

Б. Е. АБАЛОНИН, Ю. Ф. ГАТИЛОВ, Т. В. ЗЫКОВА,
Г. И. ВАСИЛЕНКО, З. М. ИЗМАЙЛОВА, Н. А. ЖИХАРЕВА

СПЕКТРЫ П.М.Р. И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ As(V)

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 14 XI 1975)

Исследование мышьякорганических соединений с помощью спектров п.м.р. преследовало, как правило, аналитические цели. Исключение составляют работы, в которых рассматривается вопрос об изменении заряда на атоме мышьяка в зависимости от его окружения и степени координации (¹⁻³). Учитывая недостаток подобной информации, казалось интересным расширить и обобщить эти исследования с привлечением ряда новых классов органических производных мышьяка, превращения которых нами в последнее время изучаются (⁴⁻⁶).

В качестве объектов исследования были выбраны окиси и сульфиды третичных арсинов, их дихлориды и некоторые соли тиоарсония. Из представителей этих классов использовались лишь этилпроизводные, в которых этильная группа последовательно замещалась на фенильный остаток. Косвенной характеристикой изменения заряда на атоме мышьяка служил парамагнитный химический сдвиг метиленых и метиленовых протонов. Полученные данные представлены в табл. 1, 2.

Как видно из этих данных, последовательная замена этильных групп фенильными для всех рядов исследованных соединений сопровождается увеличением химических сдвигов метиленовых протонов. Это согласуется с нашими прежними выводами (³) и связано, очевидно, с понижением электронной плотности на атоме мышьяка при увеличении числа фенильных групп в молекуле. Обращают на себя внимание близкие по значению величины химических сдвигов метиленых и метиленовых протонов для однотипных производных вида $(C_2H_5)_n(C_6H_5)_{3-n}As\dot{E}$ (табл. 1). В пределах чувствительности измерений это может свидетельствовать о приблизительно одинаковой величине заряда на атоме мышьяка в окисях и сульфидах третичных арсинов каждого ряда. Очевидно, полученные результаты можно объяснить частичной компенсацией положительного заряда на атоме мышьяка в окисях за счет π -электронов бензольного кольца и (или) возрастанием роли $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения на участке связи $\text{As} \rightarrow \dot{E}$ при переходе от серы к кислороду.

Интересно также проследить за изменениями в распределении электронной плотности на атоме мышьяка в зависимости от степени его координации (табл. 3).

Если мерой заряда на атоме мышьяка считать разницу химических сдвигов $\Delta = \delta CH_2 - \delta CH_3$ (^{1, 2}), то с учетом наших прежних данных (³), располагая соединения в порядке возрастания Δ , можно получить следующие ряды:

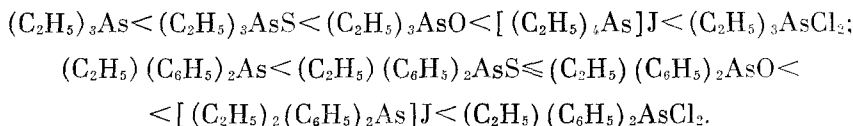


Таблица 1

Химические сдвиги протонов δ (м.д.) для соединений вида $(C_2H_5)_n(C_6H_5)_{3-n}As\bar{O}$ (20 вес. % бензол)

n	$\bar{O}$	δCH_3	δCH_2	$\Delta = \delta CH_2 - \delta CH_3$	n	$\bar{O}$	δCH_3	δCH_2	$\Delta = \delta CH_2 - \delta CH_3$
3	O	1,00	1,56	0,56	3	S	0,90	1,26	0,36
2	O	0,99	1,64	0,65	2	S	0,99	1,64	0,65
1	O	0,99	1,96	0,97	1	S	0,90	1,88	0,98

Таблица 2

Химические сдвиги протонов δ (м.д.) для соединений вида $(C_2H_5)_n(C_6H_5)_{3-n}AsXY$ (20 вес. %) *

№№ п.п.	n	Y	X	δCH_3	δCH_2	$\Delta = \delta CH_2 - \delta CH_3$
1	3	Cl	Cl	1,53	3,00	1,47
2	2	Cl	Cl	1,61	3,44	1,83
3	1	Cl	Cl	1,21	3,81	2,60
4	3	BF ₄	SC ₂ H ₅	1,07	2,53	1,46
5	2	BF ₄	SC ₂ H ₅	1,07	2,70	1,63
6	1	BF ₄	SC ₂ H ₅	1,28	2,91	1,63 **
				1,36	3,59	2,23
7	0	BF ₄	SC ₂ H ₅	1,26	2,70	1,44 **

* № 1—3 в хлороформе, № 4—7 в бензоле.

** δCH_2 , CH_3 в $\text{As}-S-CH_2CH_3$.

Таблица 3

Сопоставление химических сдвигов протонов δ (м.д.) производных мышьяка с различной степенью координации

Соединение	δCH_3	δCH_2	Δ	Соединение	δCH_3	δCH_2	Δ
$(C_2H_5)_3As$	1,55	1,55	0	$(C_2H_5)(C_6H_5)_2As$	1,45	2,10	0,65
$(C_2H_5)_2AsS$	0,90	1,26	0,36	$(C_2H_5)(C_6H_5)_2AsS$	0,90	1,88	0,98
$(C_2H_5)_2AsO$	1,00	1,56	0,56	$(C_2H_5)(C_6H_5)_2AsO$	0,99	1,96	0,97
$[(C_2H_5)_4As]J$	1,50	2,65	1,15	$[(C_2H_5)(C_6H_5)_2As]J$	1,50	3,30	1,80
$(C_2H_5)_2AsCl_2$	1,53	3,00	1,47	$(C_2H_5)(C_6H_5)_2AsCl_2$	1,21	3,81	2,60

Нельзя не отметить повышенные значения Δ для дихлоридов третичных арсинов. Учитывая известные из литературы сведения о тригонально-бипирамидальном строении подобных соединений (⁷), повышенный заряд на атоме мышьяка в них можно связать с переходом последнего в пентакоординированное состояние.

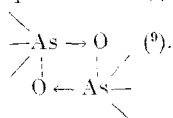
В случае некоторых солей тиоарсония (табл. 2, №№ 4, 5) наблюдается, как и ранее (⁸), совпадение химических сдвигов протонов этильных групп, связанных с атомами мышьяка и серы. Равномерное распределение электронной плотности в группировке $As \equiv S$, которым объяснялся этот эффект (⁸), очевидно, нарушается при замене двух этильных групп на фенильные. В случае борфторида дифенилэтилтиоарсония (табл. 2, № 6) сигналы метиленовых протонов у атомов мышьяка и серы проявляются в разных областях спектра.

На положение сигналов протонов этильной группы, связанной с мышьяком, оказывает заметное влияние природа растворителя. Так, для диэтилфениларсинсульфида в бензоле и хлороформе δCH_2 составили соответственно 1,64 и 2,10 м.д.; для дихлорида триэтиларсина — 2,65 и 3,00 м.д. Очевидно, для производных этих рядов явления сольватации оказывают существ-

венное влияние на распределение электронной плотности в молекуле; с увеличением полярности растворителя положительный заряд на атоме мышьяка заметно возрастает.

В ряду оксидов третичных арсинов имеет место зависимость величины химического сдвига метиленовых протонов от концентрации. Так, для оксидов дифенилэтилларсинсульфида в хлороформе δCH_2 при концентрациях 10; 20 и 30 вес. % составили соответственно 2,14; 2,06 и 1,78 м.д.

Интересно отметить, что для сульфидов третичных арсинов подобная зависимость не проявляется: химические сдвиги метиленовых протонов для дифенилэтилларсинсульфида в хлороформе и диэтилфениларсинсульфида в бензоле в пределах концентраций от 10 до 30 вес. % не изменялись и составляли соответственно 2,40 и 1,60 м.д. Уменьшение положительного заряда на атоме мышьяка при увеличении концентрации в оксидах третичных арсинов можно связать с возможностью межмолекулярной ассоциации, например в результате образования димера



Как и следовало ожидать, для сульфидов третичных арсинов, содержащих менее полярную группировку $\text{As} \rightarrow \text{S}$, это явление выражено не столь отчетливо, чтобы отразиться на величинах химических сдвигов.

Исходные соединения были получены по известным методикам (^{4-6, 8}). Чистота их контролировалась с помощью элементного анализа и сопоставлением литературных данных. Спектры п.м.р. записаны на спектрометре ЯМР 5535, ν_{H} 40 Мгц. Химические сдвиги протонов измерялись относительно ТМС.

Казанский государственный
педагогический институт

Поступило
22 X 1975

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

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. P. Laurent, M. Durand, F. Gallais, C. R., v. 264C, 1005 (1967). ² M. Durand, J. P. Laurent, Bull. Soc. chim. France, 1969, 48. ³ Т. В. Зыкова, Гильм Камай и др., ЖОХ, т. 41, 1508 (1971). ⁴ Ю. Ф. Гатилов, Б. Е. Абалонин, З. М. Измайлова, ДАН, т. 216, 800 (1974). ⁵ Ю. Ф. Гатилов, Б. Е. Абалонин, З. М. Измайлова, Уч. зап. Казанск. пед. ин-та, в. 123, 58 (1973). ⁶ Б. Е. Абалонин, Ю. Ф. Гатилов, Г. И. Василенко, там же, стр. 79. ⁷ K. A. Jensen, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B, 250, 257 (1943). ⁸ И. Б. Рябенко, Канд. дисс., Казань, 1974. ⁹ Г. Х. Камай, Б. Д. Чернокальский, Л. А. Воробьева, ДАН, т. 145, 328 (1962).