

7 1 6 2 7 0 - /

На правах рукописи

Халитов Фарит Гусманович



ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ
СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХ-
КООРДИНИРОВАННОГО МЫШЬЯКА

02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань - 2000

ББК 24.4

X17

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете.

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор В.И.Гаврилов

Официальные оппоненты - доктор химических наук,
профессор Л.В.Вилков

**НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ**



0000947698

доктор химических наук,
профессор Э.А.Ишмаева
доктор химических наук,
профессор В.А.Наумов

Ведущая организация - Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, г. Черноголовка

Защита состоится 6 июня 2000 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 063.37.03 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан

апреля 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

А.Я.Третьякова

Актуальность работы. Известно, что для дальнейшего развития новых путей синтеза в органической химии необходима информация о строении и электронных свойствах молекул. Пространственное, в частности, конформационное строение влияет на химические, физические и другие свойства. Каждой конформационной структуре соответствует свое распределение электронной плотности. Поэтому должны различаться и такие свойства как реакционная способность, физиологическая активность.

К моменту начала наших исследований (1975 г.) данные о конформациях и внутримолекулярных взаимодействиях в мышьякорганических соединениях (МОС) имелись в весьма ограниченном объеме и представляли собой единичные работы по отдельным молекулам. Такая ситуация не позволяла провести обобщающие выводы для широкого круга соединений. В настоящее время, если для соединений фосфора, ближайшего соседа мышьяка по периодической системе, наблюдается интенсивный рост числа исследований, то для МОС число публикаций, посвященных изучению конформационного строения в жидкости и растворах, его взаимосвязи с внутримолекулярными взаимодействиями и с распределением электронной плотности остается явно недостаточным.

Накопление такой информации актуально и для проведения сравнительной характеристики производных мышьяка с соединениями элементов пятой группы периодической системы, для установления их общих и различающихся свойств.

Цель работы. Основной целью работы являлось выявление закономерностей внутреннего вращения вокруг связей, в которых участвует атом мышьяка. Для достижения этой цели требуется исследование взаимного влияния природы заместителей на распределение электронной плотности по связям и неподеленной паре атома мышьяка, выявление роли различных внутримолекулярных взаимодействий, стабилизирующих устойчивость реализующихся конформеров.

Для достоверной идентификации пространственной структуры сложных молекул, в задачу работы входило также использование и развитие возможностей метода дипольных моментов.

Научная новизна. Для соединений трехкоординированного мышьяка с широким набором заместителей методами дипольных моментов и УФ-спектроскопии установлены закономерности распределения электронной плотности в мышьяксоодержащей группе.

Выявлена взаимосвязь потенциалов ионизации элементов пятой группы ($\Sigma=N, P, As, Sb$) с валентными углами, дипольными моментами и энергиями межмолекулярных взаимодействий.

Развит метод графического анализа дипольных моментов замещенных ароматических производных мышьяка и фосфора. Показана его применимость для конформационно равновесных систем, содержащих молекулы с несколькими осями внутреннего вращения.

Проведена идентификация пространственной структуры молекул в различных рядах трех- и четырехкоординированных производных мышьяка.

Установлены закономерности конформационного строения широкого ряда МОС, охарактеризованы различные внутримолекулярные взаимодействия, стабилизирующие реализующиеся поворотные изомеры.

Выполнен эмпирический и теоретический анализ характеристических колебаний различных функциональных групп при мышьяке в колебательных спектрах большинства исследованных соединений.

На защиту выносятся. Результаты анализа пара-замещенных ароматических соединений методами дипольных моментов и УФ-спектроскопии, позволившие установить закономерности внутримолекулярных распределений электронной плотности при взаимном влиянии групп R_1R_2As и $As-C_{ar}$ в ряду производных, содержащих фрагменты $R_1R_2As-C_{ar}$.

Метод графического анализа дипольных моментов ароматических производных мышьяка и фосфора, разработанный для конформационно равновесных систем.

Установленные функциональные зависимости между разностью (ΔE) первых потенциалов ионизации атомов ($\Sigma=N, P, As, Sb$) и молекул ΣX_3 с валентными углами $X\Xi X$, дипольными моментами и энергиями межмолекулярных взаимодействий.

Выявленные закономерности, определяющие углы поворота вокруг связи $C_{ar}-As$ плоскости пара-, мета- и орто-замещенных ароматических групп в зависимости от природы заместителей при атоме мышьяка.

Результаты исследования конформационного строения методами колебательной спектроскопии и дипольных моментов соединений, содержащих $As-C(sp^3)$, $As-N$, $As-O$ и $As-S$ связи.

Установленные закономерности конформационного строения в рядах соединений с одинаковой осью вращения. Данные о влиянии на углы поворота электронных эффектов заместителей, о вкладе стерических и электростатических взаимодействий в энергетическую устойчивость реализующихся конформаций.

Интерпретация ИК- и КР-спектров четырехчленных циклических соединений мышьяка различной координации. Идентифицированные в

растворах цис- и транс-структуры диазидарсетидинов и их зависимость от природы заместителей при атомах As и N.

Теоретическая и практическая значимость. Обобщение влияния заместителей различной природы на электронные эффекты и конформационные свойства широких рядов МОС расширяет теоретические представления о строении и свойствах молекул, содержащих элементы пятой группы периодической системы. Выявленные закономерности являются основой для исследования стереохимии сложных мышьякоорганических соединений, для поиска взаимосвязи между структурой, реакционной способностью и механизмом реакций. Полученные экспериментальные результаты составляют базу данных для дальнейших исследований и прогнозирования пространственного и электронного строения ЭОС.

Найденные величины спектральных, электрических и электрооптических параметров применимы в работе аналитических и химических лабораторий для идентификации и установления строения новых веществ.

В совокупности полученных данных и их интерпретации просматривается развитие научного направления в области теоретического и экспериментального исследования электронного строения и пространственной структуры соединений трёх- и четырёхкоординированного мышьяка.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: I и II Всесоюзных конференциях по синтезу и использованию мышьякоорганических соединений в народном хозяйстве. (Казань, 1980, 1989 г.г.), V Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. (Алма-Ата, 1980 г.), III Всесоюзной конференции по электрическим свойствам молекул (Казань, 1982 г.), Всесоюзном совещании "Металлоорганические соединения переходных металлов в синтезе и катализе" (Пермь, 1983 г.), Научно-технической конференции "Перспективы развития производства мышьяка и его соединений, в том числе особо чистых, в XI пятилетке и до 2000 года" (Кутаиси, 1983 г.), V Всесоюзной конференции по динамической стереохимии и конформационному анализу (Одесса, 1984 г.), 2 семинаре "Исследование электронного строения органических и элементоорганических соединений методами ФЭС, РЭС и РС" (Новосибирск, 1986 г.), Всесоюзном совещании по химии и применению органических соединений серы (Казань, 1987 г.), XX-Всероссийской конф. по химии и технол. органических соединений серы. (Казань, 1999 г.), IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Казань, 1988 г.), Всесоюзном совещании-семинаре "Стереозлектронные эффекты в соединениях переходных элементов IV - VI -групп" (Анапа, 1989 г.), XI Международной конференции по химии соединений фосфора (JCCPC -XI) (Казань, 1996 г.), Научной сессии, посвященной памяти проф. И.М.Шермергорна (Казань, 1997 г.), Симпозиуме по химии и применению

фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (С.-Петербург, 1998 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 65 научных работах, включая 42 статьи и тезисы 23 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 397 страницах, содержит 85 таблиц, 82 рисунка и библиографию, включающую 389 ссылки. Материал диссертации состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Поскольку в диссертации рассматривается различный круг вопросов, было целесообразно не предпосылать обсуждению результатов единый литературный обзор, а рассматривать необходимые литературные данные непосредственно перед каждой главой, а также по ходу обсуждения полученного материала.

В первой главе рассмотрены электронные свойства и строение молекул мышьяка и их сравнительная характеристика с производными элементов V группы периодической системы. Во второй главе обсуждается вопрос о влиянии заместителей на ориентацию плоскости ароматического кольца в мышьякорганических соединениях. В третьей главе содержатся результаты исследования заторможенного вращения вокруг связей As - C, As - N, As - O и As - S. В четвертой главе представлены данные о строении четырехчленных циклических соединений мышьяка. Пятая глава диссертации представляет собой экспериментальную часть.

Диссертация выполнялась в соответствии с координационными планами в рамках научного направления "Теоретическое и экспериментальное исследование пространственной структуры молекул" (№ гос. регистрации 76039275) и по направлению 2.12 "Химия элементоорганических соединений".

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Электронные свойства и строение молекул мышьяка и их сравнительная характеристика с производными азота, фосфора и сурьмы.

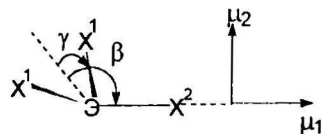
В первой главе диссертации анализируются литературные и полученные нами данные о дипольных моментах, УФ- спектрах и потенциалах ионизации (ПИ) рядов молекул элементов V - группы периодической системы.

Дипольные моменты (ДМ) молекул и связей есть непосредственная количественная мера асимметрии распределения электронного облака относительно ядерного остова. Поэтому влияние заместителей на полярность каких-либо связей или групп атомов в определенных рядах есть прямая характеристика проявляемых ими различных эффектов.

Обычно используемое при исследовании пространственной структуры разложение молекулярного ДМ на связевые производится для симмет-

ричных молекул типа ЭХ_3 ($\text{Э}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$). Дополнительные трудности возникают для несимметрично замещенных производных типа $\text{R}_2\text{ЭХ}$. Обычно моменты связей $\text{Э}-\text{Х}$ считаются такими же, как в молекулах ЭХ_3 . Эффекты взаимного влияния вызывают отклонения от строгой аддитивности. Число уравнений, связывающих ДМ связей с экспериментально определенными величинами, увеличивается, если известна не только абсолютная величина, но и направление молекулярного ДМ. Для простых соединений такая информация доступна из данных микроволновых спектров. Если молекула имеет плоскость симметрии, то легко могут быть вычислены компоненты ДМ в системе координат, привязанной к химическим связям. Наиболее удобно преобразование к такой системе координат, в которой одна из составляющих не содержит вклада диполя $\text{Э}-\text{Х}$, т.е. перпендикулярна этой связи. Пример разложения момента молекулы дан на рисунке:

Тогда $m(\text{Э}-\text{Х}^1) = \mu_2 / 2 \cos \gamma \sin \beta$
 $m(\text{Э}-\text{Х}^2) = \mu_1 - \mu_2 \operatorname{ctg} \beta$



Таким образом, можно установить полярности связей в молекулах, имеющих различные заместители. Нами проанализированы опубликованные данные по величинам и ориентациям ДМ ряда аминов, фосфинов для выяснения возможности строгого определения дипольных моментов связей и установления их степени изменения в

Таблица 1.

Дипольные моменты связей $\text{Э}-\text{Х}$ в аминах
и фосфинах, Д

Соединение	Формула	$m(\text{Э}-\text{H})$	$m(\text{Э}-\text{CH}_3)$
1	NH_3	-1.33	
2	CH_3NH_2	-1.35	-1.55
3	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-1.12	-0.97
4	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$		-0.59
5	NF_3		
6	NHF_2	-1.65	
7	CH_3NF_2		-2.26
8	PH_3	-0.36	
9	CH_3PH_2	-0.38	-1.07
10	$(\text{CH}_3)_2\text{PH}$	-0.18	-0.91
11	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$		-0.84
12	PF_3		
13	PHF_2	-0.61	
14	CH_3PF_2		-1.53
15	CF_3PH_2	-0.56	
16	H_3SiPH_2	-0.40	

различно замещенных соединений (табл.1). Как показывают данные табл.1, ДМ связей Э-Н меняются в незначительных пределах ($\sim \pm 0.1$ Д), если только при атомах N или P не находятся сильно электроотрицательные заместители, такие как атомы F или группа CF₃. Напротив, ДМ групп Э-CH₃ сильно зависят от характера замещения. Изменение величин ДМ связей в молекулах метилпроизводных закономерно: увеличение числа донорных групп CH₃ обуславливает взаимное понижение их моментов. Введение атомов F, вызывающих противоположно направленный сдвиг электронов (7, 14), сильно увеличивает ДМ связей Э-CH₃.

Другим путем определения направления молекулярных ДМ является сопоставление ДМ ароматических производных, содержащих заместители различной полярности в пара-положении к исследуемому фрагменту.

Пусть μ_1, μ_2, μ_3 - экспериментальные ДМ молекул 1, 2 и 3, содержащие одинаковые группы с моментом μ_0 и отличающиеся ДМ m_i (рис.1). При этом направление векторов m_i относительно фрагмента μ_0 одинаково.

При известных экспериментальных ДМ μ_i , величины и направления m_i для каждой молекулы можно составить уравнения типа:

$$\mu_i^2 = \mu_0^2 + m_i^2 - 2 \cdot \mu_0 \cdot m_i \cdot \cos(180^\circ - \alpha),$$

где μ_0 и α - неизвестны (1).

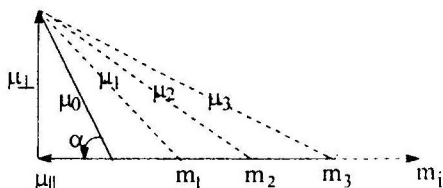


Рис. 1. К вычислению дипольных моментов групп С_{ар}ЭR₂ в соединениях p-X-C₆H₄-ЭR₂.

Определение угла α позволяет разложить ДМ μ_0 на составляющие $\mu_{||}$ и $\mu_{\perp}$ вдоль и перпендикулярно направлениям m_i и найти направление вектора $\mu_{||}$ относительно оси O- m_i .

Если для ряда соединений R¹R²Э-C₆H₄-X-p с одинаковыми R¹ и R² изменяются известные моменты связей С_{ар}-X(m_i) (X=Me, H, I, Br, Cl, NO₂), то из решения системы уравнений легко определить величины и направления ДМ группы R¹R²ЭС_{ар} - μ_0 . При известных валентных углах у атома Э можно рассчитать ДМ связей Э-R и Э-С_{ар}.

В литературе имеется достаточно большое число работ по дипольным моментам соединений элементов 5 группы периодической системы (ПС) с ароматическими производными. Обсуждаемый метод для определения связей ДМ в этих работах не использовался. Задачу можно решить аналитически либо графическим путем.

Нами были рассчитаны направления и величины ДМ групп R₂Э-С_{ар} и связей С_{ар}-Э, Э-R для рядов соединений p-X-C₆H₄-ЭR¹R² (Э=As, P), приведенных в табл. 2 и 3.

Наличие одной и той же связи С_{ар}-As во всех рядах соединений позволяет объединить их в единый ряд и проследить степень влияния природы заместителей R¹ и R² на ДМ этой связи. В табл.2 приведены ДМ связей

$C_{ap}-As$ по мере убывания их величин. Приведены также ДМ связей $m(As-Cl)$, $m(As-Br)$, $m(As-I)$ и $m(Et-As)$. Для сравнения указаны ДМ для симметричных производных AsR_3 . Из табл.2 следует, что изменение электроотрицательности группы R^1 и R^2 при атоме As приводит к закономерному изменению ДМ связи $C_{ap}-As$. Так, если для дигалоидов момент этой связи равен 1.01-1.02 Д и направлен к атому As, то для диэтилфениларсинов он уже направлен противоположно. Эти данные позволяют получить количественную меру сдвига электронной плотности от атома мышьяка к C_{ap} , т.е. величину электроотрицательности группы R^1R^2As относительно ароматического фрагмента в зависимости от природы заместителей R^1 и R^2 .

Таким образом, электрофильность группы R^1R^2As относительного ароматического фрагмента уменьшается в ряду:

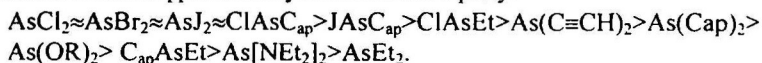


Таблица 2.

Полярность связей соединений мышьяка вида $As R^1R^2R^3(D)$.

N	R^1	R^2	R^3	$m(C_{ap}-As)$	$m(As-Cl)$	$m(As-Br)$	$m(As-I)$	$m(Et-As)$
1	Cl	Cl	Cl	-	1.37	-	-	-
2	Cl	Cl	C_{ap}	1.01	1.56	-	-	-
3	Br	Br	Br	-	-	1.18	-	-
4	Br	Br	C_{ap}	1.01	-	1.49	-	-
5	I	I	I	-	-	-	0.69	-
6	I	I	C_{ap}	1.02	-	-	1.09	-
7	Cl	C_{ap}	C_{ap}	1.02	1.61	-	-	-
8	I	C_{ap}	C_{ap}	0.89	-	-	1.43	-
9	Cl	Et	C_{ap}	0.50	1.66	-	-	1.55
10	$C \equiv CH$	$C \equiv CH$	C_{ap}	0.26	-	-	-	-
11	C_{ap}	C_{ap}	C_{ap}	0.18	-	-	-	-
12	OR	OR	C_{ap}	0.12	-	-	-	-
13	Et	C_{ap}	C_{ap}	0.08	-	-	-	1.44
14	NEt_2	NEt_2	C_{ap}	-0.04	-	-	-	-
15	Et	Et	C_{ap}	-0.15	-	-	-	1.14
16	Et	Et	Et	-	-	-	-	0.73

Электроноакцепторная способность группы Cl_2As значительно больше, чем $AsEt_3$. ДМ $m(C_{ap}-As)$ для первого ряда направлен в сторону атома мышьяка (1.01 Д), а второго - противоположно (-0.15 Д). Группа Cl_2As сильный электроноакцептор, а $(C_2H_5)_2As$ - донор электронов. Для групп 10, 11 и 15 (табл.2) моменты $m(C_{ap}-As)$ меняются закономерно, согласно электроотрицательности атома углерода у мышьяка. При замещении $C(sp)$, $C(sp^2)$ и $C(sp^3)$ электроотрицательность группы R^1R^2As уменьшается и как следствие происходит сдвиг электронной плотности к атому $C_{ap}(R^3)$. Такая же картина наблюдается и для других связей. Так для всех связей $As-Hlg$ последовательная замена R^1 и R^3 от $(Hlg)_2$ к (Hlg, C_{ap}) и да-

лее $(C_{ар})_2$ приводит к увеличению полярности связей. При этом эффект наиболее выражен для связи As-I с наибольшей поляризуемостью. В противоположном направлении происходит сдвиг электронов связи Et-As. Величина его меняется на 0.82 Д при замене $R^1=Cl$, $R^3=C_{ар}$ (9-группа) на $R^1=Et$, $R^2=Et$ (16-группа, табл. 2). В табл.3 приведены полученные нами полярности связей для соединений фосфора. Для них также с увеличением электроотрицательности группы PR^1R^2 происходит закономерное уменьшение ДМ $m(C_{ар}-P)$ в ряду: $PCl_2 < P(OR)_2 < P(C_{ар})_2 < PH_2 < PEt_2$.

Для производных фосфора, как и для соединений мышьяка, замена электроноакцепторной группы PCl_2 на электронодонорную PEt_2 приводит к сдвигу электронной плотности от атома Р к $C_{ар}$, при этом меняется не только величина, но и знак диполя $m(C_{ар}-P)$.

Таблица 3.
Полярность связей $C_{ар}-P$ в молекулах $PR^1R^2R^3$.

R^1	R^2	R^3	$m(C_{ар}-P)$	$m(P-Cl)$	$m(H-P)$
Cl	Cl	Cl	-	0.57	-
Cl	Cl	$C_{ар}$	1.43	-1.87	-
OR	OR	$C_{ар}$	0.95	-	-
$C_{ар}$	$C_{ар}$	$C_{ар}$	0.38	-	-
H	H	H	-	-	0.36
H	Et	$C_{ар}$	0.07	-	0.72
Et	Et	$C_{ар}$	-0.15	-	-

С целью сравнения относительных способностей мышьяксодержащих групп R^1R^2As - к электронным взаимодействиям относительно ароматического фрагмента и сопоставление их с изменениями ДМ связей As- $C_{ар}$ были исследованы УФ-спектры рядов пара-замещенных соединений: $p-XC_6H_4AsCl_2$, $p-XC_6H_4As(Cl)C_2H_5$, $p-XC_6H_4As(C_2H_5)(p-CH_3C_6H_4)$, где $X = Me, H, Cl, Br, OCH_3, N(CH_3)_2$

Лауб и Ванденбельт показали, что пара-заместители в бензольном кольце как доноры, так и акцепторы электронов располагаются в ряд по величине смещения $\Delta\lambda$ максимума первой первичной полосы (К-полосы). Для комплементарных заместителей (донор-акцептор) наблюдается значительный батохромный сдвиг К-полосы, который связан с величинами $\delta\lambda'_0$ и $\delta\lambda''_0$ смещений монозамещенных соединений (от значения 180 нм) следующим соотношением:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{макс.}} - 180 = \frac{\delta\lambda'_0 \cdot \delta\lambda''_0}{24.05} \text{ [нм]} \quad (2)$$

Константы $\delta\lambda'_0$ и $\delta\lambda''_0$ рассматриваются как мера смещающего эффекта заместителя. Из уравнения (2) следует, что при фиксированном $\delta\lambda''_0$ для комплементарных заместителей имеется прямо пропорциональная зависимость между $\Delta\lambda = \lambda_{\text{макс.}} - 180$ и $\delta\lambda'_0$.

Полученные нами экспериментальные графические зависимости между сдвигом К-полосы $\Delta\lambda$ и $\delta\lambda'_0$ - константами варьируемого пара-заместителя X, описываются прямыми. Фиксированными являются группировки AsCl_2 , AsEtCl и $\text{AsEt}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$, характеризуемые константами $\delta\lambda''_0$.

Из анализа полученных данных следует, что группировки, содержащие атом мышьяка, в изученных соединениях являются акцепторами электронов по отношению к бензольному кольцу.

Учитывая литературные данные величин $\delta\lambda''_0$ для групп $\text{As}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ и AsEt_2 , рассматриваемые группы можно расположить в ряд по уменьшению электрофильности ($\delta\lambda''_0$):

$$\delta\lambda''_0 = \begin{matrix} 52,8 & 41,6 & 40,1 & 37,2 & 35,4 \\ \text{AsCl}_2 & > \text{AsEtCl} & > \text{As}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 & > \text{AsEt}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) & > \text{AsEt}_2 \end{matrix}$$

На рис.2 сопоставлены величины $m(\text{Cap-As})$ и $\delta\lambda''_0$. Из него следует,

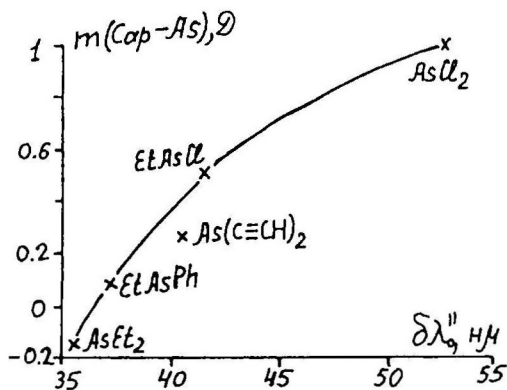


Рис. 2. Сопоставление величин полярности связей As-Cap с константами $\delta\lambda''_0$.

что полученные обоими методами параметры, характеризующие способность группы $\text{R}_1\text{R}_2\text{As}$ влиять на сдвиг электронной плотности фрагмента $(\text{HЭП})\text{As-Cap}$ пропорциональны. Тенденция их изменения для групп $\text{R}^1\text{R}^2\text{As}$ одинакова.

Аналогичную картину зависимости полярности связей от электроотрицательности заместителей можно ожидать для соединений фосфора и азота. Действительно по данным табл.1 величины ДМ $m(\text{P-Me})$ и $m(\text{N-Me})$ увеличиваются с возрастанием электроотрицательности R^1 и R^2 в группе

R^1R^2P - и R^1R^2N - в ряду $Me_2 \rightarrow (H, Me) \rightarrow H_2 \rightarrow F_2$. По данным табл.3 ДМ связи $m(Cap-P)$ так же уменьшается в ряду $Cl_2 > O_2 > Ph_2 > H_2 > Et_2$. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными, полученными из смещения частот в УФ- спектрах ряда $p-(H_2N)C_6H_4PR^1R^2$ ($R^1=R^2=Et, NMe_2, OEt, Cl$). Последовательность электрофильной способности группы R^1R^2P относительно ароматического фрагмента: $PCl_2 > P(OEt)_2 > P(NMe_2)_2 > PEt_2$.

В литературе имеются работы, посвященные корреляциям между первыми потенциалами ионизации (ПИ) молекул (обычно приписываемым к ПИ НЭП) элементов пятой группы периодической системы с различными физико-химическими свойствами.

С целью расширения числа молекул, участвующих в корреляционных зависимостях молекул элементов пятой группы периодической системы (ПС) нами рассмотрены взаимосвязи значений первых ПИ с валентными углами, дипольными моментами и энергиями межмолекулярных взаимодействий в рамках модели отталкивания электронных пар на валентной оболочке (ОЭПВО). Согласно ей, для соединений элементов пятой группы ПС, НЭП находится под воздействием притяжения ядра и отталкивания трех связывающих электронных пар (СЭП) (рис. 3). При увеличении электроотрицательности X , СЭП смещается от Δ к X . Как следствие, НЭП притягивается

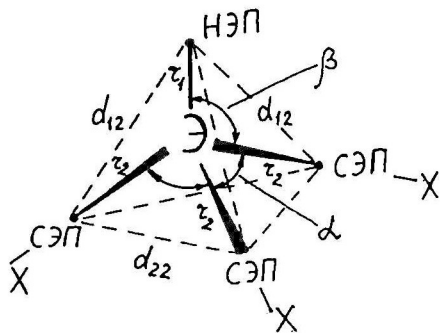


Рис.3. Обозначения НЭП и СЭП, расстояний и углов в соединениях ΔX_3

к Δ , а угол α уменьшается. Методика количественных расчетов углов α основанна на минимизации полной энергии отталкивания U , получаемой суммированием энергий отталкивания по всем парам связей и НЭП:

$$\sum_{ij} U_{ij} = \sum_{ij} a_n d_{ij}^{-n} = a_n X r^{-n} \quad (3)$$

где a_n - коэффициент пропорциональности, X - коэффициент энергии отталкивания, являющийся функцией показателя степени n и геометрии координационного полиэдра, d_{ij} - расстояние между двумя эффективными центрами отталкивания i и j [1].

Для характеристики угла α в молекулах ЭХ_3 вводится эмпирический параметр $R=r_1/r_2$. r_1 и r_2 эффективные расстояния от центра атома Э до точечных НЭП и СЭП (рис.3). В расчетах r_2 принято равным 1 [1]. Отношение $R=r_1/r_2$ связано с d_{12}/d_{22} и соответственно с U_{12} и U_{22} . Иначе говоря, относительная энергия отталкивания связи Э-Х₁ и НЭП определяется «отношением эффективных длин связей» $R[r_1/r_2]$.

Можно предположить, что энергия первого потенциала ионизации молекулы (НЭП), согласно модели ОЭПВО, будет зависеть от строения молекулы, т.е. от валентных углов α в производных ЭХ_3 .

Если построить зависимость $\Delta E = E_i^3 - E_H^3$ от α т.е. разности первых потенциалов ионизации центрального атома Э (E_i^3) и молекулы ЭХ_3 (E_H^3) от α , то все тригалогениды ЭХ_3 ($\text{Э}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) описываются единой прямой (1) (рис.4):

$$E_i^3 - E_H^3 = -64.451 + 0.642\alpha \quad (4)$$

$$r = 0.984, \quad S_0 = \pm 0.370, \quad n = 14.$$

Данные для возбужденных молекул и иона ($^*\text{PCl}_3$, $^*\text{PF}_3$, $^*\text{PF}_3$) тоже неплохо укладываются на эту прямую (рис.4).

На том же графике приведена прямая (2) для триметилпроизводных:

$$E_i^3 - E_H^3 = -34.639 + 0.370\alpha \quad (5) \quad r=0.999, S_0=\pm 0.075.$$

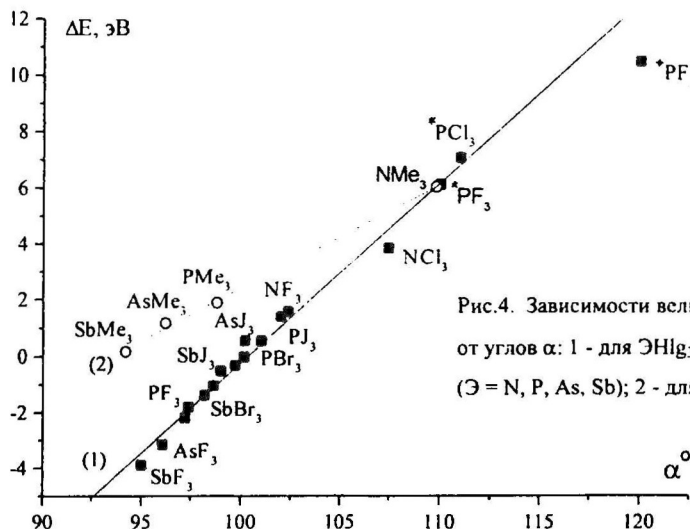


Рис.4. Зависимости величин ΔE от углов α : 1 - для ЭНlг_3 ($\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$); 2 - для ЭМе_3 .

Общая прямая зависимости ΔE от α для 16 соединений ЭХ_3 ($\text{Э}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) с заместителями $\text{X}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{SiH}_3$ и H (включая ионы $^+\text{ЭН}_3$) описывается функцией:

$$E_i^{\text{Э}} - E_{\text{H}}^{\text{Э}} = -36.001 + 0.381 \cdot \alpha$$

$$r=0.988; \quad S_0=\pm 0.611; \quad n=16.$$

Т.е. в уравнениях для рядов с $\text{X}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{SiH}_3, \text{H}$ коэффициенты при α близки и существенно отличаются от тригалогенидов.

Аналогичные прямолинейные зависимости наблюдаются и для рядов:

$$\text{Э}(\text{CH}_3)_2, \text{Э}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te} \quad E_i^{\text{Э}} - E_{\text{H}}^{\text{Э}} = -12.111 + 0.140 \cdot \alpha, \quad r=0.996; \quad S_0=\pm 0.117;$$

$$\text{Э}(\text{SiH}_3)_2, \text{Э}=\text{O}, \text{S}, \text{Se} \quad E_i^{\text{Э}} - E_{\text{H}}^{\text{Э}} = -3.146 + 0.039 \cdot \alpha \quad r=0.9996; \quad S_0=\pm 0.042;$$

$$\text{для } \text{Э}(\text{GeH}_3)_2, \text{Э}=\text{O}, \text{S}, \text{Se} \quad E_i^{\text{Э}} - E_{\text{H}}^{\text{Э}} = -6.100 + 0.074 \cdot \alpha \quad r=0.999; \quad S_0=\pm 0.007.$$

Зависимости $\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_{\text{H}}^{\text{Э}}$ от α для рассмотренных рядов качественно согласуются с теорией ОЭПВО об изменении сил отталкивания электронных пар и соответственно углов α при варьировании электроотрицательности атомов X и Э . Из [1] зависимости R от углов α в рассматриваемом диапазоне ($110 \div 95^\circ$), при любом значении степеней n ($n=1, 6, 12$), прямолинейны. При $n=6$ в уравнении (3), для ЭHlg_3 можно написать:

$$R = -3.699 + 0.0428 \cdot \alpha \quad (6)$$

$$r=0.993, \quad S_0=\pm 0.017.$$

Из сопоставления двух графиков зависимости ΔE от α и R от α (соответственно экспериментально и теоретически полученные уравнения (4) и (6)) следует, что изменение разности потенциалов ионизации ΔE и относительных энергий отталкивания электронных пар на валентной оболочке R , рассчитанных по электростатической модели, в соединениях ЭHlg_3 прямо пропорциональны:

$$\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_{\text{H}}^{\text{Э}} = -8.966 + 15.00 \cdot R \quad (7)$$

Метильные заместители являются донорами по сравнению с галогенами, а СЭП связи Э-Me расположен к центральному атому ближе, чем в связи Э-Hlg . Но по модели ОЭПВО более близкое расположение электронных доменов описываются функцией (3) с большим значением степеней n [1]. На графике (рис.4) прямая 2 для триметилпроизводных ЭMe_3 (уравнение 5) расположена с меньшим углом наклона к оси α по сравнению с ЭHlg_3 . Теоретические зависимости R от α , приведенные в [1],

расположены на графике под разными углами (для неравных степеней n). При увеличении значения степени n (в функции 3) прямолинейные зависимости R от α , в диапазоне углов $\alpha=95-110^\circ$, также располагаются под меньшим углом наклона к оси α . Все прямые пересекаются в точке ($\alpha=109.5^\circ$, $R=1$), соответствующей равновесному состоянию. Поэтому можно предположить, что для рядов ЭMe_3 , ЭPh_3 , ЭH_3 , $\text{Э}(\text{SiH}_3)_3$, т.е. для заместителей X четвертой группы ПС для описания геометрии молекул в формуле (3) нужно брать величину $n>6$, которая была использована для обсуждения рядов ЭNlg_3 . В этом случае прямые на экспериментальном графике (рис.4) должны пересекаться в точке, близкой к $\alpha=109.5^\circ$. Аналитическое решение двух уравнений 4 и 5 для рядов тригалогенидов и триметилпроизводных дает для точки пересечения $\Delta E=+5.91$ эВ, $\alpha=109.6^\circ$ (рис.4).

Из вышеизложенного материала следует, что замена заместителей X приводит к изменению относительного расположения электронных пар (СЭП и НЭП) при центральном атоме, характеризуемого величиной R . Поэтому можно ожидать качественной аналогии в ходе зависимостей величин ΔE от α и изменением типа гибридизации S и P орбиталей от α . Для интерпретации ДМ фосфинов, арсинов и аминов обычно используют валентное состояние $\text{Э}(r_{\text{нп}}^2, t, t, t)$ [2]. Данные вкладов (процентное соотношение) S и P - орбиталей в гибридную орбиталь $t_{\text{нп}}^2$ в зависимости от углов α приведены в [2].

На рис.5 приведен график зависимости разности содержания s и p -орбиталей в гибридной орбитали НЭП от угла α . Зависимость близка к прямой в диапазоне углов $95-109.5^\circ$. При этом, если грубо провести прямую, то функция зависимости

$$B^2(p) - A^2(s) = -6.75(101.8 - \alpha) \quad (8)$$

весьма схожа с уравнением 4. При этом $B^2 - A^2=0$ при $\alpha=101.8^\circ$. Углы α в уравнениях (4) и (8) близки при $\Delta E=0$ и $B^2 - A^2=0$. Из сопоставления двух зависимостей $R(\alpha)$ и $B^2 - A^2 = f(\alpha)$ точки при $\alpha=109.5^\circ$ соответствуют равновесию электростатических отталкиваний $R=1$ (уравнение 6) [1] и гибридной орбитали $t_{\text{нп}}^2$ с 25/75% участием s и p -орбиталей. В таблице 4 приведены параметры ΔE , R и $[B^2(p) - A^2(s)]$ при различных предельных углах α . Из табл.4 следует, что для всех параметров наблюдается закономерное изменение величин от значений угла α . Зависимость разности вкладов P - и S - орбиталей $[B^2(p) - A^2(s)]$ в гибридную орбиталь НЭП от угла α изменяется пропорционально функции $\Delta E(\alpha)$. Для обеих функций в области $90^\circ \div 101.5^\circ$ значение увеличиваются от минусовых значений

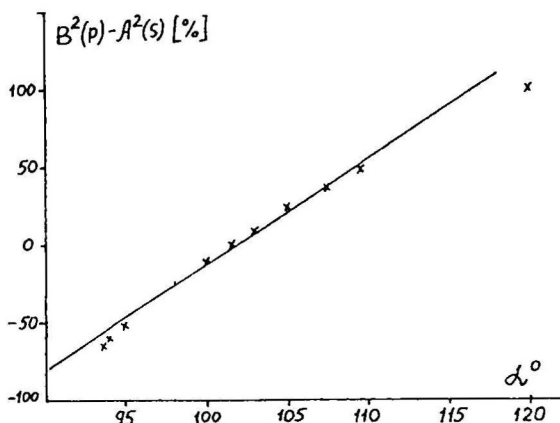


Рис.5. Зависимость разности относительных вкладов s- и p-орбиталей в гибридную орбиталь НЭП от углов α .

до ~ 0 (для первого от -100% до 0, для второго от -6.09 до +0.69 эВ), в области $101.5 \div 120^\circ$ увеличиваются (от 0 до 100% и от +0.69 до +11.5 эВ). Обе величины $\Delta E = E_{\text{г}}^3 - E_{\text{н}}^3$ и $[B^2(p) - A^2(s)]$ являются разностями. Пропорциональность наблюдается также между величинами $R = r_1/r_2$ и $B^2(p)/A^2(s)$. Эти параметры характеризуют отношения двух взаимосвязанных

Таблица 4

Сравнительные параметры ΔE , R , $B^2 - A^2$ и B^2/A^2 в зависимости от угла α

α	ΔE , эВ	$B^2 - A^2 (\%)$	$R = r_1/r_2$	B^2/A^2
90°	-6.09	-100	-	0
94°		-60.8	~ 0.25	0.24
101.5°	~ 0	0	0.65	1
109.5°	+5.91	+50	1	3
120°	$\sim +11.5$	+100	$\rightarrow \infty$	∞

величин и увеличиваются от 0.25(0.24) до бесконечности в интервале $94 \div 120^\circ$ (табл. 4).

Таким образом, три различные величины ΔE , R и $[B^2(p) - A^2(s)]$ характеризуют один и тот же процесс перераспределения центра тяжести четырех электронных пар центрального атома Э при изменении значения α (изменении относительных электроотрицательностей заместителей X) в молекулах ЭХ₃.

На рис.6 приведены зависимости значений молекулярных ДМ от ΔE для рядов ЭНlg₃. Кривые 1 и 2 можно описать функциями:

$$\mu = \mu_0 + Ae^{-\frac{\Delta E - x_0}{t}}, \quad (9)$$

где μ_0 , t , A , x_0 соответственно равны для рядов

$$\text{ЭF}_3 \rightarrow \mu_0 = -0.4304, t = 1.68341, A = 3.2454, x_0 = -3.01700 \quad (10)$$

$$\text{ЭCl}_3 \rightarrow \mu_0 = -0.61635, t = 1.85903, A = 4.4947, x_0 = -2.17052 \quad (11)$$

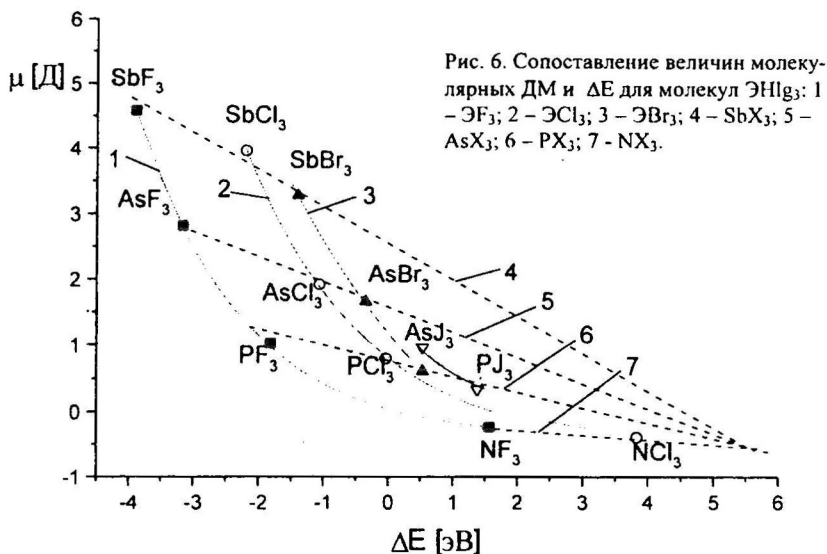


Рис. 6. Сопоставление величин молекулярных ДМ и ΔE для молекул ЭHlg₃: 1 - ЭF₃; 2 - ЭCl₃; 3 - ЭBr₃; 4 - SbX₃; 5 - AsX₃; 6 - PX₃; 7 - NX₃.

При возрастании ΔE (увеличение α) согласно уравнениям (10) и (11) уже при $\Delta E \approx 5-6$ эВ ($\alpha = 109^\circ$) дипольный момент молекулы для обоих рядов близок к μ_0 . При дальнейшем увеличении ΔE $\mu \rightarrow \mu_0$.

Для рядов с одинаковыми центральными атомами Э: AsF₃, AsCl₃, AsBr₃, AsI₃ (прямая 5), PF₃, PCl₃, PBr₃, PJ₃ (прямая 6, рис.6) и NF₃, NCl₃ (прямая 7) μ как функцию от ΔE можно приближенно описать прямолинейной зависимостью. При этом три прямые пересекаются в области $\Delta E \approx 5-6$ эВ ($\alpha = 109.5^\circ$).

Наблюдаемую на рис.6 картину можно попытаться объяснить из качественного рассмотрения изменений ДМ молекул ЭХ₃ по модели, приведенной на рис.7. Пусть молекулярный ДМ состоит из момента $\mu_1 = 2e \cdot r_1$, трех моментов $\mu_2 = 2e \cdot r_2$ и трех моментов μ_0 . Момент μ_1 определяется расстоянием от центра ядра до центра НЭП, момент μ_2 - расстоянием от центра ядра до центра СЭП. Момент μ_0 определяется суммой моментов трех НЭП галоидов X и моментом СЭП. μ_0 всегда направлен к центральному

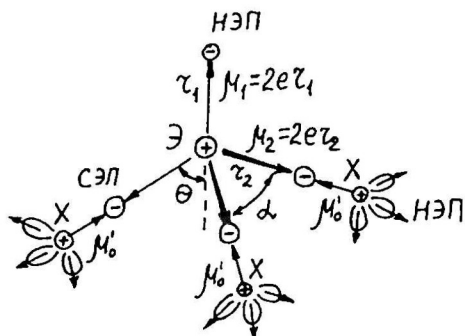


Рис.7. Направления ДМ НЭП и СЭП в молекулах ЭНlg₃

Э, т.к. центры суммарных электронных зарядов при X смещены к Э. Тогда молекулярный ДМ равен

$$\mu = -2e \cdot r_1 + 3 \cdot 2e \cdot r_2 \cdot \cos \Theta - 3\mu'_0 \cdot \cos \Theta,$$

где e - заряд электрона, Θ - угол между связью Э - X и осью симметрии молекулы.

Так как $r_1/r_2 = R$, то

$$\mu = 2e \cdot r_1 \left(\frac{3 \cdot \cos \Theta}{R} - 1 \right) - 3\mu'_0 \cdot \cos \Theta. \quad (12)$$

При $\alpha = 109.5^\circ$ $\Theta = 70.56^\circ$, $\cos \Theta = 0.33286$, а $3 \cos \Theta = 1$; $R = 1$.

Тогда $\mu(109.5^\circ) = -\mu'_0$ направленный к атому Э. Из экспериментальных функций (10,11) величина $\mu'_0 \approx 0.56$ Д (при $\alpha = 109.5^\circ$ и $\Delta E = 5.91$ эВ)

Исследование теоретической функции (12) указывает на то, что при $\alpha \rightarrow 90^\circ$ $\mu \rightarrow +\infty$, при $\alpha \rightarrow 120^\circ$ $\mu \rightarrow -2 \cdot e \cdot r_1$.

Первый член в формуле (12) $2e r_1 \left(\frac{3 \cdot \cos \Theta}{R} - 1 \right)$ характеризует изме-

нение суммарных ДМ μ_1 и μ_2 при центральном Э (рис.7) с изменением угла α и R . Функция (12) при допущении $\mu'_0 = \text{const}$ зависит от двух параметров α и R . Исследование экспериментальной функции (9) показывает, что при $\alpha \rightarrow 90^\circ$ $\mu \rightarrow +\infty$, при $\alpha \rightarrow 120^\circ$ $\mu \rightarrow \mu_0$. Если уравнивать формулы (9) и (12) и соответственно рассчитать значения при $\alpha = 109.5$, то $\mu_0 = \mu'_0$.

Таким образом, из сравнения результатов исследования экспериментальных кривых (формулы 10,11 и рис.6) и теоретической функции (12) качественно следует, что при $\alpha \rightarrow 90^\circ$ значение молекулярного μ увеличивается за счет увеличения трех моментов μ_2 , уменьшения угла Θ и уменьшения значения μ_1 . При угле $\alpha = 109.5^\circ$ четыре диполя μ_1 и μ_2 полностью

компенсируют друг друга, а ДМ молекулы определяется моментом μ_0 . При дальнейшем увеличении угла α до 120° ($\Theta \rightarrow 90^\circ$) момент суммарных ДМ μ_1 и μ_2 направлен противоположно (от X к Э), т.е. $|\mu_1| > |3 \cdot \mu_2 \cdot \cos \Theta|$ и возрастает с увеличением угла α (Θ). Однако вклад трех моментов $3 \cdot \mu_0 \cdot \cos \Theta$ в молекулярный момент при этом уменьшается.

Для качественной оценки величин r_1 и r_2 можно попытаться решить обратную задачу по формуле (12). Преобразовав ее получим

$$2er_1 = \frac{\mu - 3 \cdot \mu_0 \cdot \cos \Theta}{3 \cdot \cos \Theta / R - 1} = \mu_1, \quad (13)$$

где $2er_1 = \mu_1$ - ДМ НЭП.

Подстановкой соответствующих величин μ , Θ и R получены значения $2er_1 = \mu(\text{НЭП})$, $2er_2$, r_1 и r_2 (табл.5). μ_0 принято равным 0.56 Д. Из табл.5 видно, что для всех рассматриваемых соединений с валентными углами меньше 109.5° центр тяжести всех четырех электронных пар при центральном Э смещены к атомам галогенов.

Таблица 5

Рассчитанные значения параметров r_1 , r_2 , μ_1 и μ_2
по формуле (13) для молекул ЭНlg₃

	$r_1(^\circ \text{A})$	$r_2(^\circ \text{A})$	$\mu_1(\text{Д})$	$\mu_2(\text{Д})$	α
NF ₃	0.0566	0.083	0.544	0.797	102.4
NCI ₃	0.045	0.049	0.433	0.470	107.4
PF ₃	0.0892	0.190	0.857	1.824	97.3
PCl ₃	0.104	0.179	1.015	1.718	100.2
PBr ₃	0.1186	0.191	1.139	1.834	101.0
PI ₃	0.1154	0.172	1.108	1.65	102
AsF ₃	0.1326	0.323	1.273	3.105	96.1
AsCl ₃	0.148	0.279	1.482	2.678	98.6
AsBr ₃	0.167	0.287	1.60	2.759	99.7
AsJ ₃	0.128	0.214	1.23	2.053	100.2
SbF ₃	0.1740	0.483	1.67	4.64	95.0
SbCl ₃	0.220	0.468	2.12	4.493	97.2
SbBr ₃	0.2363	0.454	2.269	4.362	98.2

Величина ДМ НЭП μ_1 (табл.5) изменяется в пределах 0.54 ± 2.27 Д и хорошо согласуется с литературными данными. Во всех соответствующих рядах ЭХ₃ при X=const Э=N, P, As, Sb наблюдается повышение значения μ_1 . Это может быть связано с увеличением r_1 в зависимости от увеличения размеров центрального атома Э, хотя по модели ОЭПВО при уменьшении углов α в последовательности N→P→As→Sb r_1 должно уменьшаться. Т.е. первая тенденция увеличения $r_{\text{ков}}$ (ковалентный радиус атома Э) в этих рядах превалирует, что ведет к увеличению r_1 и μ_1 . Для рядов с постоянным Э и варьированием X=F, Cl, Br, J для Э=P, As, Sb, согласно

ожидаемому по модели ОЭПВО, так же происходит увеличение μ_1 для $X=F, Cl, Br$.

Из вышесказанного вытекает, что величина ΔE , являющаяся аддитивной мерой изменения углов α , отражает степень изменения гибридизации НЭП элемента Э. В диссертации обсуждаются результаты корреляций величин ΔE с энергиями слабых водородных связей для молекул $ЭEt_3$ и с энергиями донорно-акцепторных взаимодействий для $ЭHlg_3$. Можно ожидать, что энергии межмолекулярных взаимодействий НЭП, например прочности водородных связей с учетом водорода фенола или спиртов ΔH , будут изменяться с варьированием значений ΔE .

Зависимость между энергией слабой водородной связи для $ЭEt_3$ с фенолом ($Э=N, P, As, Sb$) связаны с ПИ выражением:

$$\Delta H = -2.393(\text{ккал/моль}) - 1.097(\text{ккал}\cdot\text{эВ/моль})\cdot\Delta E \quad (14)$$

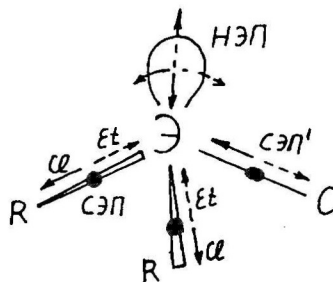
$$r=0.996; S_0=\pm 0.323.$$

Из уравнения (14) $\Delta H=0$ при $\Delta E=-2.18$ эВ, т.е. по уравнению $5 \alpha \approx 88^\circ$, а из данных [2] гибридная орбиталь НЭП имеет 100% S-характер.

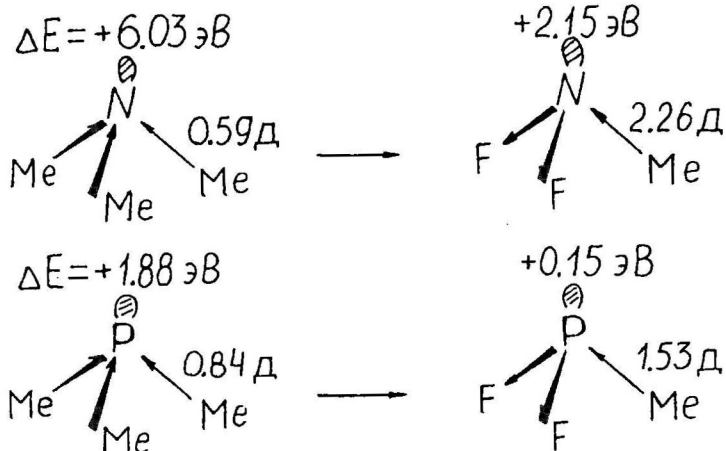
Близкая зависимость наблюдается и для ряда $Э(C_4H_9-n)_2$ и $ЭEt_2$ ($Э=O, S, Se, Te$) с фенолом. Аналогичная прямая зависимость наблюдается и для ряда $Э(C_4H_9-n)_2$ с $HSPH$. Во всех рядах с увеличением главного квантового числа для Э происходит уменьшение энергии водородной связи и понижается величина ΔE и соответственно угол α , а для ряда $ЭX_3$ происходит увеличение S-характера НЭП.

Таким образом, для всех рассмотренных рядов при уменьшении α (уменьшении ΔE) и соответственном повышении относительного притяжения НЭП к ядру Э, энергия водородной связи уменьшается. Наиболее сильному притяжению НЭП к ядру Э соответствует наименьшее связывание НЭП с протоном лиганда.

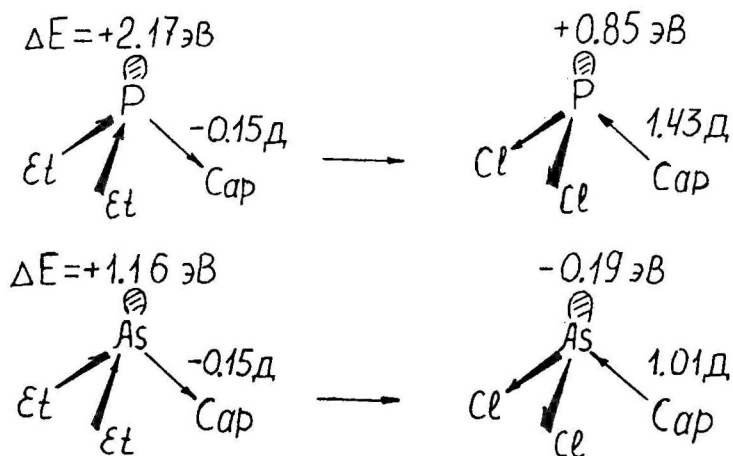
По электростатической модели можно ожидать, что при замене заместителей $R = Alk$ на Hlg СЭП связи $Э-R$ оттягивается на галогены и приводит к смещению как электронов СЭП' связи $Э-C$, так и НЭП



к атому Э. Можно провести сравнительный анализ динамики изменения дипольных моментов и ΔE НЭП при варьировании Э = N, P, As, в однотипных рядах с различными R, например, соединений:



Из этих схем видно, что как для производных азота, так и фосфора, согласно ожидаемому, при замене двух метильных групп на фторы происходит сильное увеличение полярности связи Э-С и притяжение электронов НЭП к центральному атому Э. Изменение ДМ связей при переходе от одного соединения к другому, в производных азота значительно больше. Аналогичная ситуация наблюдается в рядах фосфора и мышьяка:

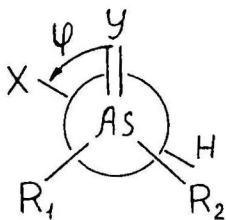


При этом полярности связей при фосфоре также изменяются сильнее, чем для мышьяка. Т.о., для несимметричных молекул типа $R_2\dot{E}-X$ увеличение электроотрицательности заместителей R приводит к сдвигу электронных пар НЭП и СЭП' связи $\dot{E}-X$ к атому $\dot{E}$. Сравнение однотипных рядов при варьировании $\dot{E}$ указывает, что величина сдвига электронной плотности от X к R через $\dot{E}$ уменьшается в ряду производных $N>P>As$.

2. О влиянии заместителей на ориентацию плоскости ароматического кольца в мышьякорганических соединениях

Из изложенного в предыдущей главе следует, что электронное строение мышьяксоодержащего остова достаточно сильно зависит от природы заместителей при атоме As . В частности, существенно изменяются характеристики НЭП и связей $C_{ap}-As$. Поэтому можно ожидать и определенных закономерных изменений конформационного строения, т.е. углов поворота плоскости бензольных колец при атоме мышьяка.

Нами исследованы ряды соединений с связью $C_{ap}-As$ вида: $R_1R_2As-C_6H_4-X-ort$, $R_1R_2As(S)-C_6H_4-X-ort$, где $X=CH_3, Cl, Br, NO_2, OCH_3$. Используя найденные величины и направления ДМ групп $R_1R_2As-C_{ap}$ для этих рядов, были рассчитаны ДМ различных конформаций. Проведенный графический анализ для всех соответствующих рядов орто-замещенных производных указывает на то, что изменение положения заместителей X при переходе от пара- к орто-аналогам не меняет величины суммарного ДМ группы $R_1R_2As-C_{ap}$. При расчетах за исходную конформацию $\varphi=0^\circ$ принята структура, при которой биссектриса угла R_1AsR_2 лежит в плоскости ароматического фрагмента (биссекторная форма), а орто-заместитель X имеет цис-ориентацию по отношению к НЭП атома As или $As=S$ связи. Сравнение рассчитанных значений с экспериментальными



$Y = \text{НЭП}, S$

величинами показало, что для производных $Hlg_2As-C_6H_4-X-ort$ угол поворота бензольного кольца близок к $\varphi \approx 0^\circ$ (биссекторная цис-форма). Для производных $R_1=R_2=Et$ и NMe_2 - $\varphi \approx 90^\circ$, т.е. реализуется перпендикулярная форма. Для несимметричных производных $R_1=Cl, R_2=Et$ ($\varphi \approx 50^\circ$), $R_1=R_2=OBu-tr$ ($\varphi \approx 60^\circ$) наблюдается гош-форма. Для рядов соединений с сильно полярной связью $R_1R_2As(S)-C_6H_4-X-ort$ $R_1=R_2=Et$ и $R_1=Et$,

$R_2=Ph-Me$ -п плоскость кольца ориентирована в биссекторной конформации с заместителями $As=S$ и $C_{ар}-X$ в транс положении ($\varphi \approx 180^\circ$).

Для пара- и мета-производных $Cl_2As-C_6H_4-X$, где $X=H, Me, Cl, Br, I, NO_2$ дополнительно использовался метод, основанный на измерении констант Керра (КК). Анализ КК для пяти пара-производных дихлорфениларсинов показал, что значение среднего угла поворота $\varphi = 25 \pm 10^\circ$. Т.е. конформация близкая к биссекторной.

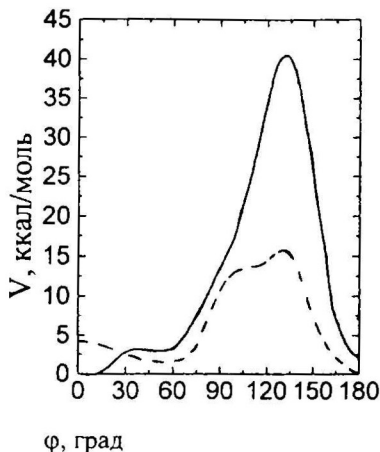


Рис.8. Зависимость потенциальной энергии вращения вокруг связи $As-C_{ар}$ для: $Cl_2AsC_6H_4-Cl-o$ - сплошная линия; $Me_2As(S)C_6H_4-Cl-o$ - пунктирная линия

Для мета-производных дихлорфениларсинов совместное решение методами ДМ и КК показывает, что у всех соединений реализуется примерно равные количества син- ($\varphi = 0$) и анти ($\varphi = 180^\circ$) конформеров с биссекторным строением. Аналогичная картина наблюдается и в ряду $I_2AsC_6H_4-X-m$. Таким образом для пара- и мета-производных дигалогенарсинов реализуются одинаковые, близкие к биссекторной форме конформации.

Удаленность пара- и мета-заместителей X от группы R_2As не влияет на форму потенциальной кривой вращения.

На рис. 8 приведены результаты расчетов для орто-производных $Cl_2AsC_6H_4-Cl-ort$ методом ППДП/2 (SP-базис). Наиболее устойчивое положение соответствует конформации с $\varphi = 0^\circ$ (цис форма). Транс-форма (180°) менее стабильна, на 2 ккал/моль. На этом же графике приведена кривая для $Me_2As(S)C_6H_4-Cl-ort$. Минимумы на кривой находятся при 60 и 180° . Вторая форма выгоднее, на 1.6 ккал/моль, и соответствует экспериментальным результатам. Расчеты позволяют оценить заряды на атомах (рис.9). Увеличение положительного заряда на атоме As в дихлорфениларсине по сравнению с диметиларсином приводит к относительно большему смещению σ -электронов $As-C_{ар}$ связи к мышьяку. Следствием этого является увеличение ДМ этой связи при переходе от дихлор- к диметиларсину. Для этилхлорфениларсина эта величина имеет промежуточное значение. Из рис.9 следует, что для всех соединений

реализуется та конформация, в которой отрицательно заряженный хлор в орто-положении отдалается от наибольших отрицательных зарядов групп R^1R^2As .

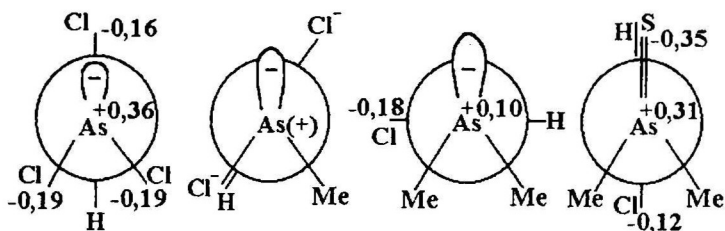


Рис.9. Экспериментально наблюдаемые конформации молекул $R_1R_2AsC_6H_4-Cl-o$ в проекции Ньюмена. На атомах указаны рассчитанные методом ППДП/2 эффективные атомные заряды.

Исследование рядов производных с двумя арильными группами $RAs(C_6H_4-X-ort)_2$, где $R=Cl, I, Et, S$ - показало, что для фрагмента $As(C_6H_4-X)_2$ в растворе реализуется структура, близкая к C_2 – симметрии. В этой конформации плоскости обоих бензольных колец расположены друг за другом и отклоняются от плоскости $C_{ap}AsC_{ap}$ на $\sim 40^\circ$ и 50° соответственно. Таким образом, для молекул типа $RAs(C_6H_4-X)_2$ замена заместителей R (Cl, I, Et, S), в отличие от производных $R_1R_2AsC_6H_4-X$, мало влияет на ориентацию плоскостей бензольных колец, а их углы поворота определяются в основном взаимным влиянием ароматических групп.

В этой же главе на примере соединений фосфора и мышьяка показано, что графический анализ замещенных ароматических производных можно применить для конформационно равновесных систем. Теоретический анализ уравнений типа (1) для равновесия изомеров позволил показать, что в этом случае данные, полученные из графиков, описываются такими же уравнениями, а полученные величины μ_0 и α соответствуют «эффективной конформации». Эта конформация определяется соотношением количеств отдельных изомеров в равновесии.

3. Заторможенное вращение вокруг связей $As - C(sp^3)$, $As - N < , As - O , As - S$.

Экспериментальной информации о характере конформационных превращений, их термодинамике, об относительных расположениях вращающихся групп в молекулах с осями вращения вокруг связей $As-C(sp^3)$, $As-N$, $As-O$, $As-S$ крайне мало. С целью расширения этих данных и установления определенных закономерностей конформационного

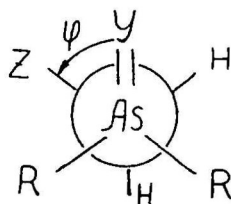
поведения, нами методами колебательной спектроскопии и дипольных моментов изучены производные мышьяка, содержащие группы As-C(sp³), As-N, As-O и As-S. Литературные данные для молекул, вращение в которых может происходить вокруг связей As-C(sp³), ограничены лишь исследованием этилпроизводных. Вместе с тем, для выяснения закономерностей внутреннего вращения вокруг связи >As - C(-) необходимы данные о конформационном строении молекул, которые отличаются заместителями при атомах As и C(sp³).

В данном разделе нами исследованы следующие молекулы:

J₂AsCH₂CH₃ (XCVII); (H-C≡C)₂AsCH₂CH₃ (XCVIII);
 (p-XC₆H₄)₂AsCH₂CH₃, где X=H(XXI), CH₃(XX), Cl(XXII), Br(XXIII);
 (C₆H₅)₂AsCH₂Cl (XCIX);
 (C₆H₅)RAsCH₂CH₃, где R= Cl(XXVIII), J(C), C≡N(CI);
 Cl₂AsCH₂AsCl₂ (CII);
 (p-XC₆H₄)₂AsCH₂As(C₆H₄X-p)₂, где X= H(CIII), CH₃(CIV), F(CV), Cl(CVI);
 (p-XC₆H₄)As(S)C₂H₅, где X= H(XCI), Cl(XCII);
 (p-XC₆H₄)₂As(S)CH₂As(S)(C₆H₄X-p)₂, где X=H(CVII), CH₃(CVIII), Cl(CIX),
 F(CX); (C₂H₅)₃As(Se) (CXI).

(Нумерации исследованных соединений в автореферате и диссертации совпадают).

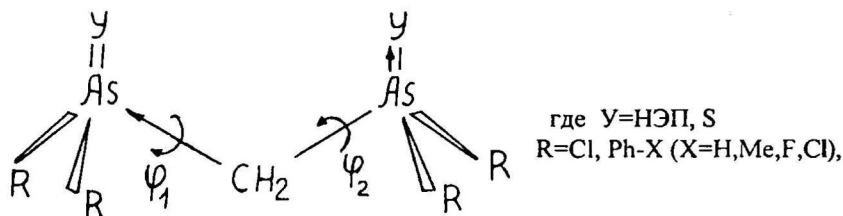
Для этилпроизводных XCVII и XCVIII (R=I, C≡CH) реализуется равновесие гош- (φ=60°) и транс- (φ=180°) форм. Энергия гош-формы выгоднее на 0.2-0.4 ккал/моль. Для производных XXI-XXIII и XCIX R=Ph-X наблюдается



Y = НЭП, S, Se

лишь одна гош-форма (φ=60°). В этом случае стерические объёмные фенольные группы полностью вытесняют из транс-формы связи C-CH₃ и C-Cl (XX-XXIII, XCIX). Аналогичная ситуация наблюдается для четырехкоординированных соединений (XCI), Cl(XCII), (CXI).

Результаты исследования соединений вида :



также указывают на существенную роль природы заместителей на конформационное строение. Так, по данным ИК-спектров (рис.9) бис(дихлорарсино)метана СII ($Y = \text{НЭП}$, $R = \text{Cl}$) ряд одиночных полос для кристалла, в жидкости и растворах расщепляются. Варьирование диэлектрической проницаемости среды указывает на сильное изменение относительных интенсивностей компонент этих полос. Исследование спектров в интервале температур 273-

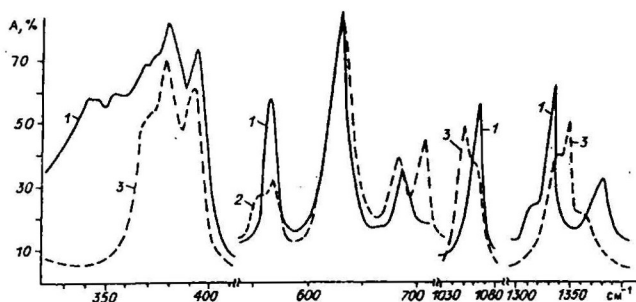


Рис. 9. ИК- спектры (СII): 1- кристалл, 2- раствор в CS_2 , 3- раствор в CCl_4 .

213° К позволило определить разность энтальпий конформаций. Отнесение полос к определенным группам молекулы проведено на основании расчета частот и форм нормальных колебаний. Для идентификации дополнительно использовали метод ДМ. Анализ полученных данных позволяет сказать, что для бис(дихлорарсино)метана СII ($Y = \text{НЭП}$, $R = \text{Cl}$) реализуется равновесие гош-гош - ($\varphi_1 = \varphi_2 = 60^\circ$) и гош-гош' - ($\varphi_1 = 60^\circ$, $\varphi_2 = -60^\circ$) форм. При замене $R = \text{Cl}$ на $\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ в бис(диариларсино)метанах (СIII - CVI) равновесие полностью смещается в сторону одной гош-гош формы ($\varphi_1 = \varphi_2 = 60^\circ$).

В четырехкоординированных бис(диариларсинотионо)метанах (CVII- CX) одна из As-C связей разворачивается в транс-положение ($\varphi_1 = 180^\circ$, $\varphi_2 = 60^\circ$), что свидетельствует о значительном электростатическом взаимодействии полярных связей As=S и As-C , способных конкурировать со стерическими отталкиваниями двух арильных групп.

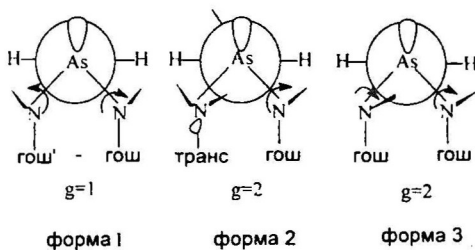
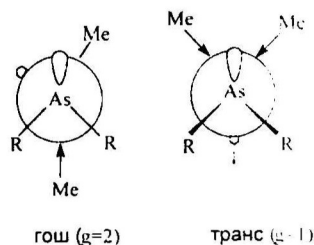
Качественный анализ внутримолекулярных взаимодействий различных заместителей при атомах As и C указывает, что энергия вращения вокруг связи As-C(sp³) определяется торсионными, стерическими и диполь-дипольными взаимодействиями.

Нами исследованы 24 соединения с As – N связью:

$X-C_6H_4As[N(CH_3)_2]_2$, где X=p-Br (CXII), o-CH₃ (CXIII); $(XC_6H_4)_2AsN(C_2H_5)_2$, где X=p-CH₃ (CXIV), H (CXV), p-Cl (CXVI); $X-C_6H_4As[N(C_2H_5)_2]_2$, где X=p-CH₃ (XL), H (XLI), p-Cl (XLII), p-Br (XLIII); o-CH₃ (XCVII), o-Cl (XCVIII), o-CH₃O (XCIX); $X-C_6H_4(Cl)AsN(H)C_6H_4-Y$, где Y=H, X=H (CXX), p-CH₃ (CXXI), p-Cl (CXXII), p-Br (CXXIII), p-NO₂ (CXXIV); X=H, Y=p-CH₃ (CXXV), p-Cl (CXXVI), p-Br (CXXVII); X=Y=p-CH₃ (CXXVIII), p-Cl (CXXIX), p-Br (CXXX); X=p-NO₂, Y=p-Cl (CXXXI).

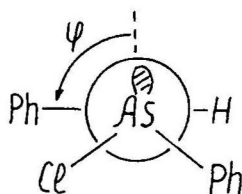
Для CXII - CXVI, XL - XLIII в ИК-спектрах наблюдается расщепление ряда полос, а при кристаллизации происходит упрощение спектра. Вариации температуры и диэлектрической проницаемости среды свидетельствуют о незначительной разности энергий и полярности реализующихся конформеров. Из анализа данных ИК- спектров и ДМ следует, что производные CXIV-CXVI, с одной группой As-N(Et₂), существуют в виде равновесия гош и транс конформаций:

Для CXII, CXIII, XL-XLIII, XCVII-XCIX с двумя группами As-N(Et)₂, данным ИК спектроскопии удовлетворяет равновесие гош - транс-конформаций - либо 1 с 2, либо 1 с 3:



Для амидогалогенарсонитов CXX-CXXXI наличие различных паразамещенных рядов с фиксированными X и Y, позволило провести графический анализ и определить направления молекулярных дипольных моментов всех производных. По данным ИК-спектров не обнаружено равно-

веса поворотных изомеров. Для всех соединений реализуется конформация с близким к перпендикулярному расположением связи N-C_{ар} и биссектрисы угла ClAsC_{ар}:



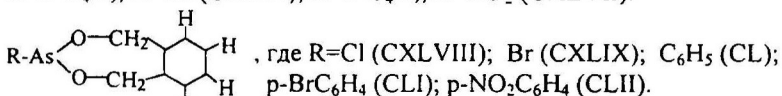
Литературные данные указывают на ограниченный объем имеющейся экспериментальной информации о характере конформационных превращений для молекул со связями As-O- и As-S-.

Нами были исследованы следующие ряды соединений :

As(OR)₃, где R=CH₃, (CXXXII), C₂H₅ (CXXXIII), n-C₄H₉ (CXXXIV), i-C₃H₇ (CXXXV), tr-C₄H₉ (CXXXVI);

p-X-C₆H₄As(OR)₂, где R=CH₃, X=H (CXXXVII); R=CH₃, X=Br (CXXXVIII); R=CH₃, X=NO₂ (CXXXIX); R=i-C₃H₇, X=H (CXL); R=tr-C₄H₉, X=H (CXL I); R=tr-C₄H₉, X=Br (CXLII); R=tr-C₄H₉, X=NO₂ (CXLIII).

o-X-C₆H₄As(OR)₂, где R=CH₃, X=Br (CXLIV); R=CH₃, X=NO₂ (CXLV); R=tr-C₄H₉, X=Br (CXLVI); R=tr-C₄H₉, X=NO₂ (CXLVII).



(p-XC₆H₄)₂AsOAs(C₆H₄-X-p)₂, где X=H (CLIII); CH₃ (CLIV); Br (CLV); X=OCH₃-orto (CLVI).

(p-XC₆H₄)₂AsSAs(C₆H₄-X-p)₂, где X=H (CLVII); CH₃ (CLVIII); Br (CLIX); X=OCH₃-orto (CLX).

(O)As(OR)₃, где R=CH₃ (CLXI); C₂H₅ (CLXII); i-C₃H₇ (CLXIII).

p-XC₆H₄As(O)(OR)₂, где X=H, R=C₂H₅ (CLXIV); X=CH₃, R=C₂H₅ (CLXV); X=NO₂, R=C₂H₅ (CLXVI); X=H, R=C₃H₇ (CLXVII).

CH₃(O)As(OCH₃)₂ (CLXVIII).

Проявление поворотной изомерии в этих соединениях изучено по ИК- и КР-спектрам полученным в жидкой и кристаллических фазах, средах различной полярности, в различных температурных интервалах. Из сопоставления параметров полос и линий в ИК- и КР-спектрах оценена симметрия конформаций. Для дополнительной идентификации структуры применялся метод ДМ.

Для соединений As(OR)₃, где R=CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, (CXXXI-CXXXIV) реализуется одна конформация с C_s – симметрией (рис.10,а), в которой две группы O-R ориентированы в $\pm$ синперипланарном (цисоидном) положении, а третья – в $\pm$ антиперипланарной ориентации. Для CXXXV и

CXXXVI ($R=i\text{-Pr}$ и tr-Bu) наряду с этой конформацией в равновесии существует изомер с $\pm$ синперипланарной ориентацией всех трех OR групп с $C_3(C_{3v})$ - симметрией (рис. 10, в).

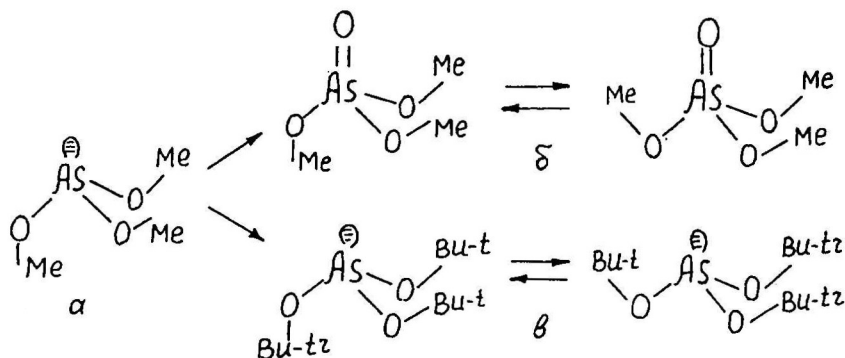


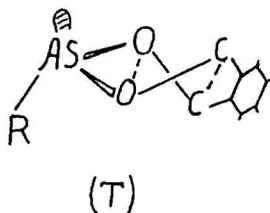
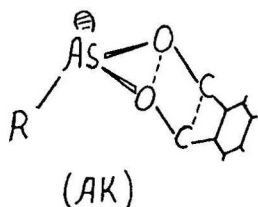
Рис.10. Различные конформации соединений As(OR)_3 и $(\text{O})\text{As(OR)}_3$.

Для соединений CXXXVII-CXLVII при замене $R=\text{Me}$ на tr-Bu -

группы также изменяются углы поворотов φ_1 и φ_2 . Для метилпроизводных реализуется гош-гош конформация C_1 -симметрии ($\varphi_1 = \varphi_2 = 60^\circ$), а у третбутильных - C_s - симметрия (близкая к цис-ориентации $\varphi_1 \approx 20^\circ$, $\varphi_2 \approx -20^\circ$).

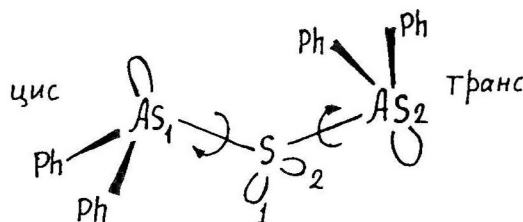
Согласно ИК- и КР-спектрам у циклических соединений

CXLVIII-CLII при $R=\text{Cl}$ и Br наблюдается одна конформация, а при $R=\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ равновесие двух конформеров. Согласно литературным данным (полученных методами ДМ и ЯМР-спектроскопии) для $R= \text{Cl}$ и Br реализуется конформация кресло с аксиальным (АК) расположением атомов Cl или Br .



Замена R на объемные фенильные радикалы приводит к появлению в равновесии с этой формой конформации типа твист (Т). При этом первая, по нашим данным, энергетически выгоднее на 0.16 ккал/моль.

Для всех соединений CLIII-CLV и CLVII- CLIX реализуется один изомер с цис-транс- расположением As-O(S) связи относительно НЭП мышьяка:



Все четырехкоординированные соединения CLXI-CLXIII с сильно полярной связью существуют в виде изомера с тремя $\pm$ син-перипланарно расположенными OR группами (C_3 или C_{3v} симметрия) в равновесии с конформером с двумя $\pm$ син-перипланарно и одним $\pm$ антиперипланарно расположенными связями O-R относительно As=O (C_s симметрия), рис.10, 6. На рис.11 приведены ИК и КР спектры (O)As(O-iPr)₃ для жидкости и различных кристаллов в области ν_s и ν_{as} (AsO₃) колебаний. Видно, что при кристаллизации происходит сильное упрощение спектров, что свидетельствует о равновесии двух изомеров в жидкости.

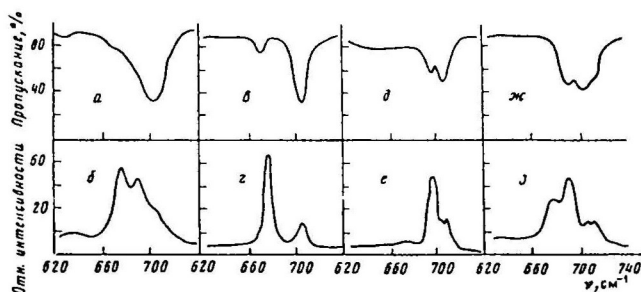
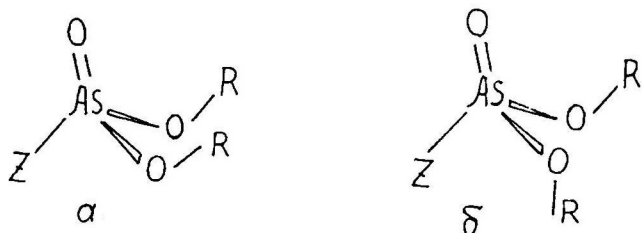


Рис.11. ИК- и КР-спектры CLXIII : а,б – жидкость; в,г- кристалл А; д,е – кристалл В; ж,з – смесь кристаллов.

Аналогичные исследования для триметиларсонита CLXVIII ($Z=Me$) указывают на равновесие (рис. а и б) изомеров с C_s – симметрией (обе OR группы в $\pm$ син-перипланарном) и с C_1 - симметрией (одна в $\pm$ син- другая в $\pm$ анти-перипланарном положении) :



Замена метильной группы при мышьяке на арильную в ряду CLXIV-CLXVI ($Z=C_6H_4-X$) приводит к полному вытеснению одной из предыдущих форм с антиперипланарным положением OR-группы. Для этих соединений реализуется одна конформация с гош-гош структурой.

На основе полученных экспериментальных данных можно провести качественный анализ влияния природы заместителей при атомах As и O на изменение углов поворота плоскостей групп As-O-R. В изученных рядах при центральном атоме As варьируются заместители с различными объемами CH_3 , OCH_3 , Ph. Существенные изменения полярностей связей происходят при переходе от трехкоординированных к четырехкоординированным производным. Анализ относительных ориентаций в пространстве неподеленных электронных пар при атомах As и O(S), находящихся с разных сторон от оси вращения As-O- (As-S-), может дать дополнительную информацию о роли взаимодействия НЭП в стабилизации реализующихся конформаций в трехкоординированных производных.

В [3] методом ААПФ проведены расчеты энергий внутримолекулярных взаимодействий для молекул $Me_2As(O)OMe$, $MeAs(O)(OMe)_2$, $(O)As(OMe)_3$. Потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг оси As-O имеет минимумы при гош ($\pm 60^\circ$) и транс (180°). Т.е. в цис – положении имеется барьер при переходе от гош⁺ к гош⁻ – конформеру. Барьер перехода через цис-форму мал и его величина - порядка RT при комнатной температуре. Как отмечают сами авторы, экспериментально должна наблюдаться усредненная цис - конформация. При расчетах были учтены стерические и торсионные взаимодействия. Кроме того, учитывались взаимодействия НЭП атомов кислорода.

Следует отметить, что при таких расчетах в случае двух сильных диполей $m(As=O)$ и $m(O-C)$ необходимо учитывать и диполь – дипольные

взаимодействия. Для этой молекулы взаимодействия двух диполей уменьшают энергию цис-формы, что приводит к смещению потенциального минимума к $\varphi=0^\circ$. Поэтому экспериментально полученные нами результаты об ориентации OR групп в $\pm$ син- и $\pm$ анти-перипланарном положении относительно связи As=O в MeAs(O)(OMe)_2 и $(\text{O})\text{As(OR)}_3$ можно объяснить совокупностью энергий стерических, диполь-дипольных взаимодействий и торсионного барьера. О роли дипольных взаимодействий свидетельствует смещение конформационного равновесия при переходе от $(\text{O})\text{As(OMe)}_3$ (CLXI) к As(OMe)_3 (CXXXII) (рис.10 а,б). Отсутствие сильного диполя $m(\text{As=O})$ во втором соединении (CXXXII) приводит к полной дестабилизации одной из двух форм с тремя $\pm$ син-перипланарными ориентациями, выгодной электростатически, в (CLXI). В (CXXXII) остается лишь одна форма с C_s – симметрией (рис.10, а), имеющаяся в (CLXI). Вторая OMe группа в (CXXXII) не может повернуться в анти-перипланарное положение из-за стерических отталкиваний метильных групп. При замене метильных групп на t-Bu в трехкоординированном производном (CXXXVI) в равновесии обнаруживается второй изомер с тремя $\pm$ син-перипланарными расположениями O-tr-Bu групп (симметрии C_3 или C_{3v}), рис.10 а,в. Т.е. увеличение объема заместителя R приводит к повышению энергии в анти-перипланарном положении и как следствие выравниванию энергий конформеров C_s и C_3 (C_{3v}) симметрии.

Таким образом, для триметиларсенита наблюдается одна форма с C_s симметрией (рис.10, а), а наличие дополнительной сильно полярной связи в $m(\text{As=O})$ в (CLXI) приводит к появлению второго изомера C_3 (C_{3v}) симметрии (рис.10 б), выгодного по диполь – дипольным взаимодействиям. Существование этой же формы в тритретбутиларсените (CXXXVI) определяется уже стерическими взаимодействиями (рис.10, в). Действительно, расчеты проведенные нами по формуле Хилла, показывают, что увеличение объема радикала R=Me, i-Pr, tr-Bu ведет к значительно более быстрому росту молекулярной энергии с ориентацией OR-группы в транс-, чем в цис или гош-положениях, при взаимодействии с атомами кислорода соседних эфирных групп.

О влиянии арильной группы на конформационное строение свидетельствует сравнение MeAs(O)(OMe)_2 и X-PhAs(O)(OR)₂. В первом соединении отсутствие фенильной группы приводит к развороту одной из OR связей в антиперипланарное положение.

Аналогичная ситуация наблюдается и в ряду CXLVIII-CLII. Для производных (CXLVIII, CXLIX) с хлор и бром – заместителями при мышьяке наблюдается одна форма с аксиальным (AK) расположением цикла (ориентация двух O-C связей кольца близка к транс-положению). Замена заместителей при As на фенильные группы (CL-CLII) приводит к появле-

нию, наряду с АК-конформацией, твист – формы. Т.е. отталкивающее влияние фенильного кольца выравнивает энергии форм АК и Т.

В ряде работ обсуждается влияние НЭП атомов, находящихся с разных сторон оси вращения, на конформационную устойчивость. В этом случае решающим фактором в стабилизации наиболее энергетически выгодной конформации является взаимное отталкивание НЭП, приводящее к их ориентации в пространстве до угла $\approx 90^\circ$. В диссертации приведены результаты расчетов значений углов ориентации НЭП атомов As и двух НЭП кислорода и серы для цис, гош и транс ориентации группы As-O(S)-R. Во всех случаях наиболее выгодное расположение НЭП в пространстве наблюдается для цис- и транс-ориентации групп R_2As и OR.

Таким образом для качественного объяснения динамики изменения торсионных углов вращения групп As-O-R в молекулах с различными заместителями при атоме As необходимо привлечение стерических взаимодействий валентно несвязанных групп как при атоме мышьяка, так и кислорода. Присутствие сильно полярных связей в четырехкоординированных производных приводит к значительным перераспределениям соотношения суммарных внутримолекулярных энергий различных конформеров.

С другой стороны, рассчитанные углы в пространстве между НЭП мышьяка и кислорода (или серы) в наблюдаемых конформерах согласуется с понятием о сильном отталкивании неподеленных электронных пар друг от друга, минимальная энергия которых соответствует их ориентации в пространстве под углом 90° .

4. Колебательные спектры, дипольные моменты четырёхчленных циклических соединений мышьяка и триариларсазоаренов.

В четвертой главе представлены результаты исследования четырехчленных циклических соединений и производных с As=N- связью.

Методом дипольных моментов установлено, что производные $[X-C_6H_4-AsN-R]_2$ с $R=Bu-tr$ при азоте, в растворе существуют в виде цис-формы, а для 1.3.2.4-тетраарилдизадиарсетидинов ($R=C_6H_4-X$) реализуется транс-структура. Для четырёхкоординированных производных $[X-C_6H_4-As(S)N-Bu-tr]_2$ также наблюдается транс-форма.

Изучены ИК- и КР – спектры и установлены различия спектральных характеристик для рядов диадиарсетидинов с трёх-, четырёх- и пятикоординированными атомами мышьяка.

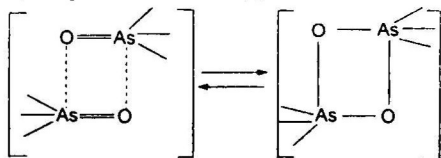
Из исследования четырехчленных циклических диадиарсетидинов следует, что в соединениях с третбутильными заместителями при азоте

переход от цис- (трехкоординированный As) к транс-изомерам (четырекоординированный As) приводит к изменениям спектральных характеристик колебаний циклического остова. С одной стороны увеличивается число колебаний с альтернативным запретом, с другой стороны происходит смещение некоторых частот в более высокочастотную область. Первая связана с изменением геометрии соединений и как следствие их симметрии, а вторая – с изменением координации атома As, влияющего на напряжение цикла.

Для 1.3.2.4-тетраарилдизадиарсетидинов, производных трехвалентного As, спектральная картина идентична транс-изомерам третбутильных соединений четырехкоординированного мышьяка. Наблюдается четкий альтернативный запрет, однако частоты колебаний циклического остова смещаются в более высокочастотную область спектра, свидетельствуя о еще большем возрастании напряженности цикла.

Причины этих переходов из цис- в транс-формы при варьировании заместителей при атомах As и N качественно можно объяснить следующим образом. В третбутильных производных заместители при атоме N отклоняются от плоскости, что свидетельствует о склонности атома азота к sp^3 -гибридизации. В этом случае стерические взаимодействия между фенильными группами у As и tr-Bu радикалами у N позволяют реализовываться цис-форме в трехкоординированных соединениях. Однако появление двух сильно полярных связей $As=S$ в четырехкоординированных производных электростатически стабилизирует транс-форму, в которой диполи $As=S$ групп расположены в анти-положении. При замене tr-Bu групп на фенильные радикалы в трехкоординированных производных As стерические отталкивания арильных заместителей у As и N приводят к реализации транс-формы.

При кристаллизации соединений $(O)As(OR)_3$, где $R=Me, Et, Pr, Bu$ в колебательных спектрах (ИК, КРС) происходят сильные изменения. В частности, исчезают $\nu(As=O)$, в области $\nu(AsO_3)$ появляются ряд новых полос. Процесс обратимый. Анализ спектров показал, что происходит димеризация арсенильных соединений:



В колебательных спектрах последних наблюдается альтернативный запрет, свидетельствующий, что четырехчленные циклы $[As-O]_2$ имеют центр симметрии. Димеризация происходит и в растворе. Исследования показали, что процесс димеризации блокируется межмолекулярными водородными связями и стерическими взаимодействиями заместителей R.

Графическим анализом дипольных моментов пара-замещенных трифениларсазоаренов $(X-C_6H_4)_3As=N-C_6H_4-Y$ и арсазфосфенов определены

величины и направления полярностей групп $\text{Ar}_3\text{As}=\text{N}$, $\text{Ar}_3\text{P}=\text{N}$, $\text{Ar}-\text{N}(\text{As.P})$. Наблюдается существенное возрастание полярности групп $\text{Э}=\text{N}$ и $\text{N}-\text{C}_{\text{ар}}$ при замене P на As. Сравнительный анализ зарядов на связях $\text{Э}=\text{O}$, $\text{Э}=\text{S}$, $\text{Э}=\text{N}-\text{C}_{\text{ар}}$ ($\text{Э}=\text{P, As}$) в производных $\text{Ph}_3\text{Э}=\text{Z}$ свидетельствует о том, что для обоих рядов способность смещать электроны от группы $\text{Ar}_3\text{Э}$ растет в последовательности $\text{NPh}<\text{S}<\text{O}$.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование широкого ряда мышьяк-органических соединений (МОС) методами ИК-, КР-, УФ-спектроскопии, дипольных моментов и эффекта Керра. Определены и охарактеризованы спектральные, электрические и электрооптические параметры 204 МОС, установлены закономерности их пространственного строения и конформационных превращений.

2. Найдены математические соотношения между величинами потенциалов ионизации, дипольных моментов, валентных углов и энергий межмолекулярных взаимодействий в ряду производных азота, фосфора, мышьяка и сурьмы. Их анализ с помощью методики, разработанной в рамках модели ОЭПВО, позволил установить закономерности электронного распределения в молекулах соединений этих элементов.

3. На основе развитого метода графического анализа дипольных моментов пара-замещенных ароматических производных мышьяка получены значения полярностей групп $\text{R}_1\text{R}_2\text{As}-\text{C}_{\text{ар}}$ и связей $\text{R}-\text{As}$ и $\text{As}-\text{C}_{\text{ар}}$. Сопоставление их величин и направлений позволило установить закономерности внутримолекулярного перераспределения электронной плотности в зависимости от природы R_1 и R_2 в 12 рядах производных, содержащих фрагменты $\text{R}_1\text{R}_2\text{As}-\text{C}_{\text{ар}}$. Эти данные находятся в хорошем согласии с величинами «спектроскопических» констант групп $\text{R}_1\text{R}_2\text{As}$, полученных методом УФ - спектроскопии. Аналогичные закономерности обнаружены и для рядов соединений с фосфорсодержащими группами $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}-\text{C}_{\text{ар}}$.

Показано, что графический метод анализа для рядов замещенных ароматических производных мышьяка и фосфора может быть использован и для конформационно равновесных систем. В этом случае найденные величины и направления дипольных моментов соответствуют «эффективной конформации», определяющейся соотношением отдельных изомеров в равновесии.

4. Установлено, что величина ΔE , разность первых потенциалов ионизации атома Э и молекулы ЭX_3 ($\text{Э}=\text{N, P, As, Sb}$; $\text{X}=\text{Hlg, Me}$), прямо про-

порциональна значениям валентных углов $X\text{Э}X$ и величинам относительных энергий отталкивания электронных пар на валентной оболочке.

На основе выявленных функциональных зависимостей молекулярных дипольных моментов от $\Delta E(\alpha)$ рассчитаны дипольные моменты НЭП, расстояния между точечными зарядами и объяснены закономерности их изменений при варьировании Э и X в соединениях $\text{Э}\text{X}_3$.

В несимметричных молекулах типа $R_2\text{Э}X$ ($\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) увеличение электроотрицательности R приводит к сдвигу электронных пар НЭП и СЭП связи Э-X к атому Э, что отражается и на закономерном изменении как величины ΔE , так и полярности Э-X связи. Сравнение однотипных рядов при варьировании Э показывает, что величина сдвига электронной плотности от X к R через Э уменьшается в ряду производных $\text{N} > \text{P} > \text{As}$.

5. Определены углы поворота плоскости арильных групп орто-, мета- и пара-замещенных арсинов $R^1R^2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{-X}$. Для производных с орто-заместителями наблюдается их зависимость от природы заместителей R^1 и R^2 . При уменьшении электроотрицательности R^1 и R^2 ориентация фенильного кольца изменяется от биссекторного (цис) до перпендикулярного положения. Эти результаты хорошо согласуются с изменением полярности связей $\text{As-C}_{ар}$, величинами рассчитанных зарядов и характером НЭП мышьяка в группах $R^1R^2\text{AsC}_{ар}$ при варьировании R^1 и R^2 . Дальнейшее увеличение угла поворота происходит для четырехкоординированных орто-замещенных производных $R^1R^2\text{As(S)-C}_{ар}$. Наличие дополнительной сильно полярной связи $\text{As}=\text{S}$ разворачивает заместитель X до транс-формы.

Установлено, что мета-замещенные арилдигалоидарсины существуют в равновесной смеси близких по энергии конформеров с цис- и транс-ориентацией заместителей X и НЭП мышьяка. Для пара-производных арилдихлорарсинов характерна биссекторная конформация.

Для диарильных производных $R\text{As(C}_6\text{H}_4\text{X)}_2$ варьирование заместителей R (Cl, I, S, Et) мало влияет на ориентацию плоскостей бензольных колец. Их углы поворота в группе As(Ar)_2 определяются в основном взаимным влиянием ароматических фрагментов.

6. Методами колебательной спектроскопии и дипольных моментов исследовано конформационное строение соединений, содержащих $\text{As-C(sp}^3\text{)}$, As-N , As-O и As-S связи.

а) Установлено, что для трех- и четырехкоординированных производных со связями $\text{As-C(sp}^3\text{)}$ реализуется равновесие гош- и транс-форм. Замена заместителей R на объемные фенильные группы приводит к полному вытеснению транс-конформера. Однако, разворот одной из As-C групп в транс положение в ряду бис(диариларсинотионо)метанов с сильно полярными связями свидетельствует о значительном электростатическом взаимодействии, способном конкурировать со стерическими отталкиваниями двух арильных групп.

б) Обнаружено, что молекулы ариламиноарсинов существуют в равновесной смеси гош- и транс-конформаций с близкими энергиями и полярностями. Для амидогалогенарсонитов с фенильной группой при азоте реализуется единственная перпендикулярная форма.

в) Исследованием поворотной изомерии производных со связью As-O показано, что величины диэдральных углов (Y)As-O(R), так же, как и смещение конформационного равновесия, существенно зависят от природы заместителя при атомах As и O. Для соединений (Y)As(OR)₃ (Y=HЭП, O) и MeAs(O)(OMe)₂ реализуется равновесие изомеров с $\pm$ син-перипланарным (цис) и $\pm$ анти-перипланарным (транс) положениями связей As=Y и O-R. Наличие фенильной группы в ArAs(Y)(OR)₂ приводит к полному вытеснению OR-группы из транс-положения. Для бис(диариларсин)оксидов и -сульфидов реализуется конформация с цис- и транс-ориентацией HЭП атома As и O(S)-As связи.

г) Анализ внутримолекулярных взаимодействий различных заместителей при атомах As, S и O указывает, что энергия вращения вокруг осей As-C(sp³) и As-O определяется торсионными, стерическими и диполь-дипольными взаимодействиями.

7. Впервые определены спектральные характеристики рядов диаздиарсетидинов с трех-, четырех- и пятикоординированными атомами мышьяка. На основе наблюдаемого в ИК- и КР-спектрах альтернативного запрета для колебаний остова (As-N)₂ с привлечением дипольных моментов определено наличие цис- или транс-форм молекул различных рядов. Существенное повышение значений частот колебаний группы (As-N)₂ связано с переходом от цис- к транс-форме молекул в рядах 1,3-ди-трет.-бутил-2,4-диарил- и 1,3,2,4-тетраарилдизадиарсетидинов, обусловленным в свою очередь различием характера атома азота в группах N-Bu-tr и N-Ar, а также увеличением напряжённости четырехчленного цикла.

Цитируемая литература

1. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. - М.: Мир, 1985. - 280 с.
2. Зверев В.В., Бельский В.Е. Потенциалы ионизации и геометрия фосфинов// Докл. АН СССР. - 1978. - Т.241. - №6. - С.1367-1370.
3. Шагидуллин Р.Р., Плямоватый А.Х., Аввакумова Л.В. Применение метода атом-атомных потенциальных функций к расчету конформаций мышьякорганических соединений// Изв. АН СССР. Сер.хим.- 1981. - №6. - С.1289-1292.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах :

1. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В., Тукаев З.А., Чадаева Н.А., Багавеева Д.А. О конформационных превращениях в ряду триалкиларсенитов // ДАН СССР. 1976- Т.228.-№4.-С.857-860.
2. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В. Ассоциация молекул арсенильных соединений //ДАН СССР.1976-Т.231.-№6.-С.1377-1380.
3. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В., Чадаева Н.А., Мамаков К.А. Поворотная изомерия триалкиларсенатов //Изв.АН СССР, Сер.хим. 1977.-№8.-С.1812-1815.
4. Халитов Ф.Г., Ямбушев Ф.Д., Горчакова Л.А., Дорошкина Г.М., Верещагин А.Н. Дипольные моменты и пространственная структура арилдихлорарсинов //Изв.АН СССР.Сер.хим.1979.-№10.-С.2247-2251.
5. Шагидуллин Р.Р., Ямбушев Ф.Д., Халитов Ф.Г., Горчакова Л.А. Колебательные спектры ариларсоновых кислот //Деп. в ВИНТИ.- 1979. - №3813-79.-25 с.
6. Шагидуллин Р.Р.,Ямбушев Ф.Д.,Халитов Ф.Г., Горчакова Л.А., Чернова А.В. УФ-спектры и электронные свойства ариларсоновых кислот //Деп. в ВИНТИ.-1979.-№3812-79.-15 с.
7. Халитов Ф.Г. О взаимосвязи потенциалов ионизации и геометрической структуры некоторых молекул //ДАН СССР.1980.-Т.254.-№4.-С.934-938, ДАН СССР.1981.-Т.258.-№1.-С.10.
8. Халитов Ф.Г.,Аввакумова Л.В., Чадаева Н.А., Мамаков К.А., Любимцева О.Г., Верещагин А.Н. Об ориентации алкоксигрупп в некоторых соединениях трехвалентного мышьяка //Изв.АН СССР. Сер.хим. 1980.- №2.- С.299-304.
9. Халитов Ф.Г.,Верещагин А.Н., Горчакова Л.А., Ямбушев Ф.Д. Дипольные моменты и пространственная структура мета-замещенных арилдихлорарсинов //Изв.АН СССР. Сер.хим. 1980.-№2.-С.462-463.
10. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р., Аввакумова Л.В., Плямоватый А.Х. О конформациях и межмолекулярных взаимодействиях триалкиларсенатов в жидком и кристаллическом состояниях //Тез.докл. V Всес. конф. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул.-Алма-Ата.-1980.-С.100.
11. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н. Аддитивный анализ дипольных моментов некоторых производных азота и фосфора //Изв.АН СССР. Сер.хим.1980.-№9.- С.2046-2050.

12. Халитов Ф.Г. Колебательные спектры, дипольные моменты и строение мышьякорганических соединений //Тез.докл. I Всес. конф. по синтезу и использованию мышьякорг. соедин. в нар. хозяйстве - Казань.- 1980.- С.11.
13. Халитов Ф.Г. Электронные взаимодействия, геометрическая структура и дипольные моменты некоторых элементоорганических соединений //Тез. докл. I Всес.конф. по синтезу и использованию мышьякорг.соед. в нар. хозяйстве - Казань.-1980.-С.56.
14. Шагидуллин Р.Р., Горчакова Л.А., Халитов Ф.Г., Ямбушев Ф.Д., Чернова А.В. Спектральное исследование ароматических производных мышьяка// Тез. докл. I Всес.конф. по синтезу и использованию мышьякорг.соед. в нар. хозяйстве - Казань.-1980.-С.64.
15. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н., Горчакова Л.А., Ямбушев Ф.Д. Об ориентации ароматического кольца в соединениях мышьяка// Тез. докл. I Всес.конф. по синтезу и использованию мышьякорг.соед. в нар. хозяйстве - Казань.-1980.-С.72.
16. Шагидуллин Р.Р.,Халитов Ф.Г., Дорошкіна Г.М., Плямоватый А.Х., Фазлиев Д.Ф., Аболонин Б.Е. О конформациях молекул дийодэтиларсина //Тез. докл. I Всес.конф. по синтезу и использованию мышьякорг.соед. в нар. хозяйстве - Казань.-1980.-С.91.
17. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р., Аввакумова Л.В., Аладжев М.М., Гамаюрова В.С. О конформациях тризопропиларсената //Изв.АН СССР. Сер.хим.1981.-№1.-С.121-124.
18. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р.,Дорошкіна Г.М., Гамаюрова В.С. Дипольные моменты и конформации диалкиловых эфиров ариларсоновых кислот //Изв.АН СССР. Сер.хим.1981.-№2.- С.464-467.
19. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н. Дипольные моменты связей в арил производных фосфора и мышьяка//Ж.общ.химии.-1981.-Т.51.-Вып.1.- С.79-86.
20. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В., Чадаева Н.А., Журавлева Н.Н. Колебательные спектры и конформации молекул триметиларсоната //Ж.общ.химии.-1981.-Т.51.-Вып.7.-С.1594-1599.
21. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г., Дорошкіна Г.М., Плямоватый А.Х., Фазлиев Д.Ф., Аболонин Б.Е. Конформации молекул дийодэтиларсина //Ж.структ.химии.-1981.-Т.22.-№5.-С.179-182.
22. Горчакова Л.А., Халитов Ф.Г., Ямбушев Ф.Д. Колебательные спектры ариларсоновых кислот //Межвузовск. сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров.- Казань: КХТИ, 1981.- С.23-30.

23. Шагидуллин Р.Р., Горчакова Л.А., Ямбушев Ф.Д., Чернова А.В., Халитов Ф.Г., Кокорев Г.И., Никифоров М.Д. УФ-спектры и электронные свойства ароматических производных мышьяка //Деп. в ВИНТИ.- 1981.-№3410-81.-48с.
24. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р., Горчакова Л.А. Дипольные моменты фенилхлорэтил- и дифенилэтиларсинов и конформации орто-замещенных производных //Ж.общ.химии.-1982.-Т.52.-Вып.10.-С.2243-2249.
25. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н. Природа заместителей и дипольные моменты несимметричных производных азота, фосфора и мышьяка // Тез. докл. III Всес. конф. по электрическим свойствам молекул- Казань.- 1982.- С.184.
26. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р.,Аввакумова Л.В.,Чадаева Н.А. Дипольные моменты и структура производных эфиров кислот As(III) и As(V) // Тез. докл. III Всес. конф. по электрическим свойствам молекул- Казань.- 1982.- С.185.
27. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р., Ашрафуллина Л.Х., Гареева Ф.Р., Мазитова Ф.Н. Графический анализ дипольных моментов и конформации ароматических производных мышьяка и фосфора // Тез. докл. III Всес. конф. по электрическим свойствам молекул - Казань.- 1982.- С.186.
28. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н., Горчакова Л.А., Тимошева А.П. Константы Керра, поляризуемость и структура арилдихлорарсинов. // Изв.АН СССР. Сер.хим. 1982.-№8.- С.1901-1903.
29. Халитов Ф.Г. Заторможенное вращение в ациклических производных мышьяка // В сб. Конформационный анализ элементоорганических соединений.- М.: Наука.-1983.-С.181-200.
30. Халитов Ф.Г. Электронные взаимодействия и конформационное строение ароматических производных мышьяка //Тез. докл. III Всес. совещ. Металлоорганические соед. переходных металлов в синтезе и катализе .- Пермь.-1983.- с.143.
31. Халитов Ф.Г., Гариева Ф.Р., Дорошкина Г.М. Дипольные моменты и конформации бис(диариларсино)-метанов //Ж.общ.химии.-1983.-Т.53.- Вып.2.-С.403-405.
32. Халитов Ф.Г.,Чадаева Н.А., Аввакумова Л.В. Дипольные моменты и пространственная структура арилдибромарсинов //Ж.общ.химии.-1983.- Т.53.- Вып.9.-С.2031-2034.
33. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г., Чадаева Н.А., Аввакумова Л.В., Любимцева О.Г., Сафина С.А. Колебательные спектры и конформации

- производных 4Н,7Н-5,6-бензо-1,3,2-диоксаарсепинов //Ж.общ.химии.-1983.-Т.53.- Вып.9.-С.2035-2038.
34. Ямбушев Ф.Д., Кокорев Г.И., Халитов Ф.Г., Тенишева Н.Х., Кутын С.В. Синтез и свойства арилларсиндихлоридов //Ж.общ.химии.-1983.-Т.53.- Вып.12.-С.2718-2722.
35. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р., Аввакумова Л.В. Колебательные спектры как метод анализа мышьякорганических соединений //Тез.докл. научно-технической конф. Перспективы развития производства мышьяка и его соединений, в том числе особо чистых, в XI пятилетке и до 2000 года.-Кутаиси.-1983.- С.83.
36. Ямбушев Ф.Д., Кокарев Г.И., Халитов Ф.Г. Синтез и свойства этиларилларсинхлоридов //Ж.общ.химии.-1984.-Т.54.-Вып.4.-С.857-860.
37. Ямбушев Ф.Д., Кокорев Г.И., Халитов Ф.Г. Синтез и свойства этилдиарилларсинов //Ж.общ.химии.-1984.-Т.54.- Вып.9.-С.2005-2008.
38. Чадаева Н.А., Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В., Шагидуллин Р.Р. Синтез и свойства некоторых диалкил-(п- и о-бромфенил)- и (п- и о-нитрофенил)-арсонитов // Ж.общ.химии.-1985.- Т.55.-Вып.10.-С.2293-2297.
39. Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В., Чадаева Н.А. Дипольные моменты и конформации диалкиларсонатов //Ж.общ.химии.-1986.-Т.56.-Вып.9.-С.2061-2066.
40. Халитов Ф.Г., Репина Т.Я., Ниязов Н.А., Панфилович З.У., Кузьмин К.И. О пространственной структуре некоторых арсинов //Межвуз.сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров.-Казань.-1987.-С.37-42.
41. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Гельфонд А.С., Кокорев Г.И. Об ориентации ароматического кольца в некоторых соединениях мышьяка //Межвуз.сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров.-Казань.-1987.-С.33-37.
42. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н. О графическом анализе дипольных моментов конформационно равновесных систем //Изв.АН СССР. Сер.хим. 1987.-№8.-С.1782-1785.
43. Халитов Ф.Г., Шагидуллин Р.Р., Ашрафуллина Л.Х., Мазитова Ф.Н. ИК спектры, дипольные моменты и конформации трифенилтиофосфатов //Тез.докл. Всесоюз.совещ. по химии и применению органических соединений серы.-Казань.-1987.-С.
44. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. Дипольные моменты и строение арилдийодарсинов //Ж.общ.химии.-1987.-Т.57.-Вып.12.-С.2723-2725.
45. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. О пространственной структуре некоторых ароматических соединений мышьяка //Ж.общ. химии.-1988.-Т.58.-Вып.2.- С.327-330.

46. Ремизов А.Б., Халитов Ф.Г., Гареева Ф.Р., ИК спектры, дипольные моменты и конформации бис(дихлорарсино)метана //Ж.структ.химии.-1988.-Т.29.-№5.-С.54-59.
47. Халитов Ф.Г., Репина Т.Я. Колебательные спектры и строение соединений мышьяка со связью As - C и As - N //Тез.докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. - Казань.-1988.- Ч.3.-С.131.
48. Кокорев Г.И., Мусин Р.З., Бадрутдинов Ш.Х., Халитов Ф.Г., Платонов А.Б., Ямбушев Ф.Д. Мышьякорганические соединения с As=N связью. Взаимодействие ариларсиндихлоридов с трет.- бутиламином //Ж.общ. химии.-1989.-Т.59.-Вып.7.- С.1551-1556.
49. Халитов Ф.Г. О конформационных превращениях в мышьякорганических соединениях //Тез.докл. II Всесоюз.конф. по синтезу и использованию мышьякорг. соед. в народном хозяйстве- Казань.-1989. - С.43.
50. Халитов Ф.Г., Репина Т.Я., Кокарев Г.И. ИК спектры, дипольные моменты соединений со связью As-N //Тез.докл. II Всесоюз.конф. по синтезу и использованию мышьякорг. соед. в народном хозяйстве- Казань.-1989. - С.44.
51. Репина Т.Я., Халитов Ф.Г., Панфилович З.У. Колебательные спектры и конформации некоторых производных мышьяка. //Тез.докл. II Всесоюз.конф. по синтезу и использованию мышьякорг. соед. в народном хозяйстве - Казань.-1989. - С.45.
- 52.Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. О конформационном строении замещенных диарильных производных мышьяка //Тез.докл. II Всесоюз.конф. по синтезу и использованию мышьякорг. соед. в народном хозяйстве- Казань.-1989. - С.46.
53. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г., Плямоватый А.Х., Аввакумова Л.В., Аболонин Б.Е. О конформационных превращениях в триэтилларсинселе-ниде //Тез.докл. II Всесоюз.конф. по синтезу и использованию мышьякорг. соед. в народном хозяйстве- Казань.-1989. - С.47.
54. Халитов Ф.Г., Кузнецов А.М. Определение углов вращения арильных групп вокруг связи Cар - As методом дипольных моментов и квантово-химическими расчетами //Тез.докл. II Всесоюз.конф. по синтезу и использованию мышьякорг. соед. в народном хозяйстве- Казань.-1989. - С.48.
55. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. Дипольные моменты и строение диарилхлор(йод)арсинов и бис(арсин)сульфидов //Межвуз.сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров.-Казань.-1990.-С.25-34.
56. Халитов Ф.Г., Репина Т.Я., Кокарев Г.И. ИК спектры, дипольные моменты и конформации ариламиноарсинов //Межвуз.сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров.-Казань.-1990.-С.34-44.

57. Халитов Ф.Г., Репина Т.Я., Кацюба С.А., Панфилович З.У. Поворотная изомерия в соединениях со связью As - С.//Ж.общ. химии.-1991.-Т.61.-Вып.8.- С.1782-1787.
58. Кокорев Г.И., Мусин Р.З., Бадрутдинов Ш.Х., Халитов Ф.Г., Коршунов Р.Л. Синтез и строение триариларсазоаренов //Ж.общ. химии.-1991.-Т.61.-Вып.10.- С.2204-2208.
59. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И., Дипольные моменты и строение диарилхлор(йод)арсинов и бис(арсин)сульфидов //Ж.общ. химии.-1994.-Т.64.-Вып.2.- С.258-262.
60. Khalitov F.G., Kokorev G.I., Vereschagin A.N. Graphic method of the dipole moments analysis of aromatic phosphorus and arsenicum derivatives. //Abstr. of XI International Conf. on Chem. of Phosph. Comp. - Kazan.-1996.-P.207.
61. Халитов Ф.Г., Кокорев Г.И., Кулагина Л.Г. Синтез, дипольные моменты и строение ароматических производных арсазосоединений. //Тез.докл. науч. сессии, посвящ. памяти проф. И.М.Шермергорна.- Казань.- 1997.-С.53.
62. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. Дипольные моменты и пространственное строение амидогалогенарсонитов //Ж. общ. химии.-1998.-Т.68.- Вып.11.- С.1833-1836.
63. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. О дипольных моментах и конформациях амидогалогенарсонитов //Тез.докл. Симп. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соед. "Петербургские встречи-98". - С.-Петербург.-1998.-С.284.
64. Халитов Ф.Г., Кузнецов Ан.М., Гаврилов В.И. Пространственная структура и электронные свойства ароматических производных мышьяка //Жур. Вестник Казанского технологического университета.-1998.- №2.- С.15-23.
65. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. Дипольные моменты, колебательные спектры и строение пара-замещенных бис (диариларсин) сульфидов и -оксидов //Тез.докл. XX-Всероссийской конф. по химии и технол. органич. соединений серы.-Казань.- 1999.- С.222.

2-00

Лицензия № 189 от 28.05.97 г.

Сдано в набор 24.04.2000 . Подписано к печати 24.04.2000.

Печать RISO. Бумага офсет № 1. Формат 60х84 1/16

Усл. печ. л. 3. Тираж 100. Заказ 47

Издательство "Мастер Лайн", г. Казань, ул. Б. Красная, 55, ком. 003

Отпечатано на полиграфическом участке издательства