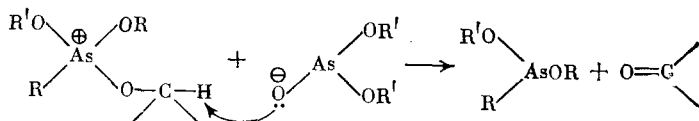
В настоящее время известно большое число реакций, в которых проявляются нуклеофильные свойства арсенильных соединений по отношению не только к протону, но и к атому углерода. Примером таких реакций являются термические превращения эфиров арсоновых и арсиновых кислот, окисей арсинов. Механизмы этих достаточно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



Дальнейшая атака аниона по  $\alpha$ -углеродному атому катиона приводит к продуктам изомеризации:

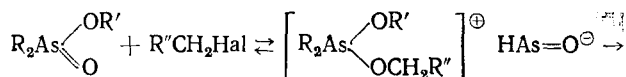


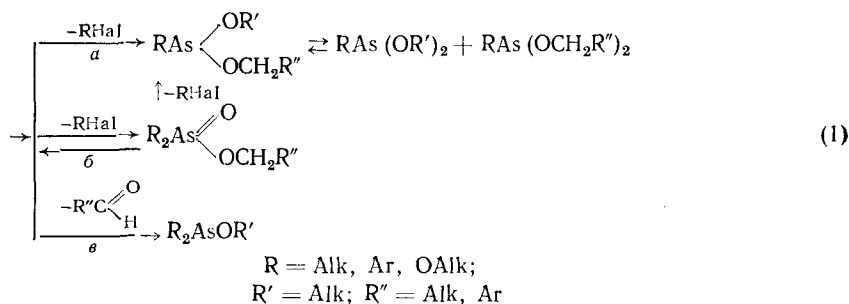
а реакция по водороду у  $\alpha$ -углеродного атома катиона ведет к образованию продуктов восстановления и альдегидов:



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]:

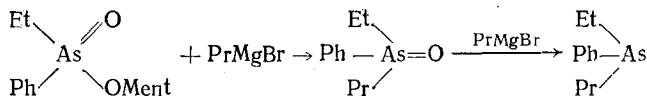




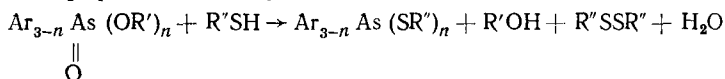
Нуклеофильная атака кислорода арсенильной группы на  $\alpha$ -углеродный атом алкилгалогенида приводит к образованию алкоксиарсениевой соли, дальнейшие превращения которой определяются природой реагирующих компонентов и условиями проведения реакции. При наличии алифатического атома углерода, связанного с мышьяком (эфиры алкиларсоновых и диалкиларсиновых кислот) атака нуклеофила направлена на  $\alpha$ -углеродный атом катиона алкоксиарсения; в результате происходит ретроарбузовская перегруппировка исходных эфиров (путь *a*) с образованием нового алкилгалогенида. Образующиеся при этом эфиры алкиларсониных 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  $\alpha$ -углеродный атом алкоксигруппы катиона алкоксиарсения, 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  $\alpha$ -углеродного атома алкоксигруппы ( $\alpha$ -элиминирование), в результате чего образуется альдегид и продукт восстановления исходного эфира.

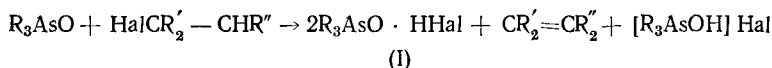
Ментилловые эфиры алкилариларсиновых кислот реагируют с алкилмагнилгалогенидами с обращением конфигурации, причем при мольном соотношении реагентов 1:1 образуется окись третичного арсина, а при соотношении 1:2 идет восстановление до соответствующего арсина [110]:



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 оксиарсения [70, 112—115]:

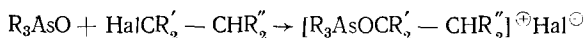


Аддукт (I) имеет структуру с симметричной водородной связью между атомами кислорода и ионной или ковалентной связью между водородом и галогеном  $[R_3AsO \cdots H \cdots OAsR_3]^+Hal^-$  [116]. Аналогичные продукты выделены также при взаимодействии окиси трифениларсина с моногалогензамещенными эфирами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

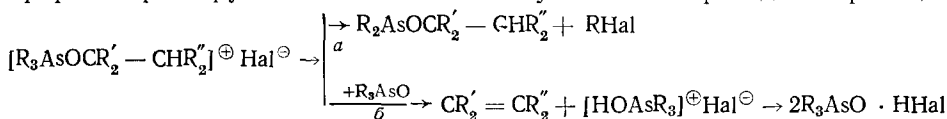
Если атом мышьяка связан хотя бы с одним алифатическим атомом углерода, то наряду с указанными выше превращениями так же, как и в случае эфиров арсоновых и арсиновых кислот, происходит ретроарбузовская перегруппировка окисей арсинов (выход от 7 до 75%) [118—122]:



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  $\alpha$ -углеродный атом алкилгалогенида, приводящая к образованию алкоксиарсониевой соли:

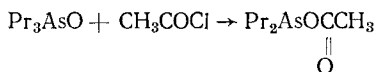


Дальнейшие превращения алкоксиарсониевой соли определяются также природой реагирующих компонентов и условиями проведения реакции:

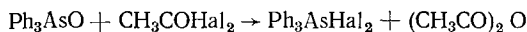


Ретроарбузовская перегруппировка (a) происходит при атаке нуклеофилом алифатического  $\alpha$ -атома углерода алкоксиарсониевой соли, так же как в случае эфиров арсоновых и арсиновых кислот. Направление (б) — отрыв протона от  $\beta$ -углеродного атома алкоксигруппы катиона арсония другой молекулой 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  $\alpha$ -элиминированию, сопровождающемуся возникновением альдегидов (как в случае эфиров арсоновых и арсиновых кислот), вследствие чего происходит  $\beta$ -элиминирование, приводящее к образованию олефина.

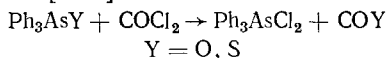
При взаимодействии окиси триалкиларсина с галогенангидридами кислот происходит перегруппировка, аналогичная ретроарбузовской (выход 95%) [120]:



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

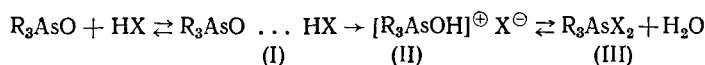


Подобное замещение происходит также при взаимодействии окиси трифениларсина с фосгеном [130]



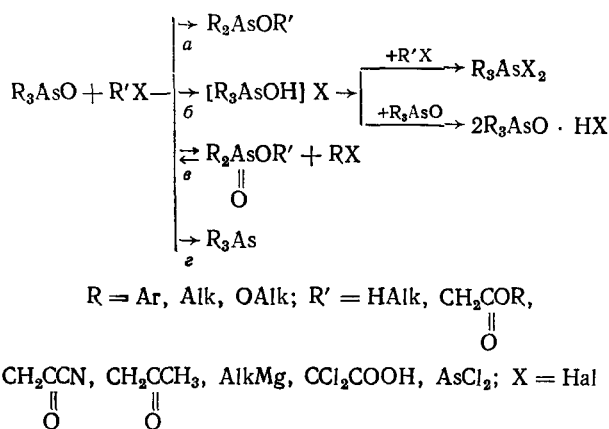
и с треххлористым мышьяком [131].

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



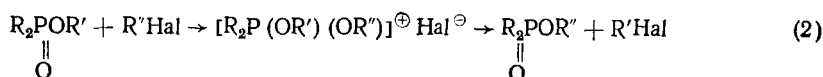
Реакция окисей третичных арсинов, обладающих сравнительно невысокой основностью, например производных дигидрофенарсазина, останавливается на первой стадии — образования аддуктов с водородными связями (частичный перенос протона [134]). Полный перенос протона на кислород арсенильной группы ведет к возникновению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



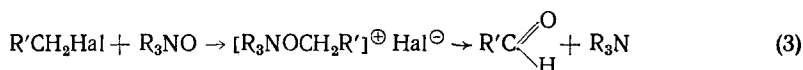
Во всех этих превращениях первичным актом является нуклеофильная атака кислорода арсенильной группы на электрофил, приводящая к возникновению алкоксиарсониевых солей.

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  $\text{R}_n\text{EO}$  с электрофильными реагентами. В реакциях фосфорильных соединений с алкилгалогенидами образуются квазифосфониевые соли [137]:





в реакциях окисей аминов — алкоксаммониевые [138]:



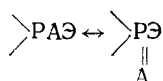
и окисей сульфидов — алкоксисульфониевые соли  $[R_2SOR']^{\oplus} Hal^{\ominus}$  [65].

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  $-75^{\circ}C$  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  $-5 \div -10^{\circ}C$  [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  $\Delta = H, C$ ;  $A = O, S$ , и только при  $\Delta = P$  возможно существование обеих таутомерных форм [144].

Возможность протекания ретроарбузовской перегруппировки определяется направлением нуклеофильной атаки на алкоксиониевый катион

$[C_{\text{алиф}} - \overset{|}{\underset{|}{\Delta}} - OC]^{\oplus}$ . Когда  $\Delta = As$ , нуклеофил преимущественно атакует

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

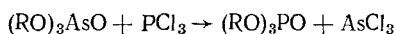
механизму:  $C \rightarrow C \rightarrow As^{\oplus} \leftarrow O \leftarrow C$ . При этом  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие атомов

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  $\alpha$ -углеродного атома алкоксигруппы, что в свою очередь облегчает атаку нуклеофила по этому атому.

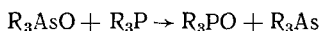
В отличие от описанных выше реакций соединений четырехкоординированного мышьяка с электрофильными реагентами, взаимодействие триалкиларсенатов, обладающих наименьшей основностью среди арсенильных соединений [71], с такими электрофилами, как тригалогениды мышьяка и треххлористый фосфор, проходит с сохранением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



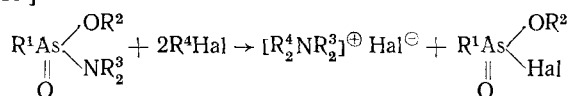
Взаимодействие триалкиларсенатов с треххлористым фосфором осложняется еще и окислительно-восстановительной реакцией, в которой триалкиларсенат выступает в качестве окислителя:



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

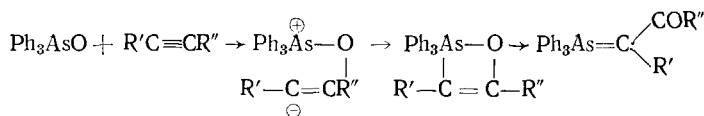


В реакциях амидозфиров арсоновых кислот с электрофильными реагентами (алкилгалогенидами и галогенэфирами) можно было бы ожидать конкуренции двух нуклеофильных центров молекулы амидоэфира — атома кислорода арсенильной группы и атома азота амидогруппы. Однако исследование продуктов этих реакций показало,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



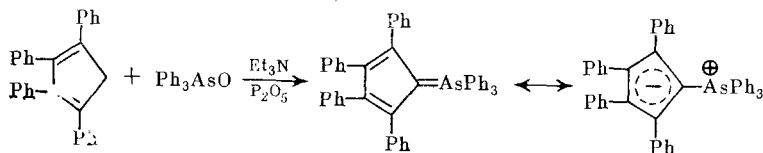
что согласуется также с выводом о протонировании по атому азота этих производных [71, 80].

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:

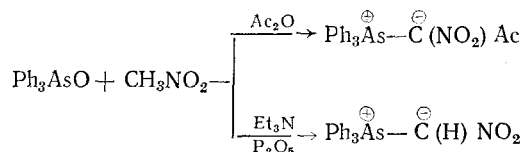


а образующийся в результате реакции илид резонансно стабилизирован. Окись трифенилфосфина в подобной реакции менее реакционноспособна, так как реагирует только с дицианоацетиленом и при более высокой температуре, чем окись трифениларсина [148].

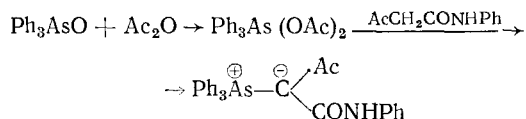
Конденсация окиси трифениларсина с замещенными циклопентадиенами, которая протекает в среде уксусного ангидрида [150, 151] или триэтиламина в присутствии пятиокси фосфора [152, 153], также приводит к илидам:



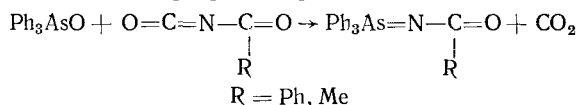
Реакции окисей *трет*-арсинов с соединениями, содержащими активированные метиленовые группы, а также с нитрометаном осуществляются в аналогичных условиях [154]:



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]:

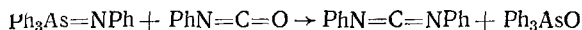
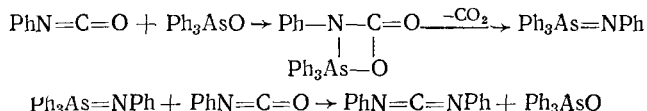


К образованию арсинимидов приводят также реакции стабилизированных изоцианатов с окисью трифениларсина [156]:



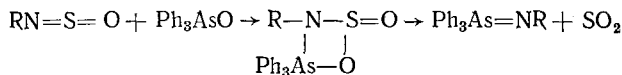
Образующиеся при этом бензоил- и ацетиларсинимиды также резонансно стабилизированы.

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

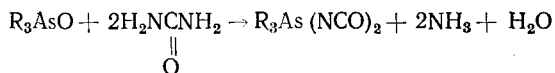


Однако в мягких условиях реакция останавливается на первой стадии — образовании арсинимида [158].

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

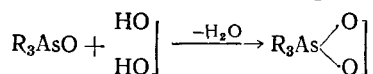


Замещение арсенильного кислорода на изоцианатную группу проходит в реакциях окисей *трет*-арсинов с мочевиной [160, 161]:



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 также образуют диоксастиболаны [163].

Для карбонилсодержащих соединений нуклеофильное присоединение по карбонильной группе носит общий характер; в частности, кетоны взаимодействуют с  $\alpha$ -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

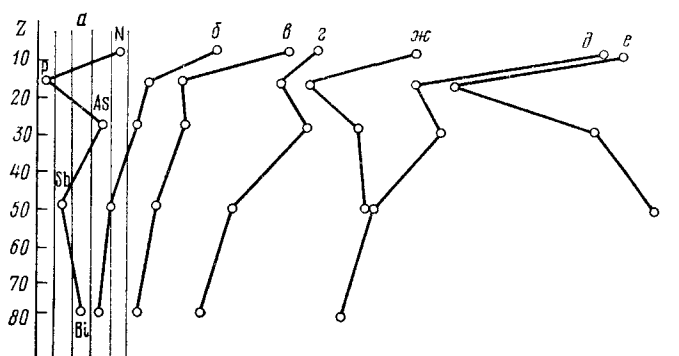
Рассмотрение некоторых физико-химических и химических свойств арсенильных соединений и сравнение их со свойствами окса-оснований  $\text{R}_3\text{ЭО}$ , где Э — элемент Va группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, позволяет высказать некоторые соображения, касающиеся проблемы аналогии 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 смещениями 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,

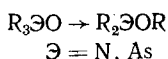


Зависимость некоторых параметров элементов Va группы и их соединений от порядкового номера (Z) элемента в периодической системе: а) расположение элементов-аналогов Va группы в матричной форме периодической системы [167]; б) первые потенциалы ионизации элементов [169]; в)  $\Delta r$ , Å — изменение разности 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  $R_3\text{ЭО}$  [89]; ж) энергия связи  $\text{Э}=\text{O}$  в  $R_3\text{ЭО}$  [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  $\text{Э}=\text{O}$ ,  $pK_a$ ). 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  $\text{AsO}$  и  $\text{NO}$ , а также электронодонорной способности окса-оснований  $\text{R}_3\text{NO}$  и  $\text{R}_3\text{AsO}$ . 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  $\text{R}_3\text{EO}$  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. Бокй 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., Ахмадуллина 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., Краличкина 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., Аладжев М. М., Чернокальский Б. Д., Шагидуллин Р. Р., Халитов Ф. Г., Аввакумова Л. В. В сб.: *Химия и технол. элементоорг. соед. 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. соед. 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., Мордеева 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 C., Oblak S. J.* Chem. Soc., A, 1968, p. 905.
89. *Gylen 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., Rainvajn 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, B. 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. Гавериров 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, B. 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, B. 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

---