

УДК 543.422.4/6:547.242

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН, Л. А. ФЕДОРОВА,  
Н. А. ЛЮБОСВЕТОВА

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОЙ СПОСОБНОСТИ АРСИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При изучении термодинамических констант основности и нуклеофильности арсинильных соединений типа  $R_3As=O$  были найдены закономерности, связывающие реакционную способность арсиноксидов с электронодонорными свойствами арсинильного кислорода (<sup>1</sup>). Этот вывод подтверждается высокими константами комплексобразования при взаимодействии арсиноксидов с иодом (<sup>2</sup>) и с некоторыми другими кислотами Льюиса (<sup>3</sup>).

Наиболее обоснованным методом количественной оценки электронодонорной способности молекул является определение термодинамических параметров процесса образования межмолекулярной водородной связи (м.в.с.) со стандартной кислотой — фенолом в растворе  $CCl_4$  (<sup>4</sup>). Однако среди арсинильных соединений этим методом исследовано только несколько производных (<sup>5</sup>) и полученные результаты часто носят противоречивый характер (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>).

Это обстоятельство побудило нас провести определение констант комплексобразования ( $K_{298^\circ}$ ), энтальпий ( $\Delta H$ ), энтропий ( $\Delta S$ ) и изменений свободных энергий ( $\Delta G_{298^\circ}$ ) процесса взаимодействия ряда алифатических и ароматических арсиноксидов с фенолом в растворе  $CCl_4$  (табл. 1). При постепенном добавлении арсиноксидов в 0,004 M раствор фенола в  $CCl_4$  в и.к. спектрах смесей наблюдаются значительные изменения в области 4000—2000  $cm^{-1}$  (рис. 1), сопровождающиеся падением интенсивности полосы свободного фенола  $\nu_{св}$  при 3611  $cm^{-1}$  и появлением широкой интенсивной полосы с многочисленными максимумами в области 3400—2200  $cm^{-1}$ , принадлежащей валентным колебаниям фенольного гидроксила, ассоциированного м.в.с. ( $\nu_{acc}$ ). Спектроскопическое титрование при молярном соотношении арсиноксидов к фенолу  $C_D/C_A=0,1 \div 10$  показывает, что в данном случае происходит образование комплекса состава 1:1, который для некоторых соединений был выделен в кристаллическом состоянии и очищен перекристаллизацией (<sup>8</sup>). Низкочастотный сдвиг полосы валентных колебаний арсинильной группировки  $\nu_{As=O}$  (рис. 1, 2) может служить основанием для вывода о том, что м.в.с. арсиноксидов с фенолом в неполярных растворителях осуществляется через арсинильный кислород по типу  $R_3As=O \dots HO-C_6H_5$ . Образование  $n$ -комплексов (<sup>9</sup>) с фенильными кольцами ароматических арсиноксидов не учитывалось, так как в и.к. спектрах в условиях эксперимента это взаимодействие не проявляется.

Первый или «главный» максимум полосы  $\nu_{acc}$  в и.к. спектрах всех изученных комплексов проявляется при 3035—3045  $cm^{-1}$ ; появление других максимумов объясняется ферми-резонансным возбуждением полосы  $\nu_{acc}$  (<sup>10</sup>). В соответствии с этим «центр тяжести полосы»  $\nu_0^{acc}$  (<sup>11</sup>) значительно смещен по отношению к «главному» максимуму. Это смещение не может быть объяснено вкладом в полосу  $\nu_{acc}$  валентных колебаний протонов фенильных колец фенола и ариларсиноксидов, так как в данной работе использовались двухслойные кюветы, позволяющие учитывать эту величину (рис. 2). Рассчитанные значения  $\Delta\nu_0^{acc}$ , так же как и  $\Delta\nu_{acc}$ , мало меняются с изменением длины и структуры радикалов R при мышьяке (табл. 1).

Определение энтальпии  $\Delta H_{\Delta\nu}$  и  $\Delta H_{\Delta\nu_0}$  процесса образования м.в.с. ар-

Спектроскопические и термодинамические характеристики процесса комплексообразования арсиноксидов с фенолом в растворе  $\text{CCl}_4$ 

№ п.п.	Соединение	$\Delta\nu_{\text{acc}}$	$\Delta\nu_0^{\text{acc}}$	$\bar{\epsilon}_{\text{K}}$	$A \cdot 10^{-4}$	$-\Delta H_{\Delta\nu_0}$	$-\Delta H_{\Delta\nu}$	$-\Delta H_{\Delta A}$	$-\Delta H$	$K_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta S$	$E_j$	$\Delta H_{\text{D}}$	$K_{\text{D}}^{298^\circ}$
1	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{O}$	576	791	10 839	17,33	11,67	9,04	9,20	9,08	352	3,46	18,84	1,69	3,56	45
2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{17}$	571	741	2627	13,98	11,07	8,97	7,97	8,72	3030	4,74	13,38	1,63	3,42	388
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{17})_2$	571	791	3848	13,30	11,69	8,97	7,70	8,65	7960	5,31	11,23	1,62	3,41	1020
4	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{As}=\text{O}$	571	831	2951	14,98	12,18	8,97	8,35	8,82	9804	5,43	11,37	1,65	3,46	1256
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}=\text{O}$	571	886	2171	15,46	12,86	8,97	8,53	8,86	2518	4,63	14,21	1,66	3,48	322
6	$(\text{C}_2\text{H}_9)_3\text{As}=\text{O}$	571	781	3480	11,08	11,63	8,97	6,78	8,43	7142	5,24	10,67	1,58	3,30	915
7	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{As}=\text{O}$	566	826	3095	14,00	12,12	8,91	7,74	8,62	10 000	5,44	10,66	1,61	3,38	1282
8	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3\text{As}=\text{O}$	566	801	3142	12,56	11,81	8,91	7,41	8,53	19 596	5,84	9,05	1,59	3,35	2512
9	$(\text{цис-}\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{As}=\text{O}$	566	871	3457	15,35	12,68	8,91	8,49	8,80	20 000	5,85	9,92	1,65	3,45	2564
10	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}/\text{C}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}=\text{O}$	566	791	3703	12,83	11,69	8,91	7,52	8,57	7062	5,24	11,17	1,60	3,36	905
11	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{As}=\text{O}^{(5)}$	341	--	--	--	--	6,14	--	6,14	--	--	--	1,15	2,41	--
12	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{As}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5^{(5)}$	421	--	--	--	--	7,12	--	7,12	--	--	--	1,33	2,79	--

Примечания. И.к. спектры получены на спектрофотометре «Регин-Elmer 255». Концентрация фенола  $C_{\text{A}} = 4 \cdot 10^{-3}$  мол.л<sup>-1</sup>, концентрации арсиноксидов  $C_{\text{D}} = 4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$  мол.л<sup>-1</sup>. Обозначения:  $\Delta\nu = \nu_{\text{св}} - \nu_{\text{acc}}$  (где  $\nu_{\text{св}} = 3611$  см<sup>-1</sup>),  $\Delta\nu_0 = \nu_{\text{св}} - \nu_0^{\text{acc}}$  (где  $\nu_0^{\text{acc}}$  — центр тяжести полосы  $\nu_{\text{acc}}$ );  $\bar{\epsilon}_{\text{K}}$ , л.моль<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup> — средний

коэффициент экстинкции полосы комплекса, вычисленный при расчете константы равновесия  $K_{298^\circ}$ , л.моль<sup>-1</sup>, по (1<sup>7</sup>);  $A$ , л<sup>2</sup>.моль<sup>-2</sup>.см<sup>-3</sup> =  $\frac{1}{cd} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0}{I} d\nu$ ;  $\Delta H_{\Delta\nu}$ ,

$$\text{ккал.моль}^{-1} = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta H_i}{3}, \text{ где } \Delta H_1 = 0,016 \Delta\nu + 0,69 \text{ (12)}, \Delta H_2 = 0,010 \Delta\nu + 2,37 \text{ (13)}, \Delta H_3 = 0,011 \Delta\nu + 2,79 \text{ (14)}; \Delta H_{\Delta\nu_0}, \text{ ккал.моль}^{-1} = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta H_i^*}{3}, \text{ где } \Delta H_1^* = 0,016 \Delta\nu_0 + 0,69 \text{ (12)},$$

$$\Delta H_2^* = 0,010 \Delta\nu_0 + 2,37 \text{ (13)}, \Delta H_3^* = 0,011 \Delta\nu_0 + 2,79 \text{ (14)}; \Delta H_{\Delta A}, \text{ ккал.моль}^{-1} = 2,9 \Delta A^{1/2} \text{ (18)}; \Delta H, \text{ ккал.моль}^{-1} = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta H_i + \Delta H_{\Delta A}}{4}; \Delta G_{298^\circ}, \text{ ккал.моль}^{-1} = RT \ln K_{298^\circ} = -\Delta H + T\Delta S; T = 298^\circ \text{ C}, \Delta S, \text{ в. ед.}; E_j - \text{рассчитано по (18)}, \Delta H_{\text{D}} = \Delta H/2,55 \text{ и } K_{\text{D}}^{298^\circ} = K_{298^\circ}/7,8 \text{ по (16)}.$$

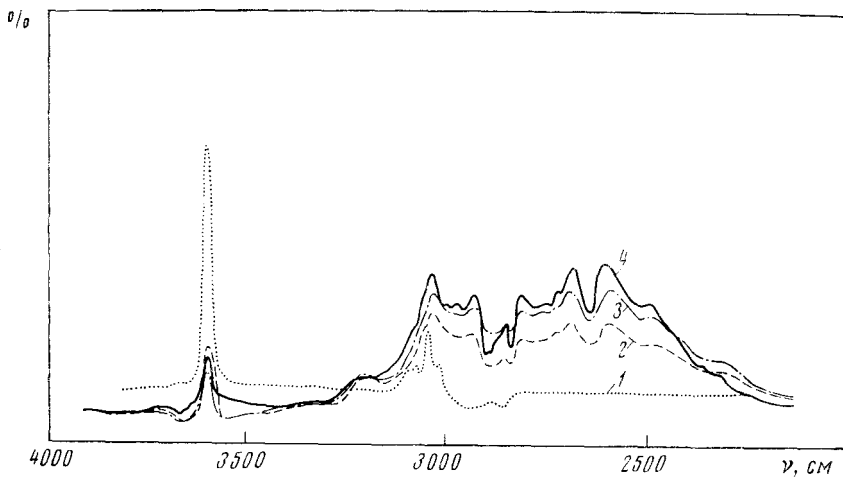


Рис. 1. И.-к. спектры фенола  $C_A = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$  (1) и его смесей с трихлорарсиноксидом  $(C_6H_{11})_3As=O$ :  $C_D = 2 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$  (2),  $C_D = 3 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$  (3) и  $C_D = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$  (4) в растворе  $CCl_4$ ,  $d = 0,5$  см

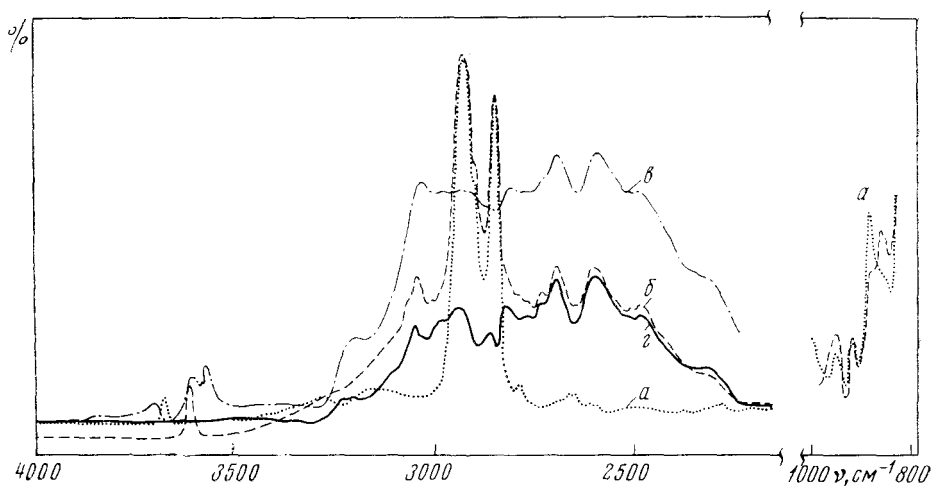


Рис. 2. И.-к. спектры комплекса  $(C_6H_{11})_3As=O \cdot HO-C_6H_5$  в растворе  $CCl_4$ . *a* — спектр  $(C_6H_{11})_3As=O$ ,  $C_D = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$ , для *a*, *b* —  $d = 0,5$  см (кювета сравнения —  $CCl_4$ ,  $d = 0,5$  см); *b* — спектр комплекса,  $C_K = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$  (концентрация комплекса); *c* — спектр комплекса,  $C_K = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$ ,  $d = 0,5$  см (кювета сравнения — раствор  $(C_6H_{11})_3As=O$ ,  $C_D = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$ ,  $d = 0,5$  см); *d* — спектр комплекса,  $C_K = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$ ,  $d = 0,5$  см, и  $CCl_4$ ,  $d = 0,5$  см, разделенные перегородкой из  $NaCl$  (кювета сравнения — раствор  $(C_6H_{11})_3As=O$ ,  $C_D = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$ ,  $d = 0,5$  см, и раствор  $C_6H_5OH$ ,  $C_A = 4 \cdot 10^{-3}$  мол·л $^{-1}$ ,  $d = 0,5$  см, разделенные перегородкой из  $NaCl$ )

синоксидов с фенолом проводилось по методам <sup>(12-14)</sup>, предложенным для сильных доноров, на основании сдвигов полосы фенола  $\Delta\nu_{acc}$  и  $\Delta\nu_0^{acc}$ . Одновременно с этим рассчитывалась энтальпия  $\Delta H_{\Delta A}$  по <sup>(15)</sup> с учетом изменения интегральной интенсивности  $A$  полосы  $\nu_{acc}$ . Хорошее совпадение  $\Delta H_{\Delta\nu}$  и  $\Delta H_{\Delta A}$  достигается при использовании  $\Delta H_{\Delta\nu}$  «главного» максимума, в то время как  $\Delta H_{\Delta\nu_0}$  (по «центру тяжести полосы») приобретает систематически завышенное значение. Средняя величина  $\Delta H$  изменяется для арсиноксидов от 8,53 до 9,07 ккал/моль и в пределах ошибки опыта не зависит от структуры R радикалов при мышьяке ( $\delta_R \Delta H = 0$ ), что позволяет отнести эти производные к изоэнтальпийной серии ( $\delta_R \Delta \sigma_{2980} = -\delta_R T \Delta S$ ).

Этот вывод справедлив для класса арсиноксидов, являющихся сильными донорами электронов, и для которых  $K_{298^\circ}$  с фенолом составляет величины порядка  $10^4$ , т. е. для систем, которые можно описать как системы с полным переносом протона. Включение в рассмотрение других известных в литературе арсинильных соединений (<sup>5</sup>), расчет  $\Delta H$ , которых проведен нами по аналогии с исследованными соединениями, позволяет наблюдать определенную зависимость  $\Delta H$  от структуры радикалов R при мышьяке (табл. 1).

В отличие от  $\Delta H$ , константы комплексообразования  $K_{298^\circ}$  и  $\Delta G_{298^\circ}$  изученного процесса сильно зависят от структуры радикалов R при мышьяке. Например, при переходе от трифениларсиноксида к трициклогексиларсиноксиду  $K_{298^\circ}$  возрастает почти в 60 раз, причем все изменение связано с понижением энтропии реакции  $\Delta S$  (табл. 1). Это заметно отличает соединения мышьяка от аналогичных производных фосфора, для которых как абсолютные значения, так и изменения  $K_{298^\circ}$  и  $\Delta G_{298^\circ}$  значительно меньше (<sup>16</sup>) и практически целиком определяются изменением энтальпии процесса ( $\delta_R \Delta G_{298^\circ} = \delta_R \Delta H$ ).

Количественные характеристики электронодонорной способности арсиноксидов, такие как «фактор основности»  $E_j$  (<sup>15</sup>) и «постоянная энтальпии»  $\Delta H_D$  (<sup>16</sup>) (табл. 1), полностью отражают изоэнтальпийный характер реакции комплексообразования арсиноксидов с фенолом в растворе  $CCl_4$  и сохраняют постоянное значение для всех исследованных соединений. В пределах этой зависимости наилучшей мерой реакционной способности молекул является «постоянная константы равновесия» ( $K_D^{298^\circ}$ ) (<sup>16</sup>), которая количественно описывает изменение константы комплексообразования под влиянием структуры радикалов R. Как видно из данных табл. 1, величина  $K_D^{298^\circ}$  возрастает при переходе от фенил- к алкиларсиноксидам и с ростом длины алифатического радикала R, достигая максимума для трициклогексиларсиноксида. Эта последовательность совпадает с найденным ранее рядом нуклеофильности арсиноксидов (<sup>1</sup>) и характеризует более высокую электронодонорную способность этих соединений по сравнению с фосфорорганическими аналогами.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Д. Чернокальский, Л. А. Воробьева, ЖОХ, т. 43, 1939 (1973). <sup>2</sup> F. L. Kolar, R. A. Zingaro, K. Irgolic, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 28, 2981 (1966). <sup>3</sup> K. Irgolic, R. A. Zingaro, D. E. Linder, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 30, 1941 (1968). <sup>4</sup> Н. Д. Соколов, Водородная связь, «Наука», 1964. <sup>5</sup> Р. Р. Шагидуллин, Л. В. Авакумова, Матер. научн. конфер., Казань, 1971. <sup>6</sup> Р. Р. Шагидуллин, И. А. Ламанова и др., Тез. докл. V Всесоюз. конфер. по химии фосфорорганических соединений, М., 1972, стр. 230. <sup>7</sup> Р. Р. Шагидуллин, С. В. Изосимова, П. А. Ламанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2778. <sup>8</sup> H. Schindlbauer, H. Stenzenberger, Monatsch. Chem., v. 99, 2468 (1968). <sup>9</sup> D. Bloser, J. Murphy, J. N. Spencer, Canad. J. Chem., v. 49, 3913 (1971). <sup>10</sup> Б. В. Рассадин, А. В. Иогансен, Журн. прикл. спектроскоп., т. 10, 290 (1969). <sup>11</sup> А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Там же, т. 11, 828 (1969). <sup>12</sup> M. D. Joesten, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 3817 (1962). <sup>13</sup> S. Singh, A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Trans. Farad. Soc., v. 62, 1056 (1966). <sup>14</sup> T. D. Epley, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5770 (1967). <sup>15</sup> А. В. Иогансен, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 302 (1971). <sup>16</sup> В. А. Терентьев, Термодинамика водородной связи, Саратов, 1973. <sup>17</sup> N. J. Rose, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 6138 (1959). <sup>18</sup> А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, Б. В. Рассадин, Матер. Всесоюз. конфер. по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 357.