

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Пермский государственный аграрно-технологический университет
имени академика Д.Н. Прянишникова»

В. Д. Пак

РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Монография

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пермский государственный аграрно-технологический университет
имени академика Д.Н. Прянишникова»

В. Д. Пак

РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Монография

Пермь
ИПЦ «Прокростъ»
2024

УДК 547
ББК 24.2
П-13

Рецензенты:

В. Ю. Гусев, д-р хим. наук, старший научный сотрудник Института технической химии УрО РАН;

М.П. Зубарев, зам. зав. кафедрой неорганической химии химической технологии и техносферной безопасности, доцент, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет.

П-13 Пак, В. Д.

Реакции диспропорционирования : монография / В. Д. Пак; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2024. – 118 с. : ил. ; 21 см. – Библиогр. в конце гл. – 30 экз. – ISBN 978-5-94279-613-6. – Текст : непосредственный.

В монографии рассмотрены реакции диспропорционирования неорганических, органических и элементоорганических соединений с позиции принципа ЖМКО.

Монография предназначена для научных работников, преподавателей, аспирантов, а также студентов, изучающих химию.

**УДК 547
ББК 24.2**

Монография доктора химических наук В.Д. Пака «Реакции диспропорционирования» подготовлена к печати канд. хим. наук А. А. Горбуновым, канд. хим. наук Н. Н. Ягановой при участии Я. В. Быкова, А. В. Баранова, канд. физ.-мат. наук Г. А. Гартмана.

Издается по решению научно-технического совета Пермского государственного аграрно-технологического университета имени академика Д. Н. Прянишникова.

ISBN 978-5-94279-613-6

© ИПЦ «Прокрость», 2024
© Пак В.Д., 2024

ПРЕДИСЛОВИЕ

Реакции *диспропорционирования* являются довольно распространенным явлением в химии. Однако, они разбросаны по отдельным страницам журналов, монографий, учебников и другой химической литературы. В настоящей монографии представительная выборка реакций *диспропорционирования* рассмотрена в свете принципа ЖМКО.

Материалы монографии подразделены на Введение, в котором обсуждается определение *диспропорционирования* и рассмотрены основные его типы, и 4 главы.

Глава I. Термодинамическая оценка возможности окислительно-восстановительных реакций *диспропорционирования*.

Глава II. Реакции *диспропорционирования* неорганических соединений.

Глава III. Реакции *диспропорционирования* органических соединений.

Глава IV. Реакции *диспропорционирования* элементоорганических соединений.

ВВЕДЕНИЕ

В химической литературе не существует одного общепринятого определения диспропорционирования¹. Наиболее простое предлагает словарь для учащихся: «диспропорционирование – это процесс самоокисления-самовосстановления, при котором одновременно образуются соединения, в которых элемент находится в более окисленном и более восстановленном состоянии по сравнению с первоначальным» [1]. В качестве примеров приводятся реакции разложения хлората калия и оксида ртути(І), в которых диспропорционируют хлор и ртуть.



Менее развернутое, но, по существу, такое же определение дает и словарь по химии, предназначенный для студентов: “окислительно-восстановительная реакция, в которой и окислителем и восстановителем является один и тот же химический элемент с одинаковой степенью окисления” [2]. Надо сказать, что оба справочника, по-видимому, опирались на Краткую химическую энциклопедию. В ней, кроме формального определения, было указано и на движущую силу процесса: «близость энергетических уровней валентных электронов в обоих состояниях атома» [3].

Аналогично, как «распад вещества на соединения одного и того же элемента одновременно более высокой и более

¹ От латинских *dis* – приставка, означающая отрицание, и *proportio* – соразмерность. Синоним – дисмутация (лат. *mutatio* – изменение), антонимы – кон(м)пропорционирование и конмутация (лат. *con* – с, вместе).

низкой» степенях окисления понималось диспропорционирование в испытанном руководстве по общей химии Б. В. Некрасова [4], где приводился следующий «простейший пример»:



Так же толковал термин и химический энциклопедический словарь [5].

Однако, более новый краткий химический словарь [6] различает применение термина в неорганической и органической химии. В первом случае определение по смыслу совпадает с приведенными выше, во втором это «перераспределение атомов или групп атомов между двумя молекулами одного и того же вещества».¹

В этом делении словарь, видимо, следует наиболее авторитетным современным справочникам, таким как Химическая энциклопедия [7] и Сборник химической терминологии ИЮПАК [8].

В [8] диспропорционирование сначала определяется как «любая химическая реакция типа



где А, А' и А'' – разные химические вещества». Отметим, что обозначения А, А' и А'', а не А, В и С, например, подразумевают, видимо, в некотором смысле однотипность исходного вещества и продуктов. Иллюстрируется этот общий подход примером, в частности, из органической химии:

¹ В качестве примера «перераспределения групп атомов» в [6] приведена реакция Каниццаро, относящаяся, скорее, к типу самоокисления-самовосстановления.



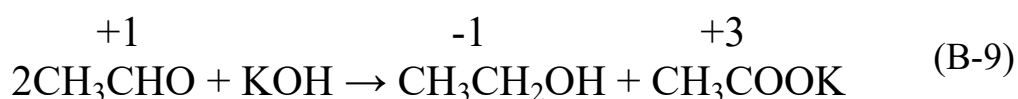
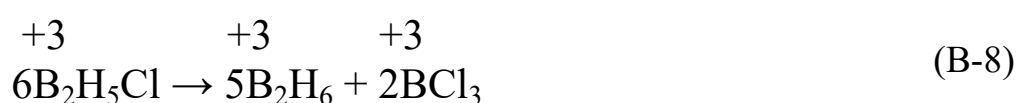
Но затем говорится, что «несколько более узкое понимание термина преобладает в неорганической химии», где под диспропорционированием понимают «обратимый или необратимый переход, при котором компоненты в одинаковой степени окисления соединяются с образованием компонента в более высокой и компонента в более низкой степенях окисления», т.е. другими словами повторяется знакомое из [1] описание самоокисления-самовосстановления, с добавлением уточнения о необратимости или обратимости реакции. Для примера даются превращения Au(I) и – экзотического Fe(IV) в подрешетке CaFeO₃:



Реакция (B-6) уже не совсем буквально подходит под тип уравнения (B-4), особенно в полной записи (реакции 2-29, 2-30). Это относится и к реакции (B-3) и множеству других реакций самоокисления-самовосстановления. Таким образом, ИЮПАК предлагает, по существу, два определения термина – общее и дополнительное. При этом дополнительное «неорганическое» определение не всегда буквально соответствует общему.

Статья «Диспропорционирование» в [7] не приводит уравнения (B-4) или какого-то иного в качестве основы понятия, но так же дает «органическое» и «неорганическое» определения, связывая первое с «перераспределением группировок атомов», второе – с самоокислением-самовосстановлением, и оставляя не вполне понятным, что объединяет две группы реакций.

Надо отметить, что первоначально термин «диспропорционирование» применялся, по-видимому, только для описания реакций первой группы («перераспределения атомов»). Так, в известном учебнике Г. Реми¹ реакция (В-8) трактовалась как реакция диспропорционирования, реакция Каниццаро (В-9) рассматривалась как в одно и то же время реакция окисления-восстановления и диспропорционирования, а реакции (В-1) и (В-3) – как реакции окисления-восстановления, но не диспропорционирования!



Такое разграничение проводилось в соответствии с данным диспропорционированию определением: «образование простых соединений из более сложных того же типа и с таким же числом атомов и радикалов» [9]. Это определение само по себе не совсем удачно хотя бы потому, что требует дополнительного правила соотнесения соединений по сложности. Без него, например, неясно, почему надо считать продукты реакции (В-9) проще исходного вещества (да и в отношении однотипности требуются оговорки). Но, несомненно, Г. Реми говорил о том же виде реакций, который в [7] более удачно объединяется признаком «перераспределения группировок атомов». Отличие его подхода «только» в том, что он не добавляет, а «вычитает» тип самоокисления-самовосстановления из множества реакций диспропорционирования. Является ли это делом «вкуса» или формального соглашения специалистов-химиков? Ответим на этот вопрос чуть ниже, а пока приведем толкование обсуждаемого тер-

¹ 1-е немецкое издание [9] вышло в 1931 г.

мина, данное не в химическом, а популярном универсальном справочнике, которое кажется нам наиболее удовлетворительным из найденных: «перераспределение атомов или их группировок между молекулами одного и того же вещества, в результате чего вещество превращается в два или более других, из которых одни содержат меньше, а другие – больше этих атомов или группировок, чем исходное. Большинство реакций диспропорционирования представляют собой окислительно-восстановительные процессы и связаны с перераспределением атомов кислорода или водорода» [10]. Отметим, что здесь, во-первых, содержится словесное выражение реакции (В-4) (“вещество превращается в два или более других”), а, во-вторых, указание на перемещение атомов кислорода и водорода (можно было бы упомянуть еще и галогены) совершенно естественным образом объединяет окислительно-восстановительный тип диспропорционирования с типом «перераспределения группировок атомов» и «органическое диспропорционирование» с «неорганическим». Недостатком определения можно считать его описательный характер, не позволяющий ответить на вопрос о том, объединяет ли что-либо одинаково называемые реакции по сути.

С нашей точки зрения одно, общее для неорганического и органического разделов химии, и сущностное определение диспропорционирования может быть дано, исходя из «принципа ЖМКО», о содержании которого мы сначала кратко напомним.¹

Принцип жестких и мягких кислот и оснований, сформулированный в 1963 г. американским химиком Р. Дж. Пирсоном, заключается в том, что “жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, мягкие кисло-

¹ За подробным изложением отсылаем читателя к оригинальной научной, справочной и учебной литературе [5,12-14]

ты – с мягкими основаниями” [11]. Под кислотами и основаниями понимаются кислоты и основания Льюиса, качественное деление которых на «жесткие», «мягкие» и «промежуточные» приведено в таблицах В.1 и В.2 [12а-г].

Таблица В.1. Классификация кислот Льюиса по Р.Дж. Пирсону.

<i>Жесткие</i>	<i>Промежуточные</i>	<i>Мягкие</i>
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , N^{3+} , Cl^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , CH_3Sn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} , Ce^{4+} , Hf^{4+} , WO^{4+} , Sn^{4+} , UO_2^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+} , MoO^{+3} , $BeMe_2$, BF_3 , $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , RPO^{2+} , $ROSO^{2+}$, SO_3 , I^{7+} , I^{5+} , Cl^{+7} , Cr^{6+} , RCO^+ , CO_2 , NC^+ , HX (молекулы с водородными связями)	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , Os^{2+} , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, GaH_3	Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $[Co(CN)_5]^{3-}$, Pt^{4+} , Te^{4+} , Tl^{3+} , $Tl(CH_3)_3$, BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, GaI_3 , $InCl_3$, RS^+ , RSe^+ , RTe^+ , I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , ICN , тринитробензол, хлоранил, хиноны, тетрацианэтилен, O^\bullet , Cl^\bullet , Br^\bullet , I^\bullet , N , RO^\bullet , RO_2 , M^0 (атомы металлов), карбены

Таблица В.2. Классификация оснований Льюиса по Р.Дж. Пирсону

<i>Жесткие</i>	<i>Промежуточные</i>	<i>Мягкие</i>
OH^- , RO^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , ClO_4^- , N_2H_4 , PO_4^{3-}	Br^- , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N , N_2 , SO_3^{2-} , N_3^-	RS^- , RSH , I^- , H^- , R_3P , C_6H_6 , R_3As , $(RO)_3P$, R_2S , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4

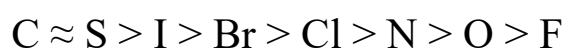
Предпочтительность взаимодействия реагентов связывается в основном с термодинамической устойчивостью продукта реакции, рассматриваемого как кислотно-основный комплекс, состоящий из кислоты и основания Льюиса, который может быть неорганическим (простым или комплексным) или органическим соединением. Кислотными компонентами могут выступать комплексообразователи, катионы

или нейтральные атомы и молекулы, основными компонентами – лиганды, анионы и нейтральные атомы и молекулы. На основании большого количества эмпирических данных принцип ЖМКО утверждает, что более устойчивы «жесткие комплексы» (молекулы) типа *ЖкЖо*, и «мягкие комплексы» (молекулы) типа *МкМо*, в которых связаны, соответственно, жесткая кислота с жестким основанием, и мягкая кислота с мягким основанием. Примеры – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HgS и т.п. Комплексы (молекулы) с различной жесткостью составляющих компонентов, типа *ЖкМо* или *МкЖо*, менее устойчивы. Примеры – MgS , Hg_2O и т.п.

Далее при рассмотрении молекул и составляющих их компонентов под “кислотой” и “основанием” мы будем почти всегда иметь в виду кислоты и основания Льюиса, а не Бренстеда, если иное не будет следовать из контекста.

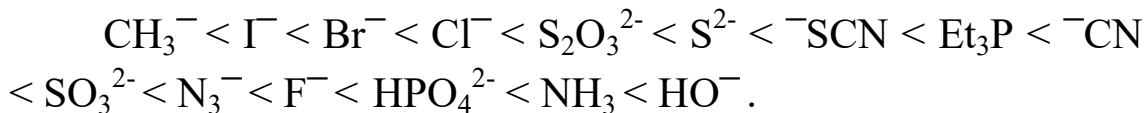
Уже по наличию группы промежуточных кислот и оснований видно, что не существует резкой границы между жесткими и мягкими соединениями. Но и внутри крайних групп таблиц В.1 и В.2 жесткость (мягкость) соединений неодинакова. Могут быть построены более или менее длинные ряды жесткости, основанные на устойчивости комплексных соединений, константах равновесия и скорости модельных реакций, энергиях гидратации, ионизации и др. экспериментальных данных [13]. Ни один из этих рядов не является универсальным.

Для донорных атомов лигандов обобщенный ряд понижения устойчивости комплексов, образованных катионами мягких металлов, имеет вид:

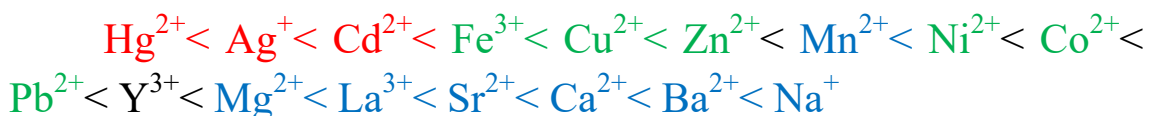


Он является и рядом возрастания жесткости этих донорных атомов.

Однако, жесткость атома зависит от его заместителей, что видно по следующему ряду жесткости оснований, установленному из констант равновесия реакций с CH_3Hg^+ , которая считается самой мягкой кислотой:



Ряд жесткости катионов



составлен по разности энергий связей с анионами фтора и иода (жестким и мягким основаниями). Можно заметить, что в этом ряду Mn^{2+} находится среди промежуточных, а не жестких катионов, как в таблице В.1.

В органических нуклеофильных реакциях жесткость карбокатиона R^+ , генерируемого из субстрата RX , увеличивается в ряду:



Вообще, зависимость в кислотах и основаниях жесткости их, соответственно, акцепторных и донорных атомов от окружения (“симбиоз”) является общим правилом, о чем будет сказано ниже.

С помощью квантовохимических представлений могла бы быть построена единая шкала жесткости соединений, основанная на так называемой *абсолютной жесткости* (G), определяемой как разность энергий граничных молекулярных орбиталей молекул или ионов [14]. Но и такая шкала не стала бы универсальной, так как, если даже не принимать во внимание разность постоянно совершенствующихся расчетных методов, она неизбежно не могла бы учесть различия условий каждой химической реакции (различие реагентов, ка-

тализаторов, агрегатного состояния, растворителей, температуры, наличие водородных связей, ассоциатов и т.д.). “Химическая жесткость” не является величиной, подобной атомной массе или ионному радиусу, имеющим одно неизменное табличное значение, однако это понятие практически всегда может быть использовано в качественном и относительном смысле при описании конкретной реакции: сравнении свойств участвующих в ней молекул, составляющих эти молекулы кислотных и основных компонентов, и, как результат, при объяснении или предсказании направления реакции.¹

При сопоставлении жесткости молекул и их компонентов мы будем, наряду с таблицами В.1 и В.2, пользоваться следующими правилами.

1) Жесткости акцепторного и донорного атомов изменяются симбатно их электроотрицательности и поэтому определяются их положением в таблице Менделеева. В периоде с увеличением порядкового номера жесткость атомов возрастает, в группе – уменьшается. В соответствии с этим жесткость возрастает, например, в рядах $\text{NH}_2^- < \text{OH}^- < \text{F}^-$ и $\text{SbR}_3 < \text{AsR}_3 < \text{NR}_3$.

2) С увеличением степени окисления жесткость атомов повышается², как, например, в ряду $\text{Ni}^0 < \text{Ni}^{+2} < \text{Ni}^{+4}$.

3) Жесткость электрофилов повышается в ряду: радикал (атом) < молекула < катион. Пример такого ряда: $\text{Cl}^\bullet < \text{Cl}_2 < \text{Cl}^+$.

4) Жесткость зависит от типа гибридизации, она растет с увеличением s-характера атома, в ряду: $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$. Соответствующие ЭО углерода в этом ряду: $2.3 < 2.8 < 3.1$.

¹ Сам автор характеризует принцип ЖМКО как “простой, но неточный закон с очень широким диапазоном применимости” [12г].

² Из этого правила есть исключения среди тяжелых металлов. Например, катионы Hg^{2+} и Tl^{3+} являются мягкими кислотами, как и Hg^+ и Tl^+ .

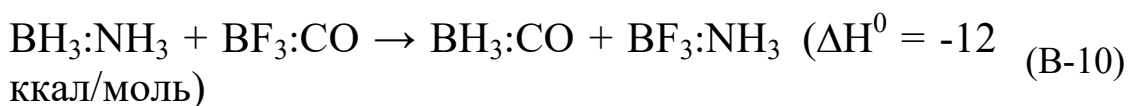
Для органических соединений имеются дополнительные правила.

5) жесткость углеводородных радикалов повышается с их удлинением, образуя следующий ряд: $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7 \sim \text{C}_4\text{H}_9$.

6) жесткость повышается в ряду первичный, вторичный, третичный: $n\text{-C}_4\text{H}_9 < \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$. [15]

7) Жесткость атомов зависит от электроноакцепторности заместителей. Как правило, заместители, обладающие +I-эффектом, повышают жесткость донорных атомов (оснований) и понижают жесткость акцепторных атомов (кислот). А заместители с –I-эффектом, наоборот, понижают жесткость донорных атомов и повышают жесткость акцепторных атомов. По этой причине алифатические амины являются жесткими основаниями, а ароматические – основаниями промежуточной жесткости (чем объясняется их меньший pK_a), а хлораль является более жестким электрофилом, чем ацетальдегид (что объясняет его легкую гидратацию).

Для всех соединений характерно явление «симбиоза» (Йоргенсен) [16], которое заключается в том, что мягкие заместители делают донорный или акцепторный центр мягче и облегчают последующее взаимодействие с мягким реагентом, а жесткие заместители делают донорный или акцепторный центр жестче и облегчают последующее взаимодействие с жестким реагентом. Этой закономерности подчиняется упомянутое наличие гидратации $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{O}$ при отсутствии таковой для $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$. Другой пример – мягкость кислоты BH_3 и жесткость кислоты BF_3 , которые наглядно проявляются в реакции с жестким (NH_3) и мягким (CO) основаниями [17]:



Постулирование эффекта «симбиоза» по сути представляет собой другую (несколько более «слабую») формулировку принципа ЖМКО.

Следствием относительно меньшей устойчивости кислотно-основных комплексов (молекул) с различной жесткостью составляющих компонентов является их склонность к дальнейшим химическим превращениям, в том числе к молекулярным перегруппировкам [18], реакциям диспропорционирования [19], расщеплениям на исходные компоненты и другим химическим процессам.

В настоящей монографии нами предпринята попытка рассмотреть массив реакций диспропорционирования с точки зрения принципа ЖМКО.

В этом свете под диспропорционированием мы будем понимать *реакции, при которых в молекулах (кислотно-основных комплексах) с различающейся жесткостью кислотных и основных компонентов происходит перераспределение этих компонентов, приводящее к образованию двух молекул различной жесткости, в одной из которых накапливаются мягкие компоненты (мягкий комплекс), в другой – жесткие компоненты (жесткий комплекс).*

Таким образом, с нашей точки зрения, суть реакции диспропорционирования состоит в разделении кислотных и основных компонентов исходной молекулы по жесткости, приводящем к образованию более однородных по жесткости молекул-продуктов (кислотно-основных комплексов). Такой подход позволяет объединить «органическое» и «неорганическое» диспропорционирование, реакции (В-1, В-8, В-9) и другие, которые ниже мы будем рассматривать как типы диспропорционирования.

Как и все другие химические превращения, диспропорционирование подчиняется требованиям термодинамики.

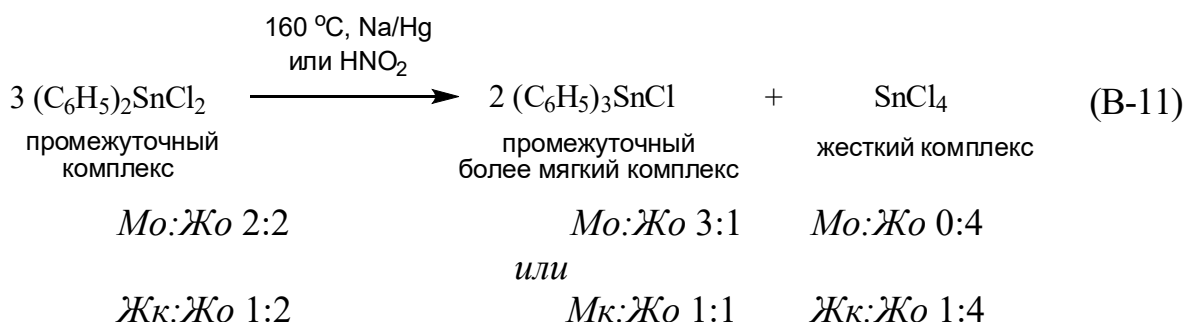
Энергетическую возможность или энергетический запрет окислительно-восстановительных реакций диспропорционирования можно предсказать по диаграммам Латимера, Фроста и Пурбе, которые рассмотрены в главе 1.

Подчеркнем, что, говоря о жесткости и мягкости, мы будем иметь в виду относительные, а не абсолютные величины. Например, фенил в реакции (В-11) – мягкое основание по отношению к хлору, но жесткое основание в реакциях (В-16, В-17).

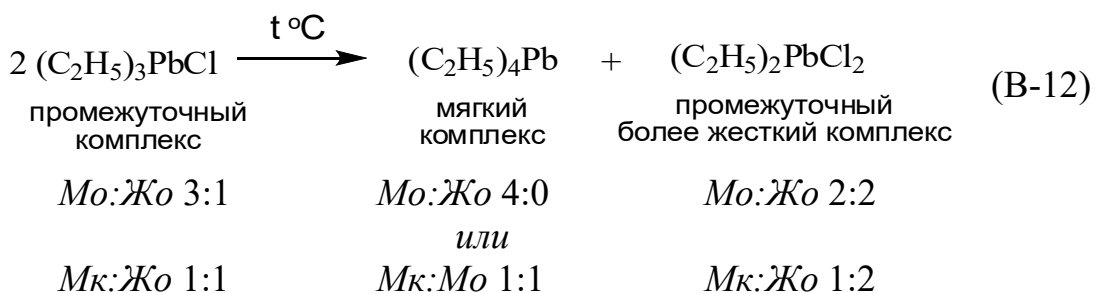
Относительная жесткость молекулы (кислотно-основного комплекса) может быть охарактеризована количеством жестких и мягких компонентов. Увеличение численной доли жестких компонентов или уменьшение численной доли мягких компонентов означает увеличение жесткости (уменьшение мягкости). Жесткие, как и мягкие, компоненты в ходе реакции могут быть преобразованы (как, например, в реакции (В-1)). В этом случае изменится и их жесткость, но для оценки относительной жесткости молекулы, как правило, достаточно принять во внимание численное соотношение компонентов.

Рассмотрим сначала подробнее диспропорционирование дифенилдихлоролова [20] и триэтилхлорсвинца. Первое вещество состоит из жесткой кислоты Sn^{+4} и двух мягких и двух жестких оснований – фенилов и хлорид-ионов (соотношение *Мо:Жо* 2:2). Образующиеся хлорид трифенилолова и тетрахлорид олова при том же кислотном компоненте имеют соотношение *Мо:Жо* 3:1 и 0:4, соответственно, и являются более мягкой и более жесткой молекулами относительно исходной. Альтернативное «измерение» относительной жесткости может быть сделано при помощи деления молекул на возможно более крупные кислотную и основные части. В дифенилдихлоролове выделим умеренно жесткий кислотный

компонент – дикатион дифенилолова ($\text{Ph}_2\text{Sn}^{+2}$), – и основные компоненты – жесткие хлорид-ионы (соотношение Жк:Жо 1:2). Один из продуктов, трифенилхлоролова, наряду с относительно мягким кислотным компонентом катионом трифенилолова (Ph_3Sn^+) имеет один жесткий основной компонент хлор (соотношение Мк:Жо 1:1). Другой продукт, тетрахлорид олова, имеет только жесткие компоненты (Жк:Жо 1:4). Оба способа дают качественно одинаковый результат.

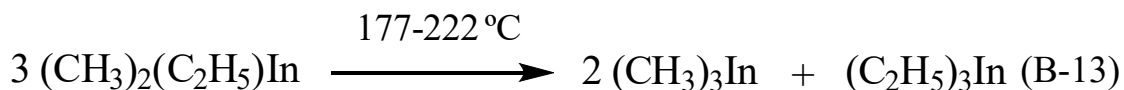


Аналогично, при диспропорционировании хлортриэтилсвинца [21,22] происходит указанное на схеме изменение соотношения мягкого и жесткого оснований (этила и хлора) при неизменном кислотном компоненте или, при «разборке» молекул на минимальное количество частей, изменение соотношения Мк:Жо с 1:1 в исходном веществе (беря Et_3Pb^+ в качестве мягкой кислоты) до отсутствия жестких компонентов в тетраэтилсвинце (Мк:Мо 1:1) и до соотношения Мк:Жо 1:2 (мягкая кислота – $\text{Et}_2\text{Pb}^{+2}$) в дихлордиэтилсвинце, с уменьшением и увеличением, соответственно, жесткости образующихся молекул.



Реакции (В-11, В-12) представляют *тип реакций диспропорционирования, обусловленных различной жесткостью основных компонентов при постоянном кислотном компоненте*, с неполным разделением оснований различной жесткости.

Примером полного разделения является, например, диспропорционирование диметилэтилиндия, при нагревании образующего триметилиндий и триэтилиндий [23]. По вышеприведенному правилу, этил – более жесткое основание, чем метил.



Аналогично, с полным разделением более мягкого аллила и более жесткого фенила, протекает диспропорционирование при 170 °С диаллилдифенилолова, с образованием тетрааллилолова и тетрафенилолова [24].

Близким типом диспропорционирования являются реакции, названные А.Н. Несмеяновым *реакциями «симметризации»* [25,26]. Наиболее характерны они для ртутьорганических соединений. Под действием так называемых симметризирующих агентов (амальгама натрия, гидразин и др.), или при нагревании, галогениды R_2HgX_2 обратимо превращаются в продукты симметричного строения, более мягкий и более жесткий, чем исходное соединение.

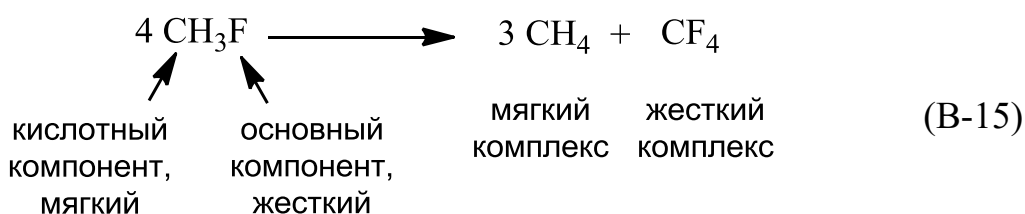


Эбуллиоскопические измерения, эксперименты с меченым магнием и результаты электролиза позволяют сделать вывод о существовании равновесия, подобного (В-14), в растворах реактивов Гриньяра [27].

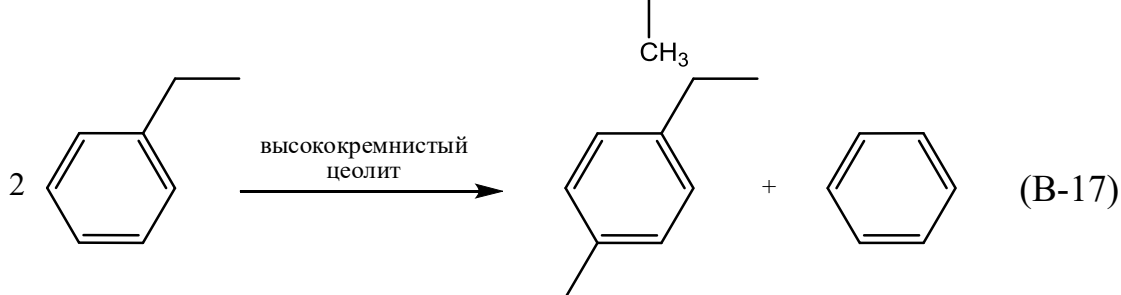
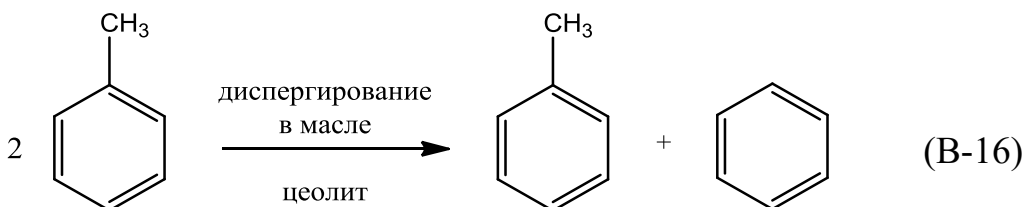
Наряду с реакциями симметризации элементоорганических соединений можно указать на другие формы симметризации.

Реакции симметризации монозамещенных соединений.

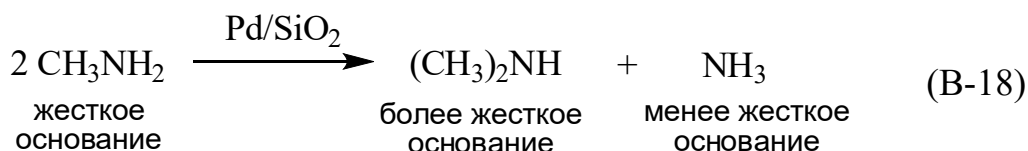
Фтористый метил состоит из одного мягкого кислотного компонента, метила, и одного жесткого основного, фтора ($\text{CH}_3\text{-F}$ *Мк:Жо* 1:1), и диспропорционирует с образованием мягкого продукта – метана (H-CH_3 *Жк:Мо* 1:1), и жесткого продукта – тетрафторметана ($\text{CF}_3\text{-F}$ *Жк:Жо* 1:1) [28].



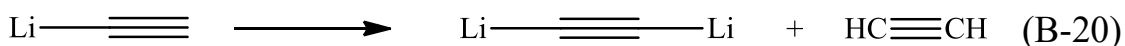
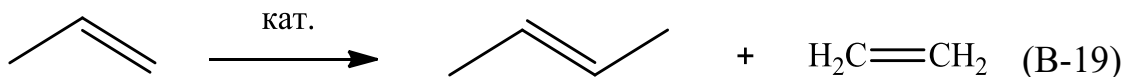
В реакциях диспропорционирования алкилбензолов алкильные радикалы с sp^3 -гибридными углеродными атомами являются более мягкими кислотными компонентами, чем атомы водорода метиновых групп. При диспропорционировании на цеолитах толуола увеличивается число мягких компонентов в *пара*-ксилоле (*Мк:Жк* 2:4) и уменьшается в бензоле (*Мк:Жк* 0:6) [29]. Аналогично реагирует этилбензол [30].



Метиламин, под действием катализатора Pd/SiO₂, диспропорционирует с образованием NH₃ и более основного диметиламина [31].



К этому же типу можно отнести диспропорционирование пропилена (реакция метатезиса) [32] и ацетиленида лития [33].



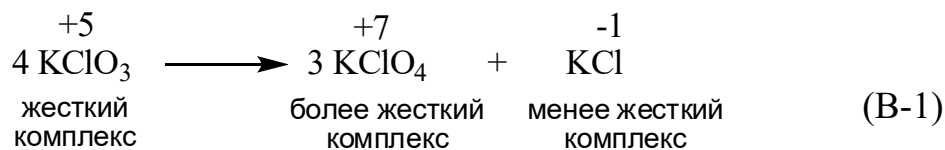
Существует целый ряд *реакций симметризации соединений с нечетным числом заместителей*, например (B-21, 22, 23) [34-36].



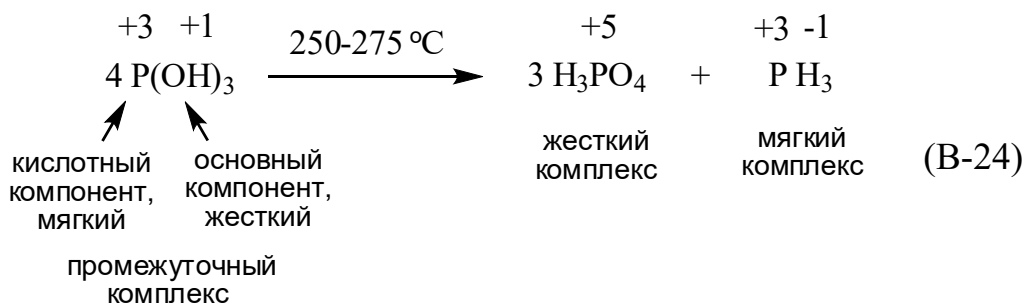
Большая часть реакций диспропорционирования сопровождается окислительно-восстановительными процессами. Чаще всего и окислителем и восстановителем является один и тот же химический элемент с одной степенью окисления. Более окисленная форма элемента дает более жесткую, менее окисленная – более мягкую молекулу.

Рассмотрим в качестве примера реакцию (B-1). Cl⁺⁵ хлората (*Жк:Жо* 1:3) диспропорционирует в Cl⁺⁷ перхлората (*Жк:Жо* 1:4) и Cl⁻¹ хлорида калия (*Жк:Жо* 1:1). Результатом реакции является накопление жестких оснований O⁻² в пер-

вом продукте и появление менее жесткого основания во втором [4].



Реакция диспропорционирования фосфористой кислоты отличается от реакции (B-1) в том отношении, что при выборе наиболее популярной шкалы электроотрицательности формальная степень окисления фосфора в исходном веществе и одном из продуктов – фосфине – одинакова.¹ Строго применяя определения из [1-5], мы не должны называть реакцию (B-24), в которой восстановителем является фосфор, а окислителем – водород, диспропорционированием! Но, определение термина ИЮПАК [8], и определение, предлагаемое нами, оказываются в этом шатком случае более устойчивыми, позволяя рассматривать реакцию (B-24) как диспропорционирование.

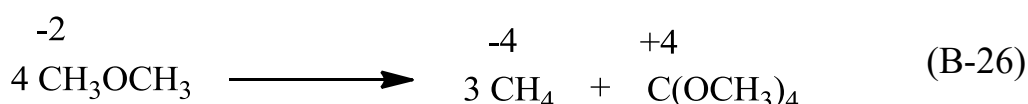
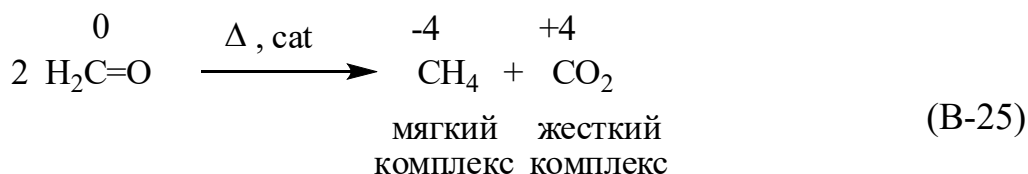


Молекула фосфористой кислоты состоит из одного мягкого кислотного компонента фосфора и трех жестких оснований гидроксильных (соотношение *Мк:Жо* 1 : 3). Один из продуктов – фосфин – состоит только из мягких компонентов

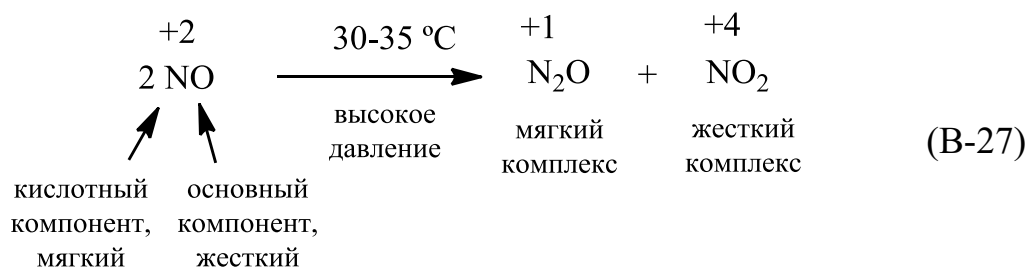
¹ По шкале Полинга ЭО водорода и фосфора 2,20 и 2,19, соответственно. По шкале Пирсона – 7,18 и 5,62 эВ. В некоторых шкалах (например, шкала Малликена) более электроотрицателен фосфор. Однако, согласно расчету *ab initio*, в базисе 6-31G**, в фосфине положительный заряд сосредоточен на атоме фосфора и составляет +0,16 (по Малликену), свидетельствуя о меньшей ЭО фосфора. Отметим также, что в фосфористой кислоте соответствующий заряд составляет +1,19, т.е. отличается от фосфинового более чем на заряд одного электрона и говорит о более окисленном состоянии атома фосфора.

(соотношение $Mк:Мо$ 1 : 3), другой – ортофосфорная кислота – состоит из одного мягкого фосфорного кислотного компонента и четырех жестких оснований гидроксидов и кислорода (соотношение $Mк:Жо$ 1 : 4). При этом фосфористая кислота восстанавливается до фосфина и окисляется до ортофосфорной кислоты [37].

Реакции (В-1, В-24) можно отнести к типу *окисления-восстановления при изменяющемся основном компоненте* [12в, 38].

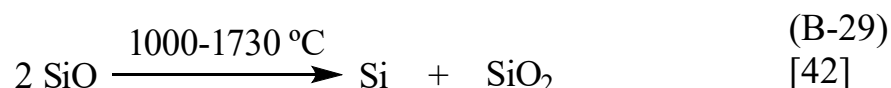
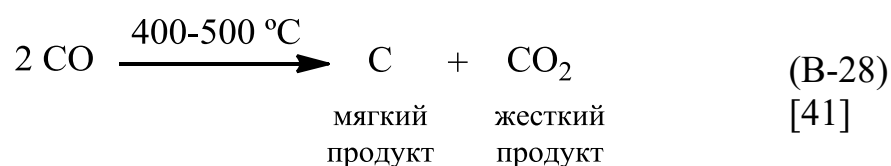


К типу *самоокисления-самовосстановления кислотного компонента при постоянном основном компоненте* относятся реакции (В-25, В-26), а также *диспропорционирование оксидов с низкой степенью окисления*, в которых с жестким кислородом связан сравнительно мягкий кислотный компонент. Оксид азота(II) ($Mк:Жо$ 1:1) термодинамически стабилен при 25 °С и 1 атм, но при высоком давлении и температуре 30-35 °С легко диспропорционирует в гемиоксид N_2O ($Mк:Жо$ 2:1) и диоксид NO_2 , состоящий из жестких кислотного и основных компонентов ($Жк:Жо$ 1:2) [39].



В условиях катализа ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) диспропорционирование протекает уже при температуре -145°C [40].

Диспропорционирование характерно для монооксидов элементов главной подгруппы IV группы таблицы Менделеева (группа 14 по номенклатуре ИЮПАК). Температура диспропорционирования возрастает с увеличением порядкового номера элемента.



Монооксид олова диспропорционирует при высоком давлении [43].

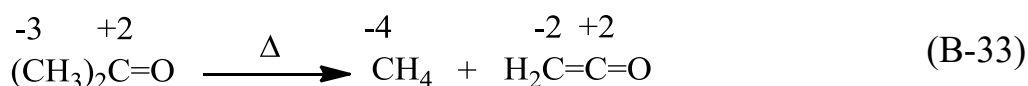
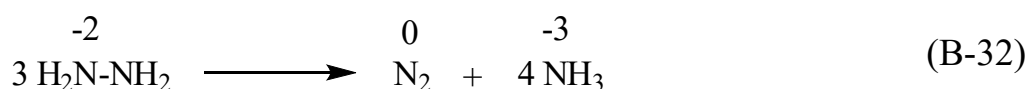


Показано, что на поверхности меди диоксид серы уже при комнатной температуре ($\text{Mк:Жо } 1:2$) превращается в элементарную серу ($\text{Mк:Жо } 1:0$) и серный ангидрид ($\text{Mк:Жо } 1:3$) [44].

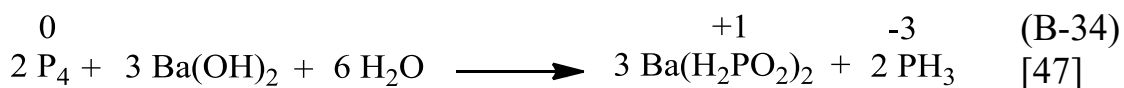


Среди реакций диспропорционирования, связанных с окислительно-восстановительными процессами, можно выделить еще несколько типов.

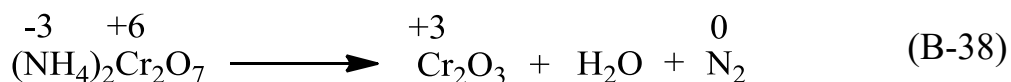
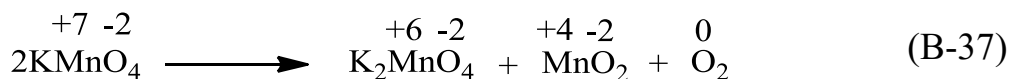
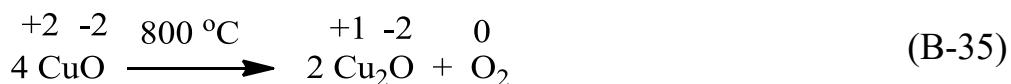
Реакции диспропорционирования, связанные с процессами самоокисления-самовосстановления основных компонентов при неизменном кислотном компоненте [45,46].



Диспропорционирование простых веществ (галогены, фосфор), в которых химические связи между атомами, видимо, легко поляризуются и ведут себя как полярные в водной и щелочной средах. К этому типу относятся реакции (В-3) и (В-34).



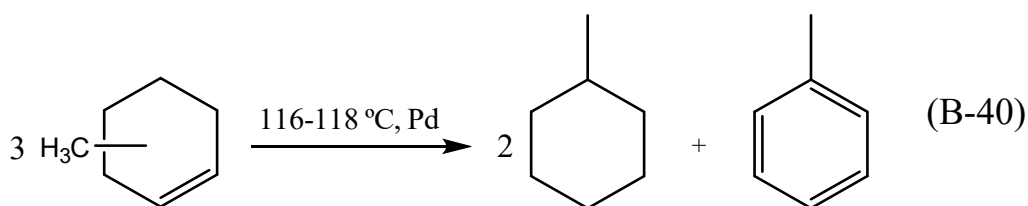
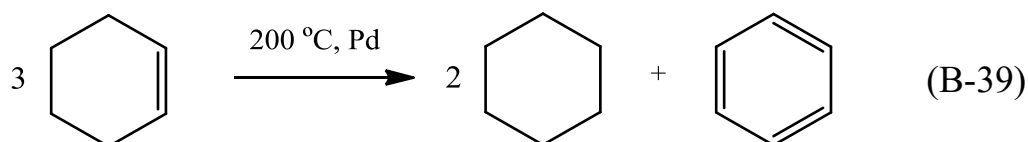
Реакции *диспропорционирования, связанные с окислительно-восстановительными процессами между кислотными и основными компонентами внутри одной молекулы*, характерны для многих оксидов [48, 49] и солей кислородных кислот [50], в которых элементы находятся в высшей степени окисления. Образующиеся оксиды и соли с пониженными степенями окисления являются сравнительно более мягкими комплексами, чем исходные соединения.



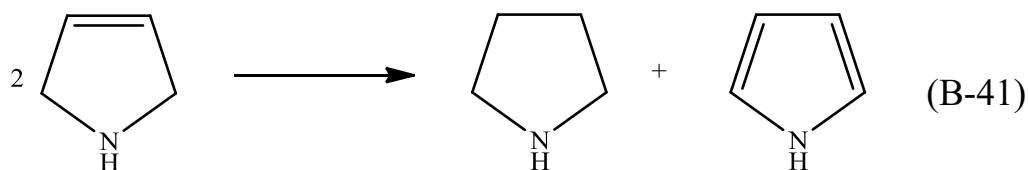
Отметим, что реакции (В-35...В-38), в которых окислителем являются атомы металлов, а восстановителем – атомы кислорода или азота, формально не соответствуют определению диспропорционирования из [1-5].

Реакции диспропорционирования широко представлены в органической химии. Ярким примером является *каталитическое гидрирование-дегидрирование* циклогексена (“необратимый катализ” Н.Д. Зелинского). Восстановителем выступа-

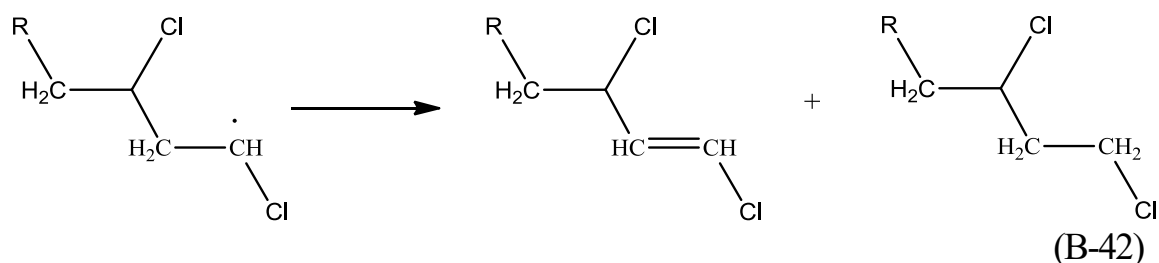
ет более мягкий sp^3 -углерод метиленовых групп, окислителем – сравнительно более жесткий sp^2 -углерод метиновых. Продуктами являются более мягкая молекула – циклогексан и более жесткая – арен [51].¹



Реакция протекает также в случае пятичленных циклов и гетероциклов [52].



Важным случаем *диспропорционирования* является превращение в предельное и непредельное соединение радикалов. Выше оно было представлено реакцией (B-5). Другой пример – одна из ключевых стадий радикальной полимеризации – обрыв цепи (полихлорвинила):

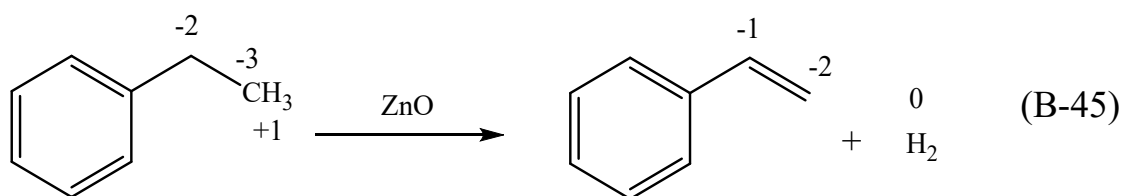
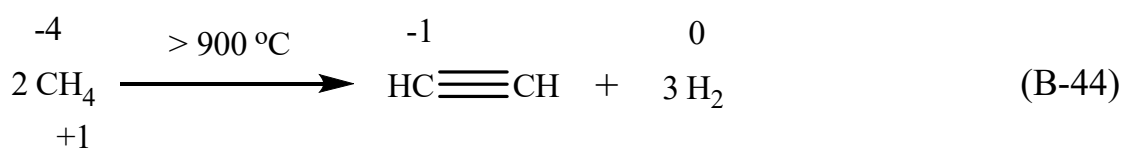
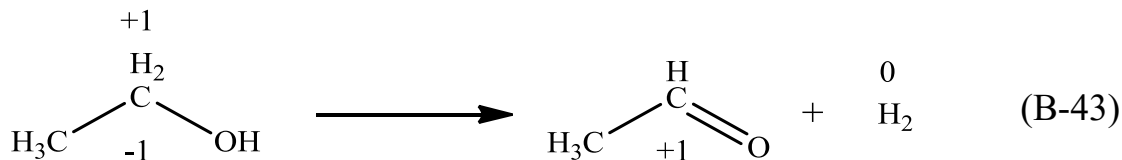


Как типы *диспропорционирования* мы рассматриваем многие *реакции отщепления*, сопровождаемые как изменени-

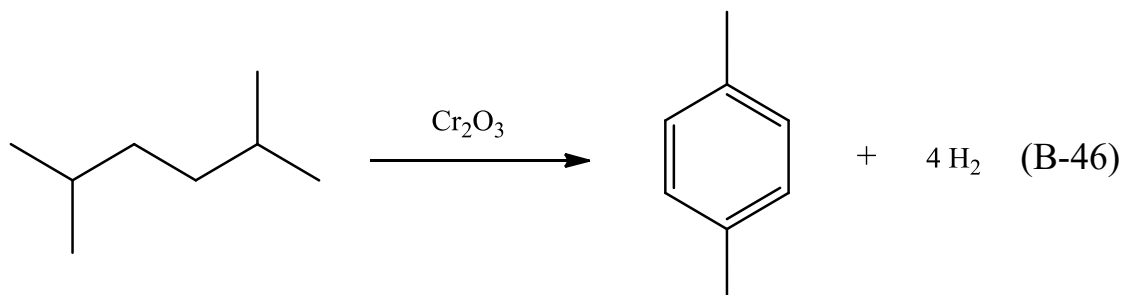
¹ Как и выше, речь идет об электронных свойствах соединений, а не о конформационной подвижности.

ем степени окисления, так и изменением жесткости продуктов по сравнению с исходным веществом.

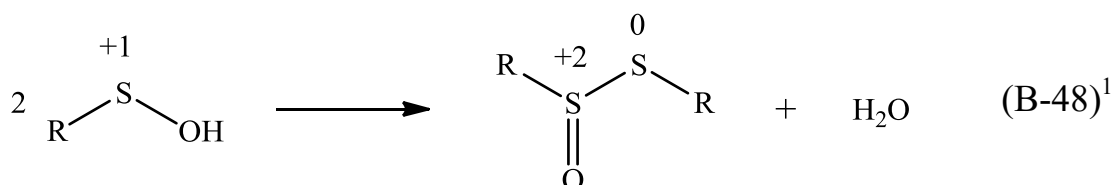
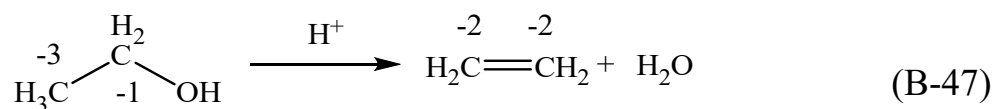
Дегидрирование [12а, 51, 53].



Дегидроциклизация (ароматизация) [53].

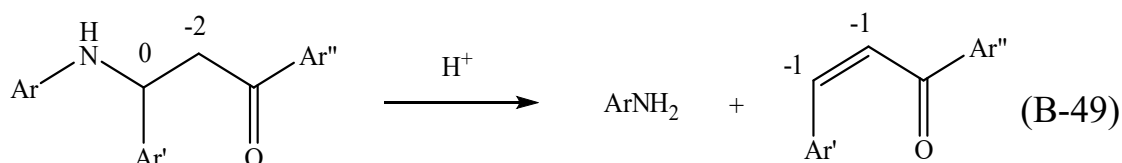


Дегидратация [12а, 54].

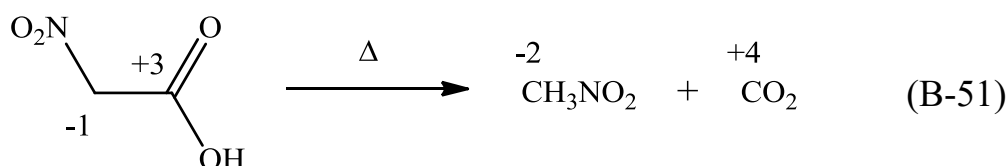
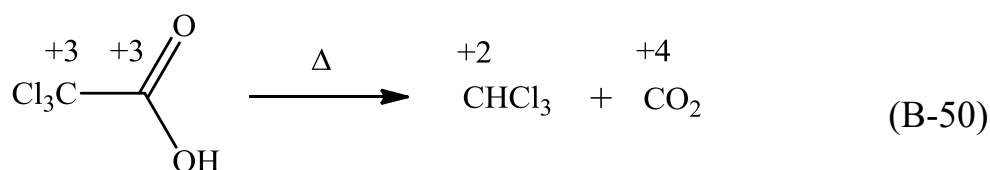


Дезаминирование (гидраминное ращепление) [55].

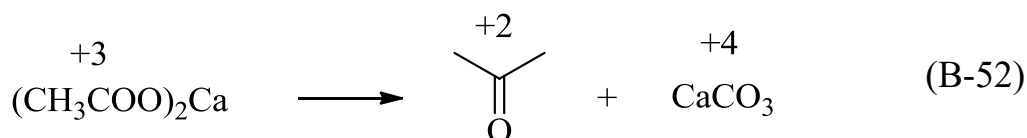
¹ Здесь при подсчете степеней окисления считаем ЭО углерода (в радикале R) и серы двух- и четырехвалентной равными.



Декарбоксилирование. Карбоновые кислоты образованы жестким кислотным компонентом (COOH) и мягким основным углеводородным компонентом. Реакции способствует электроноакцепторный заместитель в α-положении [56].



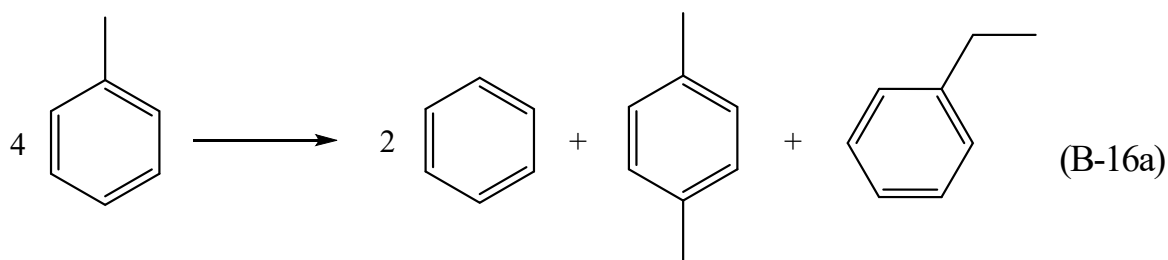
Если не декарбоксилируется карбоновая кислота, то декарбоксилируется ее кальциевая (или бариевая) соль [56].



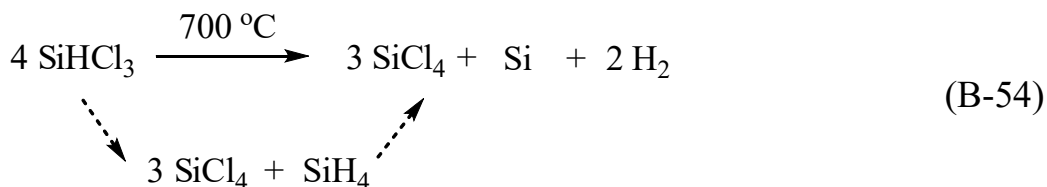
Здесь уместно сказать о том, какие реакции *не* являются диспропорционированием. Один из примеров – разложение при высокой температуре карбоната кальция, устойчивой молекулы, состоящей из жестких кислотного (Ca^{2+}) и основного (CO_3^{2-}) компонентов, при котором образуются два также жестких продукта (не меняются и степени окисления атомов). Отсутствие дифференцировки по жесткости – принципиальное отличие реакции (B-53) и подобных от реакций (B-43...B-52) и других, составляющих предмет нашего исследования.



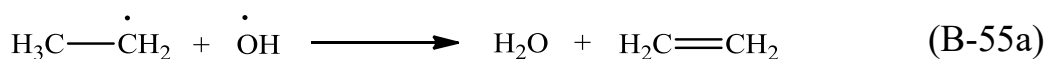
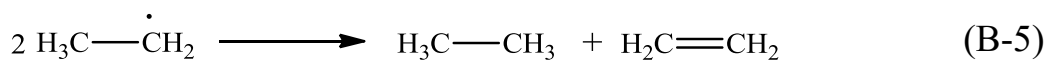
Итак, правилом *диспропорционирования* является образование мягкого и жесткого продуктов. Однако, известны случаи образования большего числа продуктов. Так, при диспропорционировании толуола авторы [29] получили бензол, *n*-ксилол и этилбензол, что связано с параллельным метилированием толуола по бензольному кольцу и по метильной группе.

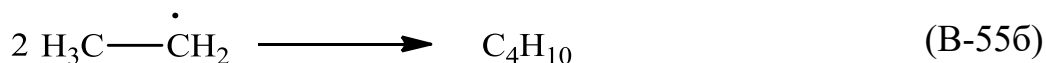


При нагревании трихлорсилана три продукта являются результатом последовательно протекающих *диспропорционирования* исходного соединения и разложения возникающего силана [48,49].

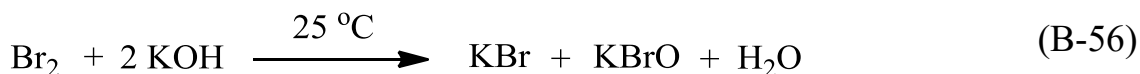


В некоторых случаях побочные процессы связаны с превращениями лигандов. Так, при *диспропорционировании* гидроксида триэтилсвинца при 150 °С наряду с ожидаемыми тетраэтилсвинцом и гидроксидом диэтилсвинца образуются этан, этилен, бутан, вода, появление которых связано с реакциями интермедиата – радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$ [57], одна из которых, (B-5), сама является диспропорционированием.

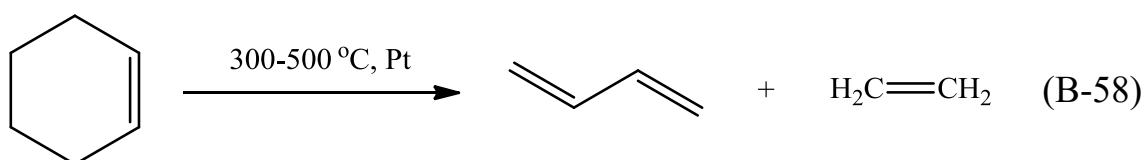




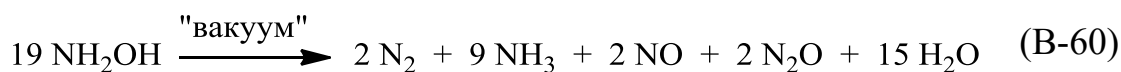
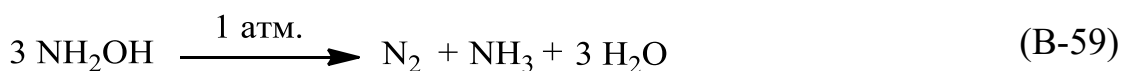
Направление *диспропорционирования* зависит от условий реакции. Например, на взаимодействие брома со щелочью влияет температура [50].



Как существенно меняют направление *диспропорционирования* циклогексена температура и катализатор [51,56], видно из сравнения реакций (B-39) и (B-58).



Направление *диспропорционирования* гидроксилamina зависит от давления. При атмосферном давлении образуются азот, аммиак и вода, в вакууме – азот, аммиак, геми- и монооксиды азота [58].



Многие реакции диспропорционирования имеют промышленное и лабораторное применение.

5 октября 2005 года стали известны имена нобелевских лауреатов по химии – француза Ива Шовена и американцев Роберта Граббса и Ричарда Шрока. Премию они получили за открытие и разработку реакции метатезиса. Сегодня метатезис – одна из важнейших глав современной органической химии.

Компания «Филипс Петролеум» запустила промышленное превращение пропилена в этилен и бутен в присутствии катализатора (оксида или карбонила молибдена, нанесенного на оксид алюминия), ставшее известным как триолефиновый процесс [54].

На реакции метатезиса основан синтез самых разнообразных соединений – феромонов насекомых, гербицидов нового поколения, компонентов парфюмерных композиций, лекарственных препаратов, экологичных полимеров и топлив [19].

Для получения чистого монокристаллического кремния используется термическое разложение моносилана, который, в свою очередь, получают *диспропорционированием* трихлорсилана [24]. Побочный тетрахлорсилан может быть использован для получения поликристаллического кремния.

В лаборатории реакциями *диспропорционирования* синтезируют кетен из ацетона, ацетон из ацетата кальция, циклопентанон из адипиновой кислоты, фуран из пироглифовой кислоты, стирол из коричной кислоты, тетраметилортокарбонат из диметилового эфира и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Словарь химических терминов. Пособие для учащихся. - М.: Просвещение. 1971. С. 56.
2. Толковый словарь по химии и химической технологии. Основные термины. Под ред. Ю.А.Лебедева. - М.: Рус.яз. 1987. С. 133.
3. Кузнецов Д. И. Диспропорционирование. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1961. Т. 1. С. 1154.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.1. – М.: Химия. 1973 г. С. 253, 289
5. Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия. 1983. С.181.
6. Оганесян Э.Т. Химия. Краткий словарь. – Ростов н/Д.: Феникс. 2002. С.101.
7. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. т.2. С.83.
8. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). <https://doi.org/10.1351/goldbook.D01799>.
9. Г.Реми. Курс неорганической химии. т.1. – М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 820-821.
10. Б. Л. Дяткин. Диспропорционирования реакция. Большая Советская Энциклопедия, 3-е изд. Т.8. М.: Сов. энциклопедия. 1972.
11. Клопман Г. Общая теория возмущений. – в кн. Реакционная способность и пути реакции. – М.: Мир, 1977. С. 74-79.
12. а) Pearson R.G. Chemical hardness. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: WILEY-VCH, 1997. – Р. 24; б) Pearson R.G.// J.Am. Chem. Soc., 1963. – v.85. – Р. 3533; в) Пирсон Р.Дж., Зонгстад И.// Успехи химии, 1969. – Т. 38. – вып.7. С. 1223-1243; г) Пирсон Р.Дж.// Успехи химии, 1971. – Т. 40. – вып.7. С. 1259-1282
13. Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2006. С. 96-148.
14. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. Ч.1. М.: Бином, 2004. С. 225.
15. Пак В.Д., Яганова Н.Н., Быков Я.В., Баранов А.В. Региоселективные и региоспецифичные реакции в органической химии. Пермь: ФГБОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2013. С. 24-57.
16. С.К. Jorgensen. Inorg. Chem., **3**, Р. 1201 (1964). [12а, Р. 27]
17. V. Jonas, G. Frencking and M. T. Reetz. J. Am. Chem. Soc, **116**, Р. 8741 (1994). [12а, Р. 27]
18. Теддер Дж., Нехватал Э. Орбитальная теория в контурных диаграммах.- М.: Мир, 1988. –121 с.
19. Панкратов А.Н. Диспропорционирование органических соединений. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2010. С. 3-7, 15-16.
20. Aronheim В. //Ann., 1878. –V. 194. –Р. 171. [Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968. С.378].
21. Calingaert G. // Chem. Rev., 1925. –V. 2. –Р. 43. [Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968. С.597].
22. Austin P.R.// J. Am. Chem. Soc., 1931. – V.53. – Р. 1548.
23. Яблоков В.А., Митрофанова С.В., Дозоров А.В.// ЖОХ, 1997. – Т. 67. – № 11. – С. 1780-1782.

24. Котон М.М., Киселева Т.М. // ЖОХ, 1957. – Т. 27. – С. 2553 [Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968. –С. 379].
25. Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965. С. 238.
26. Химическая энциклопедия. М.: научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1995. – Т. 4. С. 347.
27. А.Е. Агрономов. Избранные главы органической химии. М. Химия. 1990. – С. 261
28. Hine I. // J. Am. Chem. Soc., 1963. – V.85. – P. 3239. [Общая органическая химия, 1981. т.1. С. 658.]
29. Волошина Ю.Г., Иваненко В.В., Патриляк К.И., Манза И.А., Ионин В.А.// Теоретическая и экспериментальная химия, 2009. –Т. 45. -№ 2. – С. 108-111.
30. Копылов С.Э., Скорникова С.А., Шмидт Ф.К. //Катализ в биотехнологии и химической технологии: Материалы всероссийской научной конференции 17.05.1999. Тверь, 1999. – С. 49-53.
31. Migon R.A., Meitzner G., Mykytka W.I., Sinfelt J.H.// Catal. Lett., 1995 – V.31(1). – P. 27-35.
32. Темкин О.Н.// Соросовский образовательный журнал, 1996. -№10(11). – С. 42-50.
33. Mortier J., Vaultier M., Carreaux F.-E., Douin J.-M.// J. Org. Chem., 1998. – V.63. -№ 10. – P. 3515-3516.
34. Росоловский В.Я. Хлор// Химическая энциклопедия. М.: научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1998. –Т. 5. – С.280, 559.
35. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М: Мир, 1969. –Т. 3. – С. 322.
36. Реми Г. курс неорганической химии. М: Мир, 1966. –Т. 2. –С. 171, 235, 348.
37. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. М.: изд-во иностр. лит-ры, 1962. – С. 298.
38. Gerding P.//Acta Chem. Scand., 1966. –V. 20. –P. 2771. [12a – P. 15.]
39. Melia T.P.// J. Inorg. Nucl. Chem., 1965. –№ 27. –P. 95. [Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М: Мир, 1969. –Т. 2. –С. 178.]
40. Fu Y., Xiao L., Bian G.//Fenzi cuihua NJ. Mol. Catal. (China), 1998. –V. 12. - №2. –P. 101-106.
41. Алексеев А.М., Астахов Н.Н., Пешнев Б.В., Романова Т.В., Французов В.К.//Химия тверд. топлива, 1996. – Т. 5. – С. 35-40.
42. Hladyi S.S., Starchevsky M.K., Pazdersky Y.A., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.// Mendeleev Comm., 2002. -№ 2. –P. 45-46.
43. Choe Y.S., Chung J.H., Kim D.S., Kim G.H., Baik H.K.// Mater. Res. Bull., 1999. –V. 34. -№ 9. –P.1473-1479.
44. Nakahashi T., Terada S., Yokoyama T., Hamamatsu H., Kitajima Y., Sakano M., Matsui F., Ohta T.// Surface Sci., 1997. –V. 373. -№ 1. –P. 1-10. [97.22B2492]
45. Mitchcock R.P., Hugles D.H.// J.Am. Chem. Soc. Dalton Trans., 1997. – P. 4747-4752. [98.18.B248]
46. Organic Syntheses, Coll.. 1941. –V. 1. –p.330. DOI:10.15227/orgsyn.004.0039.
47. Волошина Ю.Г., Иваненко В.В., Патриляк К.И., Манза И.А., Ионин В.А.// Теоретическая и экспериментальная химия, 2009. –Т. 45. -№ 2. –С. 108-111.

48. Пат. 6887448 США, МПК 7C07B33/02 Splor Word A.E., Block H.D. et al. 10/450125, заявл. 20.11.2001, опубл. 03.05.2005.
49. Ариаднов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. – С.131.
50. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. – С. 124, 160, 194, 388.
51. Общая органическая химия/ под общ. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1981. – С. 71.
52. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. 528 с.
53. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия М.: Высшая школа, 1981. – С.303, 313.
54. Левицкий М.М.// химия и жизнь – XXI век, 2006. –№ 1. – С. 9
55. Козлов Н.С. Пак В.Д.//ЖОХ, 1962. –Т. 32. –вып. 10. – С. 3386-3390.
56. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. – С. 815-829.
57. Александров Ю.А., Брилкина Т.Г., Шушунов В.А.// Труды по химии и химической технологии. Горький, 1959. – С. 623. [Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968. –С.597]
58. Разуваев Г.А., Вязанкин Н.С., Дергунов Ю.И.// ЖОХ, 1960. – Т. 30. – С. 1310.

ГЛАВА 1.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Из термодинамики известно, что при постоянных давлении и температуре самопроизвольные химические процессы совершаются в направлении понижения энергии Гиббса (G) [1].

Изменение энергии Гиббса ΔG в ходе обратимой равновесной окислительно-восстановительной реакции может быть выражено через ЭДС реакции [1, 2]:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ, \quad \{1\}$$

где ΔG° – изменение энергии Гиббса при стандартных условиях, Дж/моль, n – число электронов, участвующих в реакции, $F=96500$ Кл/моль (число Фарадея), ΔE° – ЭДС реакции при стандартных условиях, В.

В соответствии с {1} верны следующие утверждения:

1) если $\Delta E^\circ > 0$ ($\Delta G^\circ < 0$), то реакция *может* самопроизвольно идти в прямом направлении;

2) если $\Delta E^\circ < 0$ ($\Delta G^\circ > 0$), то реакция *может* протекать в обратном направлении¹;

3) условие $\Delta E^\circ = 0$ ($\Delta G^\circ = 0$) соответствует отсутствию реакции (состоянию равновесия)².

ΔE° реакции складывается из стандартных электродных потенциалов соответствующих полуреакций восстановления и окисления, являющихся табличными величинами [3, 4].

Компактными наглядными способами представления окислительно-восстановительных свойств соединений в вод-

¹ Термодинамическая возможность реакции ничего не говорит о ее скорости, которая может быть и высокой, и близкой к нулю. Но термодинамическая невозможность реакции кладет запрет на ее самопроизвольное протекание.

² Неизменность концентраций реагентов из-за равенства скоростей прямой и обратной реакций.

ных растворах являются основанные на ΔE° диаграммы Латимера, Фроста и Пурбе.

1.1. Диаграммы Латимера (потенциальные диаграммы)¹

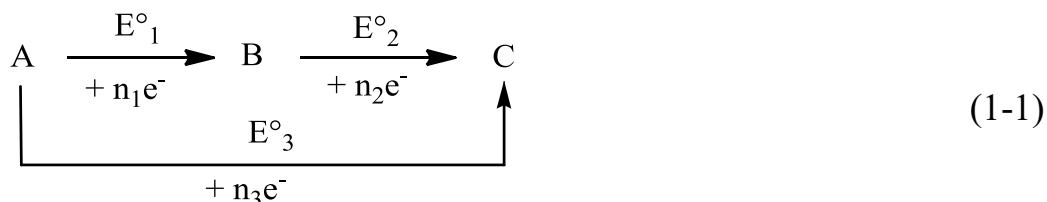
Для составления диаграммы Латимера надо [1, 2, 5]:

1. Записать слева направо соединения элемента в порядке понижения степени окисления и соединить их стрелками.

2. Записать над стрелками значения стандартного электродного потенциала $E_{\text{Ox/Red}}$ каждой окислительно-восстановительной (редокс-) пары.

Кроме списка форм элемента в разных степенях окисления полученная диаграмма содержит сведения о всех возможных окислительно-восстановительных превращениях данного элемента в водной среде (для которой обычно имеются табличные значения), включая диспропорционирование элемента в определенной степени окисления.

Если элемент последовательно восстанавливается из А в В и С, диаграмма Латимера (или ее часть) будет записана как:



Уравнение {1} можно записать в виде {2}. Величина $n \cdot E^\circ$ называется вольт-эквивалентом свободной энергии (ВЭ). ВЭ имеет размерность В=Дж/Кл и физический смысл изменения свободной энергии при перенесении n (молей) электронов в редокс-паре. Как и свободная энергия, ВЭ – величина аддитивная.

$$n \cdot E^\circ = - \Delta G^\circ / F \quad \{2\}$$

$$n_3 \cdot E^\circ_3 = n_1 \cdot E^\circ_1 + n_2 \cdot E^\circ_2 \quad \{3\}$$

¹ Предложены американским химиком Уэнделлом Латимером.

Используя аддитивность, потенциал E°_3 редокс-пары А/С можно связать с E°_1 и E°_2 уравнением {3}.



Для диспропорционирования (1-2) формы В соотношение, аналогичное {3}¹, после преобразования будет выглядеть как

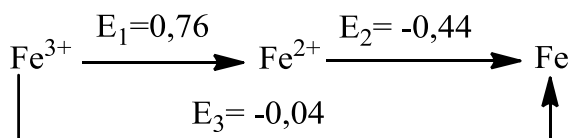
$$E^\circ_\partial = E^\circ_2 - E^\circ_1 \quad \{4\}$$

Диспропорционирование термодинамически *будет возможным* при $E^\circ_\partial > 0$, т.е. при $E^\circ_2 > E^\circ_1$. Таким образом, для диаграммы Латимера верно простое правило: если потенциал справа от соединения (формы элемента) выше потенциала слева (потенциал восстановления выше потенциала окисления), это соединение диспропорционирует. При $E^\circ_\partial < 0$ термодинамически *возможно* конпропорционирование А и С. Оба правила – частные случаи общей закономерности окислительно-восстановительных реакций: в сторону восстановления протекает полуреакция, у которой значение E° больше. Особенность дис(кон)пропорционирования – наличие в сравниваемых редокс-парах (В/С и А/В) общего элемента В.

Термодинамический смысл этих правил заключается в том, что при $E^\circ_2 > E^\circ_1$ энергия, расходуемая на окисление $\text{В} \rightarrow \text{А}$, “покрывается” с некоторым избытком энергией восстановления $\text{В} \rightarrow \text{С}$, а при $E^\circ_2 < E^\circ_1$ энергия, идущая на окисление $\text{С} \rightarrow \text{В}$, несколько ниже энергии восстановления $\text{А} \rightarrow \text{В}$.

Рассмотрим несколько примеров.

1) Диаграмма Латимера для железа.



¹ Сумма ВЭ реакций $\text{В} \rightarrow \text{А}$ и $\text{В} \rightarrow \text{С}$.

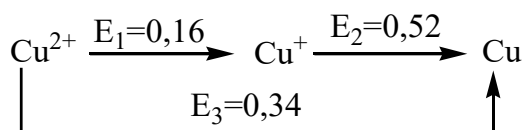
$E_2 < E_1$. Ион Fe^{+2} устойчив к диспропорционированию в водных растворах (пара Fe^{3+}/Fe может конпропорционировать).

По уравнению {3}

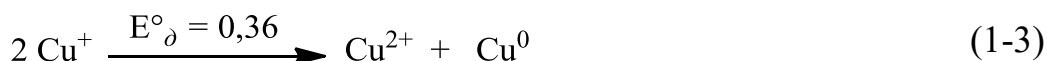
$$E_3 = (n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2) / n_3 = (1 \cdot 0,76 + 2 \cdot (-0,44)) / 3 = -0,04 \text{ (В)}.$$

Железо неустойчиво к окислению в водной среде и может окисляться не только до Fe^{2+} , но и до Fe^{3+} .

2) Диаграмма Латимера для меди.

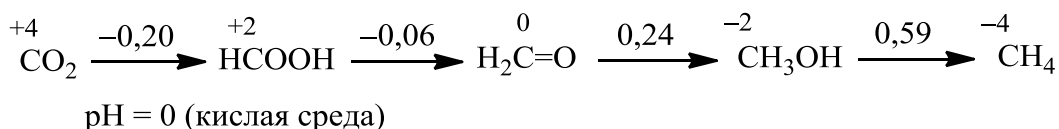


$E_2 > E_1$. Ионы Cu^+ в водных растворах диспропорционируют:



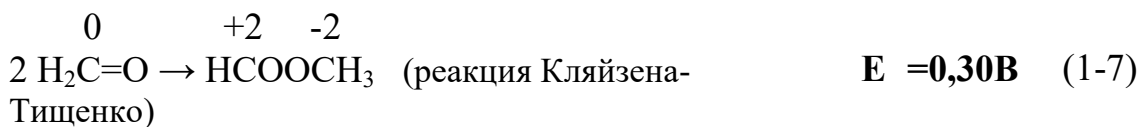
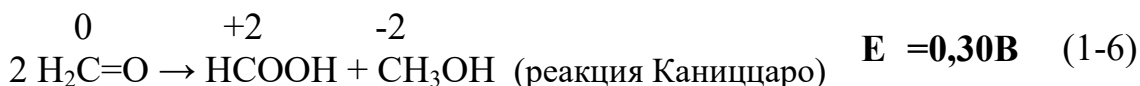
$E_3 = (1 \cdot 0,16 + 1 \cdot 0,52) / 2 = 0,34 \text{ В}$. Медь устойчива к окислению в водной среде.

3) Диаграмма Латимера для соединений углерода.



Из диаграммы следует, что три промежуточных соединения – муравьиная кислота, формальдегид и метанол – должны диспропорционировать, образуя в конце концов CO_2 и CH_4 , и что CO_2 в стандартном кислом растворе практически не должен проявлять окислительных свойств, тогда как муравьиная кислота достаточно сильный восстановитель, чтобы восстанавливать ионы гидроксония до свободного водорода ($E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$). Таким образом, в контакте с водой термодинамически устойчивы только CO_2 (ионы HCO_3^- и CO_3^{2-}) и метан, которые и образуются в природе как конечные продукты превращений живого вещества [6].

Термодинамически возможны следующие реакции диспропорционирования¹:



4) Диаграммы Латимера для соединений хлора.

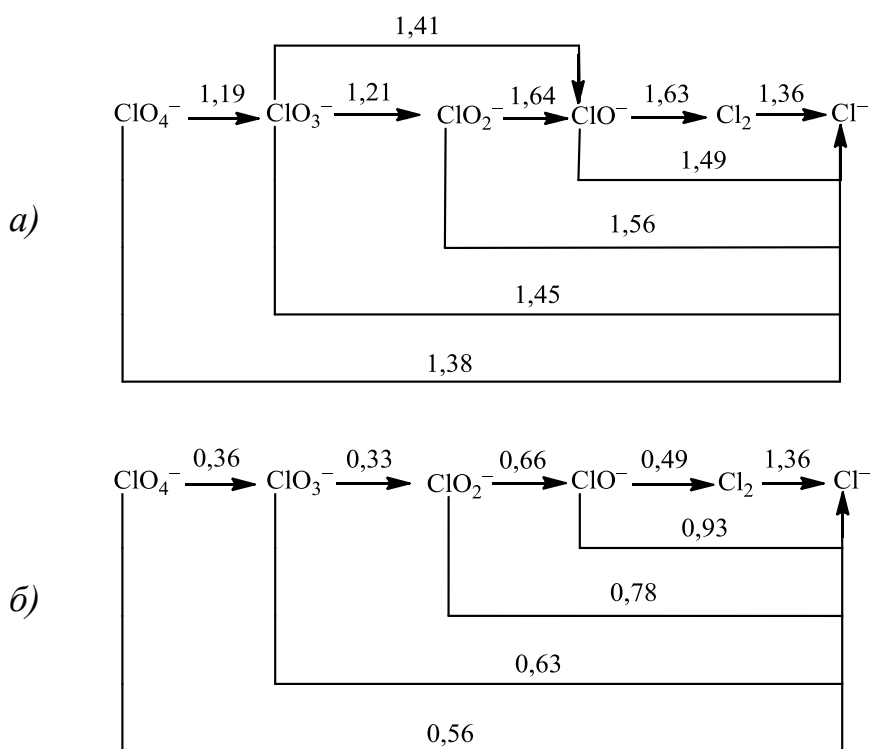


Рис. 1. Диаграммы Латимера для соединений хлора в а) кислой (pH=0) и б) щелочной (pH=14) средах, с указанием потенциалов всех полуреакций $\text{Cl}^{n+}\text{O}_x + n\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^{-1}$.

По диаграмме с рис. 1а, и, используя уравнение {3}, можно определить, что в кислой среде термодинамически

¹ См. В-25, В-52, В-9.

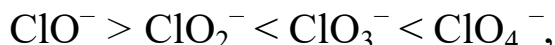
возможны ($E^\circ > 0$) следующие реакции диспропорционирования:



В щелочной среде потенциалы полуреакций, включающие ионы водорода, становятся менее положительными, тогда как $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ не изменяется. Вследствие этого в щелочном растворе диспропорционирует и сам хлор:

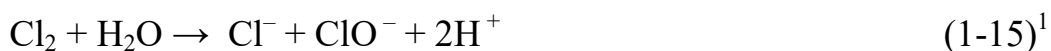


Практически наблюдаемая легкость диспропорционирования зависит не только от величин E° , но и от скорости процессов. Кинетическая устойчивость к диспропорционированию повышается в ряду:



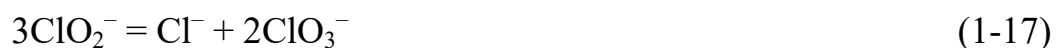
с увеличением симметрии анионов и координационного числа [2].

Указанная закономерность в изменении реакционной способности приводит к тому, что реакция хлора с водой или со щелочью с образованием аниона ClO^- протекает быстро,



но дальнейшее диспропорционирование ClO^- при комнатной температуре не идет. Повышение температуры увеличивает скорость реакций, и в горячих растворах гипохлоритный анион быстро переходит в хлоритный, который, в свою очередь, переходит в хлоратный:

¹ См. (В-3).



Перхлоратный анион при этих температурах не образуется. Его можно получить, нагревая хлораты без катализаторов выше температуры плавления, например:



На скорость реакций влияет также образование новой фазы. Известно, что это процесс относительно медленный. Поэтому реакции окисления воды и гидроксид-иона, сопровождающиеся образованием и выделением из раствора газообразного кислорода, протекают медленнее, чем гомогенные реакции диспропорционирования [2].

Таким образом, в результате диспропорционирования образуются термодинамически более устойчивые соединения. На способность к диспропорционированию влияет реакция среды. Симметричность молекулы или иона повышает кинетическую устойчивость к диспропорционированию.

1.2. Диаграммы Фроста (диаграммы окислительных состояний, диаграммы ВЭ-С.О.)²

Диаграммы Фроста – графический способ представления электродных потенциалов окислительно-восстановительных пар с участием определенного элемента. Можно сказать, что это диаграммы Латимера, «визуализированные» путем нанесения на график зависимости ВЭ всех возможных полуреакций $\text{Э}^{n+} + n\text{e} = \text{Э}^0$ от степени окисления (С.О.) n [1, 5, 7].

Рассмотрим построение диаграммы Фроста на примере соединений марганца в кислой среде.

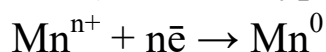
¹ См. (В-1).

² Названы по имени предложившего их в 1951 г. американского химика Артура Фроста.

Используя справочные значения $E^\circ(\text{Mn}^{n_i+1}/\text{Mn}^{n_i})$ всех полуреакций



(колонка 3 табл. 1, содержащая все данные для диаграммы Латимера) и уравнение {3}, вычислим потенциалы E°_i ($\text{Mn}^{n_i}/\text{Mn}^0$) всех полуреакций восстановления до Mn^0



и соответствующие вольт-эквиваленты $n_i E^\circ_i$. График ВЭ-С.О. и будет диаграммой Фроста. Диаграмма для щелочной среды получена аналогично (рис. 2).¹ Отметим, что, в отличие от диаграммы Латимера, степени окисления возрастают слева направо.

Таблица 1. Данные для диаграммы Фроста для Mn в кислой среде

i	С.О./число электронов (n_i)	$E^\circ(\text{Mn}^{n_i+1}/\text{Mn}^{n_i})$	E°_i ($\text{Mn}^{n_i}/\text{Mn}^0$)	Схема полуреакции	ВЭ ($n_i E^\circ_i$)
1	0	0	0	$\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Mn}^0$	0
2	2	-1.18	-1.18	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^0$	-2.36
3	3	1.51	-0.28	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^0$	-0.85
4	4	0.95	0.025	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^0$	0.1
5	6	2.26	0.77	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^0$	4.62
6	7	0.56	0.74	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^0$	5.18

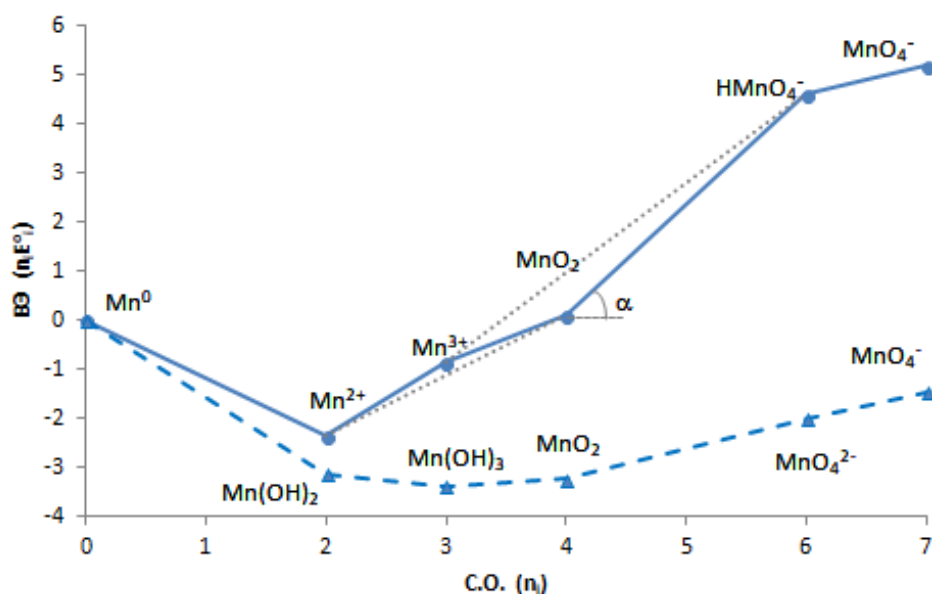


Рис 2. Диаграммы Фроста для марганца в кислой (pH=0) и щелочной (pH=14) средах (сплошная и штриховая линии, соотв.).

¹ Опущены формы Mn(V).

Свойства диаграммы Фроста

1. Тангенс угла наклона прямой, соединяющей любые две точки на диаграмме ВЭ-С.О., равен потенциалу образованной ими редокс-пары. Например (рис. 2),

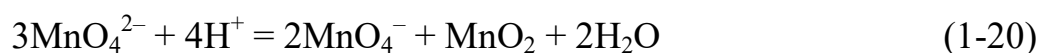
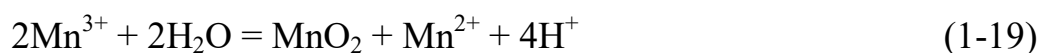
$$E_{\text{HMnO}_4^-/\text{MnO}_2} = \frac{(nE)_{\text{HMnO}_4^-} - (nE)_{\text{MnO}_2}}{6 - 4} = \text{tg} = \frac{4,62 - 0,10}{2} = 2,26 \text{ В} \quad \{5\}$$

2. По наклону прямой, соединяющей две точки на диаграмме, можно судить об окислительно-восстановительных свойствах соответствующей редокс-пары: чем больше наклон возрастающей прямой, тем сильнее окислительные свойства этой пары. И наоборот, если прямая, соединяющая две точки, убывающая, то соответствующая редокс-пара проявляет восстановительные свойства, тем более сильные, чем круче наклон. Например, из диаграммы Фроста для марганца в кислой среде видно, что MnO_4^- – менее сильный окислитель, чем MnO_4^{2-} (HMnO_4^-), а самый сильный восстановитель – металлический Mn, поскольку отрезок Mn^0 - Mn^{2+} лежит на убывающей прямой.

3. О термодинамической устойчивости элемента в определенной степени окисления можно судить по положению на диаграмме соответствующей точки относительно отрезка, соединяющего точки, с ней соседние:

1) если эта точка лежит выше отрезка, то, в соответствии со свойствами 1 и 2, потенциал менее окисленной пары выше потенциала более окисленной пары¹, и элемент в данной степени окисления склонен к диспропорционированию. По рис. 2 видно, что для марганца при pH=0 это Mn^{3+} (отмечен отрезок) и MnO_4^{2-} (HMnO_4^-). Их реакции диспропорционирования:

¹ На диаграмме Латимера это соответствует условию «потенциал справа выше потенциала слева».



2) если точка лежит ниже отрезка, то потенциал менее окисленной пары ниже потенциала более окисленной пары¹, и элемент в данной степени окисления устойчив к диспропорционированию. Для марганца при рН=0 это MnO_2 (отмечен отрезок) и Mn^{2+} . Возможен самопроизвольный процесс конпропорционирования соседних к ним форм. Минимумы на диаграмме соответствуют наиболее устойчивым формам элемента, т.к. формы слева склонны окисляться, формы справа – восстанавливаться. Для марганца при рН=0 это Mn^{2+} ;

3) если точка лежит на самом отрезке, то данная форма элемента находится в термодинамическом равновесии с соседними (например, в близком к равновесию состоянии с Cl_2 и HClO_2 находится HClO , а также – HClO_2 и HClO_4 – с HClO_3 , см. рис. 3 и рис. 1а, и уравнение (1-12)).

4. Диаграмма Фроста удобна для сопоставления окислительно-восстановительных свойств и устойчивости соединений элемента при разных значениях рН (рис. 2, 3), или сопоставления тех же свойств разных элементов, например, одной группы периодической таблицы (рис. 4).

Сравнивая диаграммы на рис. 2, видно, что при переходе к щелочной среде окислительные свойства соединений Мп ослабевают, повышается устойчивость к диспропорционированию Mn(III) и Mn(VI) , и область устойчивости смещается к более окисленным формам.

Наглядное представление о понижении окислительных свойств соединений хлора при переходе к щелочной среде дают диаграммы на рис. 3, построенные по данным с рис. 1.

¹ На диаграмме Латимера – «потенциал справа ниже потенциала слева».

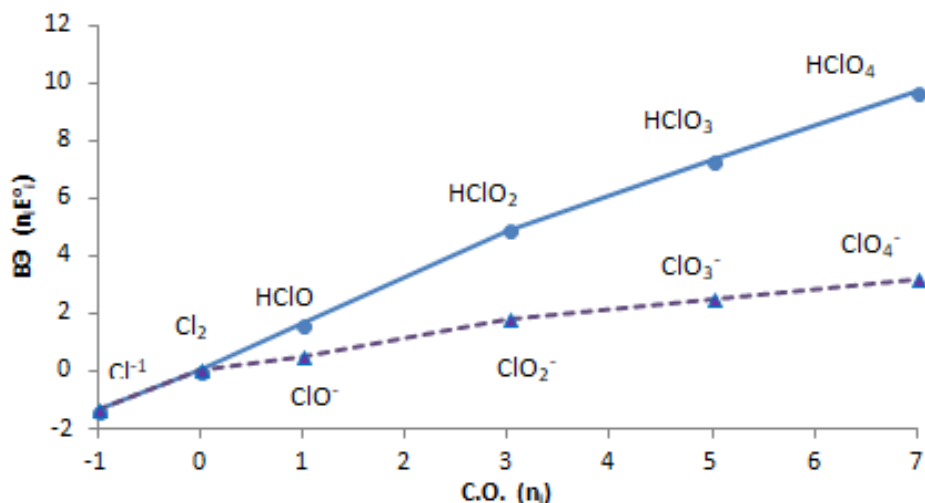


Рис 3. Диаграммы Фроста для хлора в кислой (pH=0) и щелочной (pH=14) средах (сплошная и штриховая линии, соотв.).

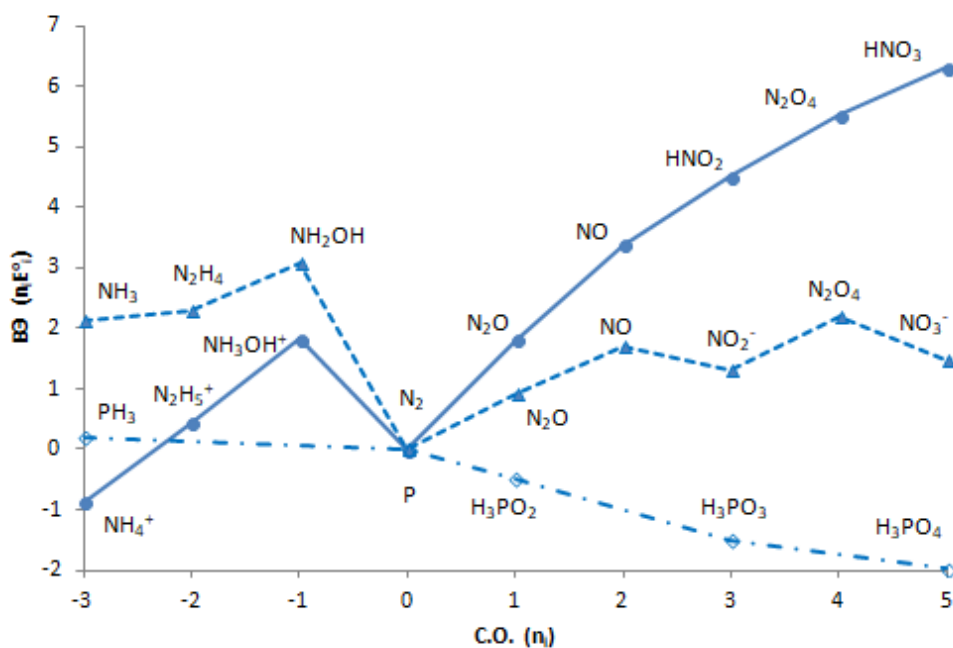


Рис 4. Диаграмма Фроста для азота в кислой (pH=0) и щелочной (pH=14) средах (сплошная и штриховая линии, соотв.) и для фосфора в кислой (pH=0) среде (штрих-пунктир). Точка (0;0) относится и к азоту и к фосфору.

По диаграммам рис. 4 можно сделать следующие выводы. При переходе к щелочной среде снижается окислительная способность кислородных соединений азота, повышаются восстановительные свойства азотистых оснований. Способны диспропорционировать гидразин (на азот и аммиак),

гидроксиламин, N_2O , NO , HNO_2 (в кислой среде) и N_2O_4 . Наиболее устойчивая форма азота – молекулярный азот. Соединения фосфора являются восстановителями, и в кислородсодержащей среде их конечный пункт – фосфорная кислота (фосфат).

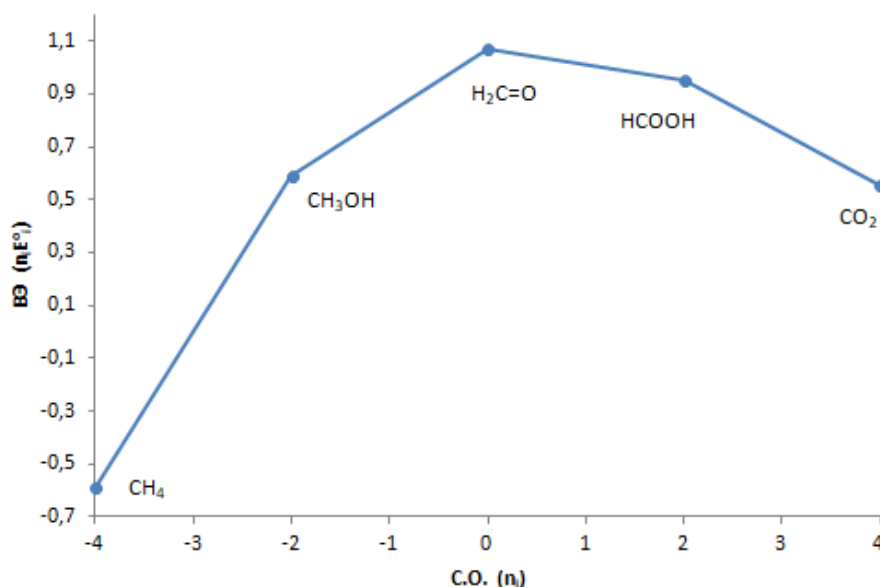


Рис 5. Диаграмма Фроста для соединений углерода в кислой среде

Дугообразная диаграмма углерода (рис. 5) наглядно свидетельствует о способности к диспропорционированию соединений с промежуточными степенями окисления.

1.3. Диаграммы Пурбе (диаграммы E-pH, диаграммы преобладающих форм)¹

Диаграммы E-pH обобщают химию водных растворов элементов и в сжатой и наглядной форме показывают, какие химические частицы (ионы, молекулы) термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным реакциям в зависимости от pH и E [5, 7]. При построении диаграмм Пурбе для каждого из элементов рас-

¹ Названы по имени предложившего их бельгийского ученого Марселя Пурбе. Сборник диаграмм E-pH для водных систем называют атласом Пурбе (впервые издан в 1963 г.).

смотрение ограничено равновесиями с участием растворенных, твердых и газообразных веществ, в состав которых входят данный элемент, водород и кислород.

На рис. 6 представлена диаграмма Е-рН, характеризующая химию водных растворов кислородсодержащих соединений брома.

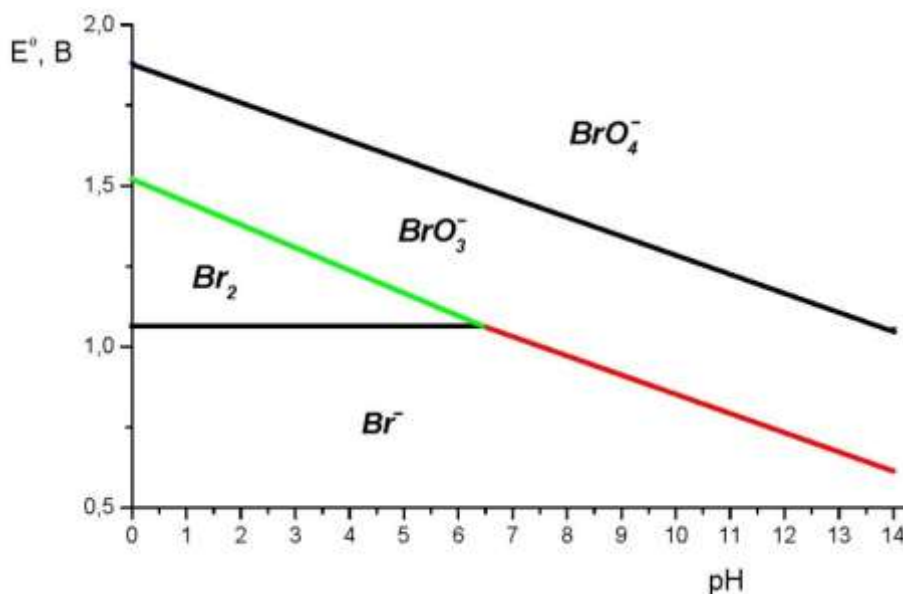
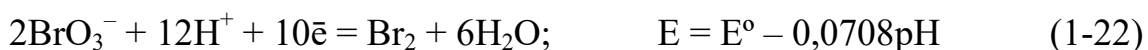
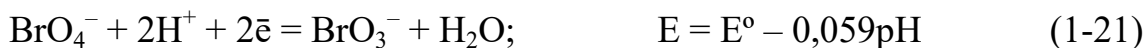


Рис 6. Диаграмма преобладающих форм для брома

Эта диаграмма состоит из участков, на каждом из которых указана термодинамически устойчивая в данных условиях (Е, рН) частица (молекула, ион). Такие участки, или, как их называют, области доминирования, разделены между собой линиями, которые являются функциями $E = f(pH)$, построенными при условии, что активности всех частиц, кроме ионов H^+ и OH^- , равны 1. Их алгебраический вид приведен ниже:



Таким образом, диаграммы Пурбе представляют собой графики зависимости обратимых электродных потенциалов

от pH раствора для соответствующих равновесий с участием электронов (горизонтальные линии) и электронов и ионов H^+ или OH^- (наклонные линии); на этих же диаграммах могут быть показаны (вертикальными линиями) равновесия с участием ионов H^+ или OH^- , но без участия электронов ($pH = pK_a$, $pH = 14 - pK_b$, $pH = 14 + \frac{1}{m} \lg M(OH)_m$ и т.д., где K_a , K_b – константы диссоциации кислоты, основания, $M(OH)_m$ – произведение растворимости основания $M(OH)_m$).

При построении диаграммы E-pH следует учитывать термодинамическую устойчивость частиц (молекул, ионов) к диспропорционированию и участию в кислотно-основных и других равновесиях. Так, в приведенном примере, при $pH > 6,4$ полуреакции с участием Br_2 не рассматривают, так как бром диспропорционирует на анионы Br^- и BrO_3^- . На рис. 6 также не представлены гипобромит-ион и бромноватистая кислота, т.к. эти частицы являются термодинамически неустойчивыми во всем интервале pH.

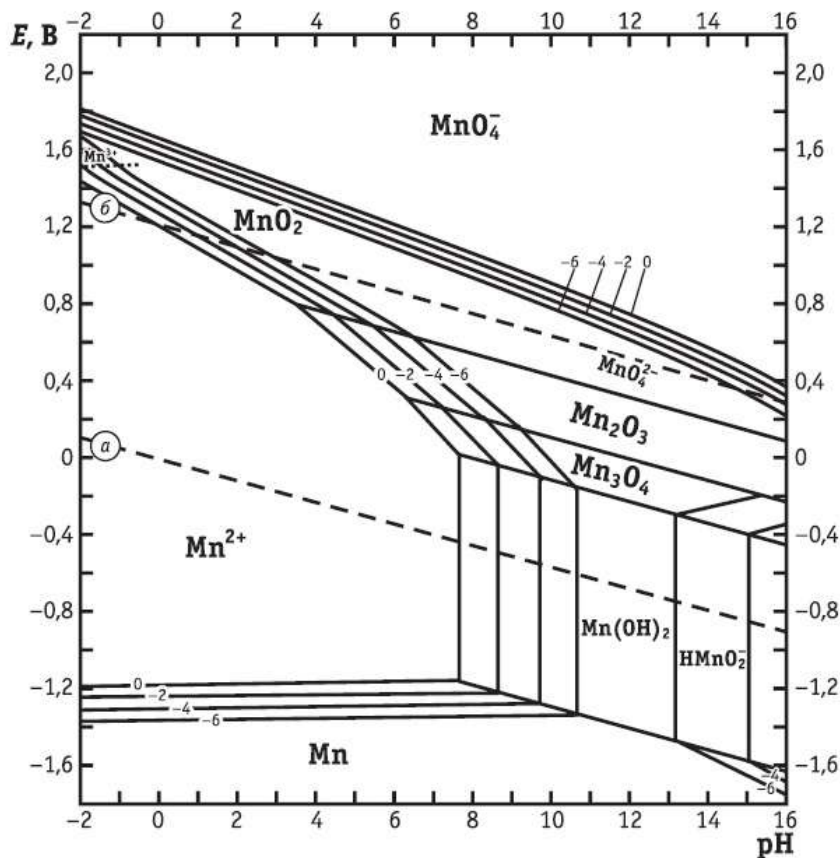


Рис 7. Диаграмма Пурбе для марганца

Если в равновесии участвует наряду с H^+ и OH^- еще какой-либо ион в растворе, то его концентрация влияет, в соответствии с уравнением Нернста, на положение границы области устойчивости. В диаграмме из атласа Пурбе [8а,б] в этом случае приводятся серии границ для концентраций 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} и 1 М, в логарифмической шкале – показатели степени -6 , -4 , -2 и 0 соответственно (рис. 7). Для других концентраций граничные значения потенциалов можно пересчитать по приведенным в атласе уравнениям. Если в равновесии находятся две твердые фазы (например, Mn_2O_3 и Mn_3O_4), а ионы, за исключением H^+ и OH^- , в нем не участвуют, то области их устойчивости разделяет единственная линия [9].

Параллельные прямые линии (а) и (б) с наклоном $-0,06$ В/рН, отстоящие друг от друга на 1,23 В, на рис. 7 ограничивают область термодинамической устойчивости воды, они отвечают равновесиям $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ и $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

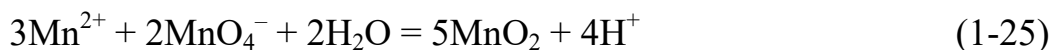
В настоящее время некоторые базы термодинамических данных снабжены стандартным программным обеспечением, которое позволяет строить диаграммы Пурбе с учетом существования всех включенных в данную базу термодинамически охарактеризованных фаз, включая нестехиометрические.

Основное свойство диаграммы Пурбе заключается в том, что в стандартном состоянии в водном растворе могут существовать только приведенные на диаграмме Пурбе частицы. Все остальные частицы, имеющие другие степени окисления, либо разлагают воду (Mn до H_2), либо диспропорционируют (MnO_2^- , MnO_4^{3-}). Из диаграммы видно, что только MnO_2 устойчив практически при всех значениях рН. Mn(II) в кислой среде существует в виде аквакатиона Mn^{2+} , а при $\text{pH} > 7,6$ в виде гидроксида Mn(OH)_2 . Из диаграммы Пурбе видно, что при увеличении рН понижается потенциал полуреакций восстановления.

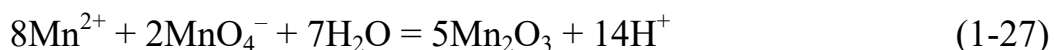
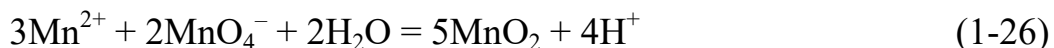
На примере диаграммы Пурбе для Mn рассмотрим явление склонности к диспропорционированию и конпропорционированию.

Если при данном значении pH две формы разделены третьей, то эти две формы будут конпропорционировать с образованием третьей.

Пример 1. На диаграмме Пурбе для марганца при $\text{pH} = 0 \div 3$ Mn^{2+} и MnO_4^- разделены MnO_2 . Значит, Mn^{2+} и MnO_4^- будут конпропорционировать:



Пример 2. На диаграмме Пурбе для марганца при $\text{pH} = 4 \div 7$ Mn^{2+} и MnO_4^- разделены двумя формами (MnO_2 , Mn_2O_3). Это значит, что Mn^{2+} и MnO_4^- будут конпропорционировать. При этом возможно два продукта, причем преобладающий продукт зависит от соотношения реагентов или взаимной скорости двух конкурирующих реакций:

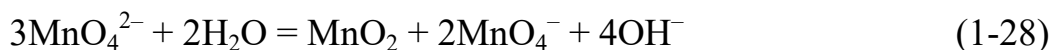


Пример 3. На диаграмме Пурбе для марганца в диапазоне $\text{pH} = 0 \div 14$ между MnO_2 и MnO_4^- промежуточных форм нет. Значит, в этом диапазоне pH MnO_2 и MnO_4^- конпропорционировать не будут.

Если форма в данной степени окисления при данном pH на диаграмме Пурбе отсутствует, значит, она будет диспропорционировать в соседние формы, имеющиеся на диаграмме Пурбе.

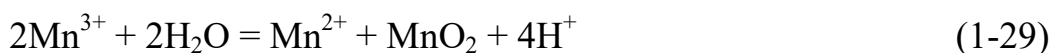
Пример 1. На диаграмме Пурбе для марганца при $\text{pH} < 14$ отсутствует манганат MnO_4^{2-} (С.О. = +6). Это значит, что при

этих рН манганат будет диспропорционировать. Ближайшая устойчивая степень окисления снизу +4 (MnO_2), сверху – +7 (MnO_4^-). Они и будут образовываться при диспропорционировании:



Этот процесс, в частности, будет происходить при растворении твердого манганата в воде или при подкислении сильнощелочного раствора, в котором манганат устойчив.

Пример 2. На диаграмме Пурбе для марганца соединения марганца (+3) отсутствуют вовсе. Это значит, что при растворении в воде соединений марганца (+3) они будут диспропорционировать на ближайшие устойчивые степени окисления +2 снизу (в виде Mn^{2+}) и +4 сверху (в виде MnO_2):



Диаграммы Пурбе также очень полезны при оценке влияния комплексообразования на устойчивость и размеры области существования тех или иных окисленных форм элементов в координатах Е – рН.

В качестве примера рассмотрим стандартную диаграмму Пурбе для меди в водном растворе без комплексообразования и в присутствии иодид- и цианид-ионов.

На диаграмме (рис. 8а) при рН = 4,6 отсутствует область для соединений Cu(I) , т.к. это состояние окисления меди неустойчиво и Cu(I) диспропорционирует на Cu^{2+} и Cu , если не образуется осадок или комплекс. Из остальных диаграмм (рис. 8б,в) видно, что чем больше константа устойчивости комплексного соединения, тем больше область устойчивости данного комплекса Cu(I) на диаграмме Пурбе.

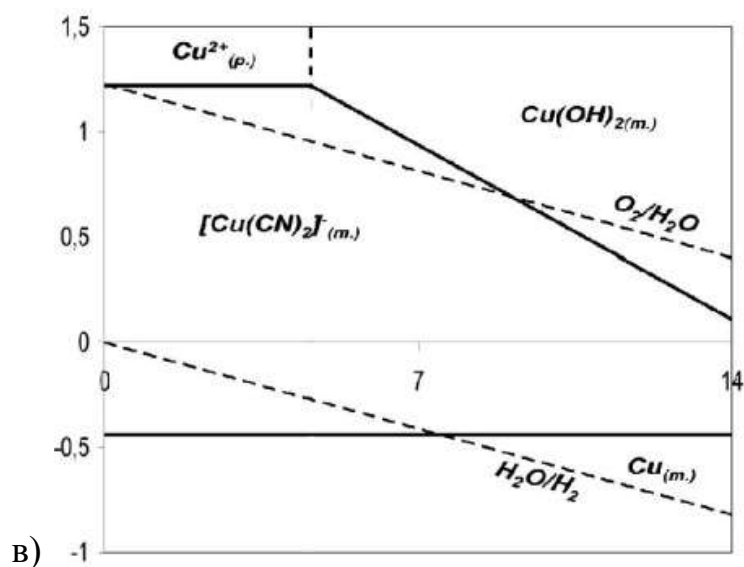
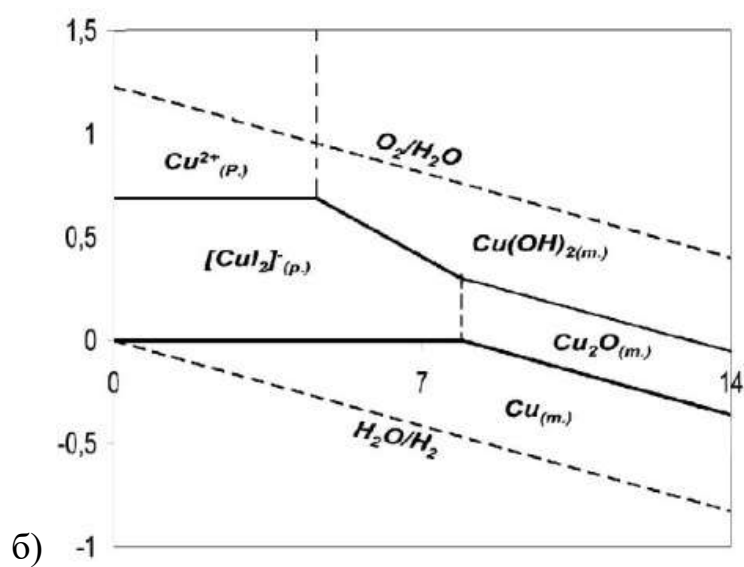
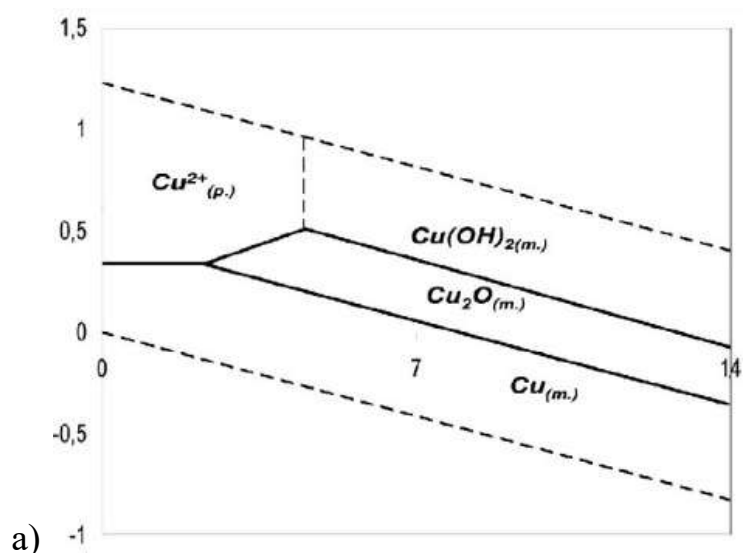


Рис 8. Диаграммы Пурбе для меди в водном растворе без комплексообразования (а) и в присутствии иодид- (б) и цианид-ионов (в)

Пользуясь диаграммами Пурбе, следует помнить, что они получены в предположении об установлении в соответствующих системах полного термодинамического равновесия, и что основанные на них выводы являются лишь термодинамически наиболее вероятными; они указывают на термодинамическую возможность или невозможность того или иного процесса. В реальных условиях протекающие процессы могут быть из-за кинетических ограничений иными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганическая химия в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии / М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков. М.: Академия, 2004. – С. 26-28, 60-66.
2. Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия: Учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2001. – С.207-216, 261-265.
3. Справочник химика, Т.3. М., Л.: Химия, 1965. С.740-755.
4. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с. С.495-503.
5. Сорокина О.В., Зыкова Е.С. Современные формы представления окислительно-восстановительных процессов с помощью диаграмм Латимера, Фроста и Пурбе // Вестник МИТХТ, 2006. – №3. – с. 50-55.
6. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 2. М.: Юрайт, 2018. – С.118.
7. Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие. М.: Издательство МГУ, 2003.
8. а) Справочник химика, Т.3. М., Л.: Химия, 1965. С.756-825.; б) Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep Geological Environments. Naoto TAKENO. May 2005.
<https://web.archive.org/web/20120417121738/http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf>
9. Дамаскин Б.Б. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия. КолосС, 2006. – С. 245-247.

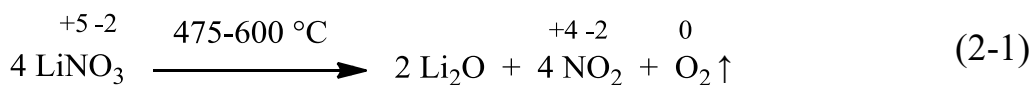
ГЛАВА 2. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (МЕТАЛЛЫ)

2.1. Соединения щелочных металлов (группа 1, бывшая Ia) [1, с. 12-45]

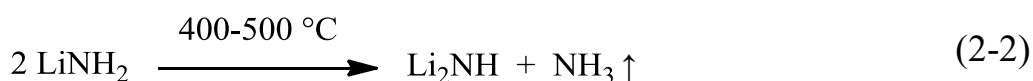
В соединениях щелочные металлы имеют постоянную С.О. +1. Катионы M^+ – жесткие кислоты Льюиса. Соединения диспропорционируют с выделением кислорода, аммиака, иногда – металла M^0 , и других соединений, более «мягких», чем исходные.

Литий (Li). Серебристо-белый, самый лёгкий из металлов.

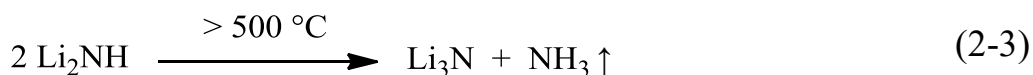
Нитрат лития $LiNO_3$, белый, гигроскопичный, плавится при 253 °С без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается по схеме:



Амид лития, $LiNH_2$, белый, плавится без разложения при 374 °С, при дальнейшем нагревании происходит перемещение атомов водорода к азоту по уравнению:

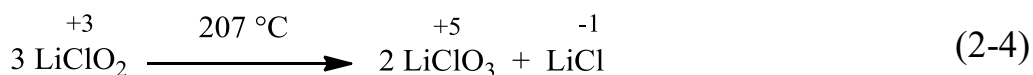


Имид лития, Li_2NH , белый, при нагревании выше 500 °С изменяется в том же направлении согласно уравнению:



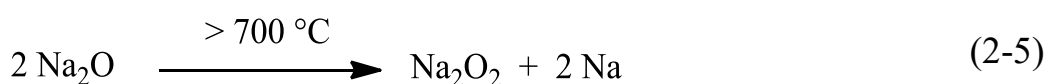
Изменения С.О. в реакциях (2-2) и (2-3) не происходит.

Диспропорционирование хлорита лития $LiClO_2$ происходит при нагревании выше 200 °С [16] :

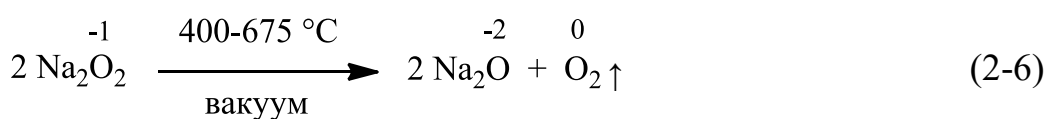


Натрий (Na). Серебристо-белый, лёгкий, низкоплавкий.

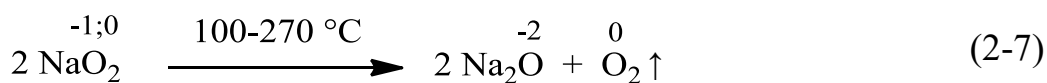
Оксид натрия, Na_2O , белый, термически устойчивый, тугоплавкий, $t_{\text{пл}} = 1132\text{ }^\circ\text{C}$ (при избыточном давлении O_2)¹. При нагревании без кислорода распадается на пероксид натрия и металлический натрий, что является примером диспропорционирования, связанного с окислительно-восстановительным процессом между кислотным (Na^+) и основным (O^{2-}) компонентами.



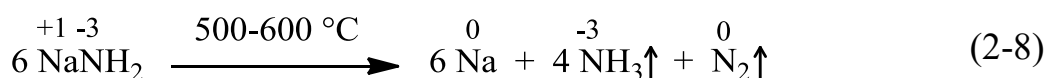
Пероксид натрия Na_2O_2 , белый (иногда желтоватый из-за примеси NaO_2), имеет ионное строение кристаллической решетки: $(2 \text{Na}^+)(\text{O}_2^{2-})$. При нагревании на воздухе желтеет и разлагается, плавится под избыточным давлением O_2 ; $t_{\text{пл}} = 596\text{ }^\circ\text{C}$ ². При нагревании в вакууме выделяет кислород:



Надпероксид натрия, NaO_2 , оранжево-желтый, имеет ионное строение кристаллической решетки: $(\text{Na}^+)(\text{O}_2^-)$ [1, с. 21]. При нагревании разлагается без плавления по схеме:



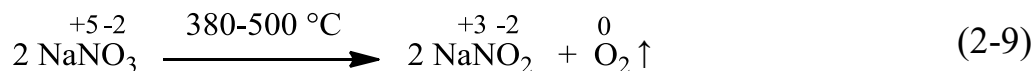
Амид натрия, NaNH_2 , белый, плавится ($t_{\text{пл.}} = 210\text{ }^\circ\text{C}$) без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается с перераспределением атомов в более устойчивые молекулы по уравнению:



¹ По «Справочнику химика» возг. $1275\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

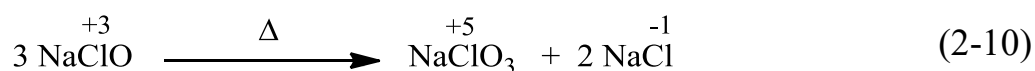
² По «Справочнику химика» плавится при $460\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

Нитрат натрия, NaNO_3 , белый, плавится ($t_{\text{пл.}} = 306.5\text{ }^\circ\text{C}$) без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается согласно уравнению:

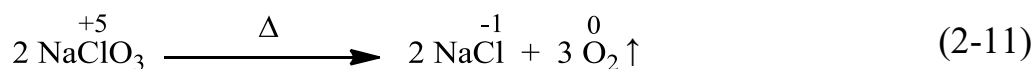


(с образованием примесей Na_2O и NO_2).

Гипохлорит натрия NaClO , при нагревании разлагается согласно реакции *диспропорционирования* [3, т.1, с. 80]



В свою очередь, образовавшийся **хлорат натрия NaClO_3** , известный в виде кубических или тригональных бесцветных кристаллов ($t_{\text{пл.}} = 261\text{ }^\circ\text{C}$), при сильном нагревании образует хлорид натрия и кислород

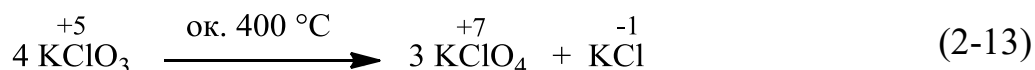


Изучено влияние катализаторов на *диспропорционирование* хлорита натрия [16]

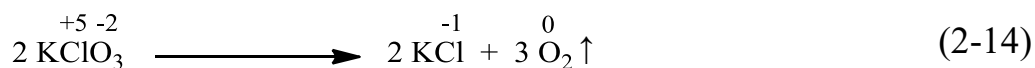


Калий (К). Серебристо-белый, мягкий, низкоплавкий.

При термическом разложении (*диспропорционировании*) **хлората калия** (бертолетовой соли) образуются перхлорат и хлорид [4, с. 144; 3, т.1, с.105; 5, с.1154]:

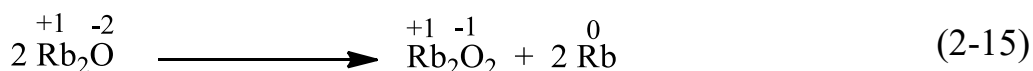


А при $550\text{ }^\circ\text{C}$ или $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ и наличии катализатора (MnO_2 , CuO) выделяется весь кислород:



Рубидий (Rb). Серебристо-белый, мягкий, весьма низкотемпературный (39 °С). Плотнее воды (1,53 г/см³), в отличие от металлов, рассмотренных выше.

Оксид рубидия Rb₂O, желтовато-белый, устойчив в сухом воздухе, чувствителен к свету (темнеет и разлагается). При нагревании становится ярко-жёлтым и медленно разлагается (*диспропорционирует*) на пероксид рубидия и металл при температуре > 400 °С [1, с. 41; 3, т.1, с.119]:

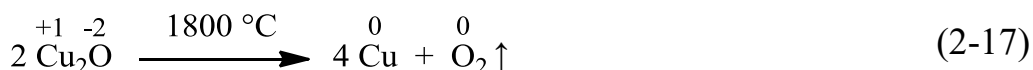
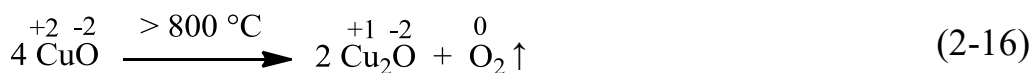


2.2. Соединения металлов подгруппы меди (группа 11, б. Ib)

Катионы **M⁺**, **Au³⁺** – мягкие кислоты, **Cu²⁺** – промежуточная кислота Льюиса.

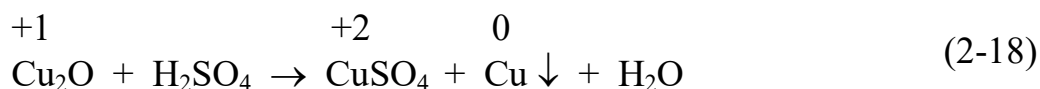
Медь (Cu), металл своеобразного красного цвета, мягкий, вязкий. Соединений трёхвалентной меди существует всего несколько. Большинство соединений одновалентной меди легко окисляется в соединения двухвалентной меди. Двухзарядный положительный ион меди является её наиболее распространённым состоянием [12, с.317].

Монооксид меди(II), чёрный, кристаллический, при нагревании разлагается с образованием *гемииоксида меди* (жёлтый порошок) и кислорода [12, с. 322]. Оксид меди(I) еще более температурно устойчив:



(2-16) и (2-17) – диспропорционирование между кислотными и основными компонентами молекул.

В среде разбавленной серной кислоты **оксид меди(I)** подвергается *диспропорционированию* [2, с. 545; 7, с. 406]



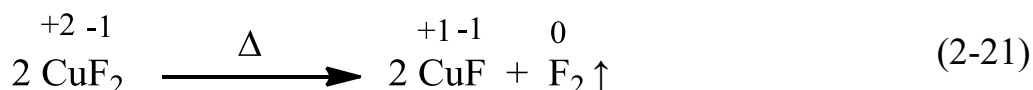
Сульфат меди(I) Cu₂SO₄ можно получать окислением меди безводной серной кислотой при высокой температуре. Однако, в водном растворе эта соль не существует вследствие *диспропорционирования в сульфат меди(II) и медь* [2, с.545].



Фторид меди(I), CuF, представляет собой рубиново-красные кристаллы ($t_{\text{пл}} 908^\circ\text{C}$); они устойчивы в сухом воздухе, но во влажном воздухе или при контакте с водой преобразуется во *фторид меди(II)* по реакции [3, т. 2, с. 696].

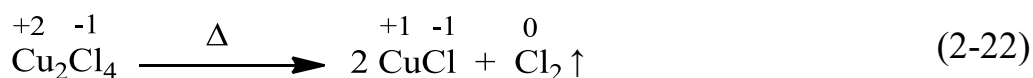


Фторид меди(II) – белые мелкие кристаллы ($t_{\text{пл}} 927^\circ\text{C}$). Его разложение при сильном нагревании ($1100-1200^\circ\text{C}$) приводит к образованию *фторида меди(I)* [там же].



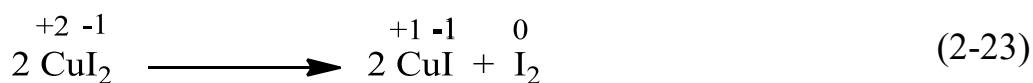
Диспропорционирование между кислотным и основным компонентами молекулы, как ниже (2-22), (2-23) и (2-24).

Димер безводного *хлорида меди(II) Cu₂Cl₄* представляет собой моноклинные кристаллы тёмно-коричневого цвета ($t_{\text{пл}} 537^\circ\text{C}$, в атмосфере хлора). Нагревание его выше 344°C в атмосфере инертного газа приводит к образованию *хлорида меди(I)* и хлора [3, т. 2, с. 707]:

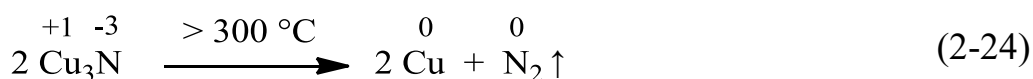


Йодид меди(II). Если смешать раствор сульфата меди с йодидом калия, то сначала в нём образуется неустойчивый

йодид меди(II), который распадается на йодид меди(I) и йод (I – мягкое основание) [7, с. 413; 3, т. 2, с. 699]:

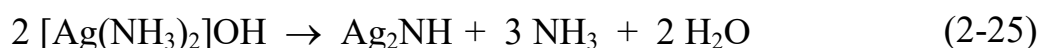


Нитрид меди Cu_3N – соединение тёмно-оливково-зелёного цвета при температуре выше 300 °С распадается на медь и азот [7, с. 409]



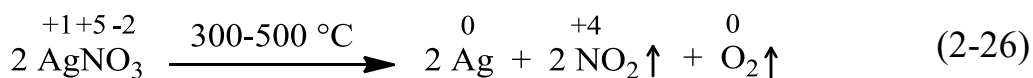
Серебро (Ag). Благородный металл, белый, блестящий, мягкий и ковкий. Известны соединения, в которых серебро одно-, двух- и трёхвалентно. В отличие от устойчивых соединений одновалентного серебра соединения двух- и трёхвалентного серебра немногочисленны и малоустойчивы [3, т. 2, с.733].

Гидроокись диамминсеребра – основание с окислительными свойствами – при хранении превращается в способный взрываться имид серебра [3, т. 2, с. 735]



В (2-25) происходит перераспределение заместителей (Ag^{+1} , H^{+1}) у азота.

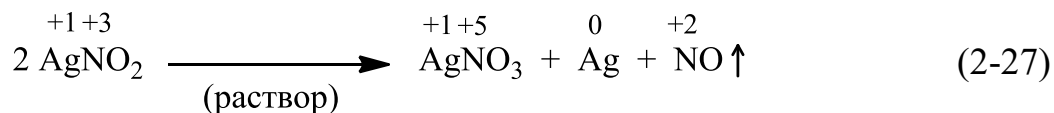
Нитрат серебра AgNO_3 представляет собой бесцветные ромбические кристаллы с $t_{\text{пл.}}$ 208 °С. Многими органическими соединениями (например, бумага, виноградный сахар, винная кислота) легко восстанавливается до металла [7, с. 433]. *Диспропорционирование* его, того же типа, что и в реакциях (2-22..24), протекает по уравнению [3, т. 2, с. 744]



Перемещение электронов происходит внутри одного соединения (окислитель, и восстановитель входят в состав од-

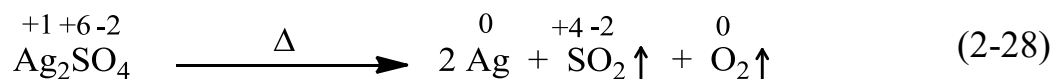
ной и той же молекулы: Ag^{+1} и N^{+5} – окислители, O^{-2} – восстановитель) [2, с. 98], как и в двух следующих реакциях.

Нитрит серебра на свету чернеет, а в водном растворе при кипячении постепенно распадается по уравнению [7, с. 433]



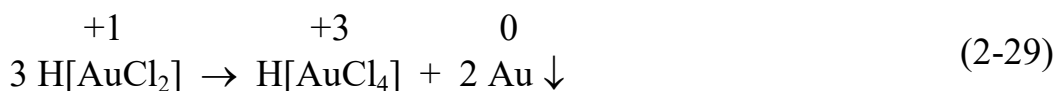
А при нагревании сухой соли происходит распад на серебро и двуокись азота. В качестве промежуточных продуктов при этом сначала образуются AgNO_3 и NO .

Сульфат серебра Ag_2SO_4 представляет собой белые мелкие кристаллы с $t_{\text{пл.}}$ 652 °С. При нагревании выше 1085 °С происходит их разложение (SO_4^{2-} – жёсткое основание) [3, т. 2, с. 742]:

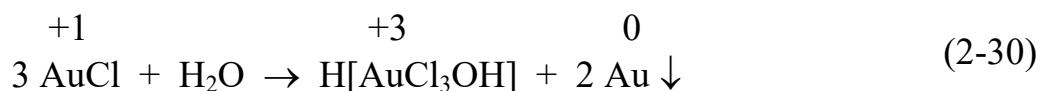


Золото (Au), тяжёлый ($d=19,3 \text{ г/см}^3$) благородный металл золотисто-жёлтого цвета, мягкий, пластичный. Наиболее устойчивы соединения золота в степени окисления +3, например, комплексные анионы $[\text{AuX}_4]^-$, где $\text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{Cl}$.

Электролитическую очистку золота ведут в растворе AuCl_3 в избытке разбавленной HCl . Чистое золото осаждается на катоде, анод из неочищенного золота растворяется с образованием комплексных хлоридов $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ и $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$. При этом на дне электролизера оседает небольшое количество металла вследствие частичного *диспропорционирования* одновалентного золота [3, с.759-760]:



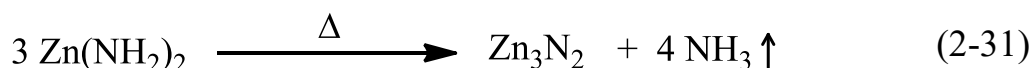
Подобным образом суспензия малорастворимого *монохлорида золота* AuCl *диспропорционирует* (Cl^- – жёсткое основание) в горячей воде по уравнению [1, с.300; 2, с. 545]:



2.3. Соединения металлов подгруппы цинка (группа 12, б. Пб)

Цинк (Zn) представляет собой металл синевато-белого цвета с сильным металлическим блеском, который, однако, во влажном воздухе быстро исчезает, вследствие образования оксидной плёнки. Zn^{2+} – промежуточная кислота (табл. В-1).

Важнейшие простые соединения цинка – оксиды, гидроксиды, амиды, сульфиды, галогениды, нитраты, нитриды, фосфаты, карбонаты и т.д. Многие из них подвержены процессам *диспропорционирования*. Так, например, *амид цинка* $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ в обычных условиях разлагается водой на гидроксид цинка и аммиак. А при температуре красного каления он превращается в *нитрид цинка* (устойчивый в отсутствие воздуха к действию температуры) по уравнению [7, с. 468]:



В (2-31) происходит перераспределение заместителей (Zn^{+2} и H^+) у атома азота.

Ртуть (Hg). В обычных условиях тяжёлая ($d=13,5 \text{ г/см}^3$) блестящая жидкость. Hg^+ , Hg^{2+} – мягкие кислоты.

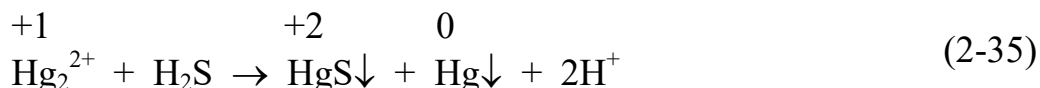
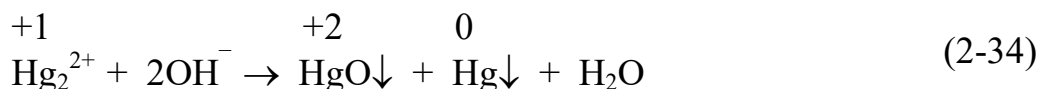
Соединения **ртути(I)** в целом менее устойчивы, чем соединения **ртути(II)** и склонны к *диспропорционированию* [2, с. 560]. Йодид ртути(I) легко разлагается на свету:



Аналогичный пример *диспропорционирования хлорида ртути* в [8, с.3]:



Особенно наглядно проявляется *диспропорционирование* при попытке получения в водном растворе некоторых солей **ртути(І)**, например:

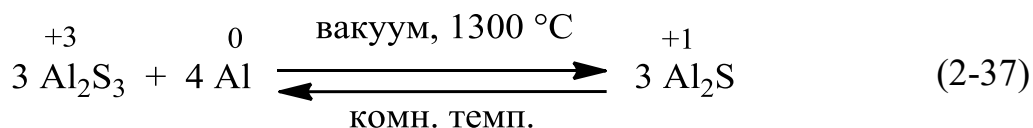


Диспропорционирование гемеоксида ртути(І) приводит к образованию металлической ртути и её монооксида [5, с.1154]

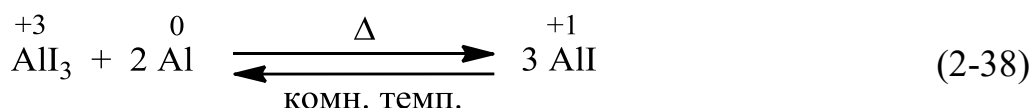


2.4. Соединения алюминия, галлия (группа 13, б. ІІІа)

Алюминий (Al) – лёгкий ($d=2.7 \text{ г/см}^3$) серебристый металл. Al^{3+} – жёсткая кислота. Соединения меньших степеней окисления неустойчивы. Известны соединения одновалентного **алюминия** с водородом, кислородом, галогенами, серой, селеном. *Сульфид алюминия(І)*, получаемый при нагревании в вакууме из *сульфида алюминия(ІІІ)* и стружки алюминия (конмутация), *диспропорционирует* при комнатной температуре на исходные [3, т. 1, с. 317]:



Подобным образом ведут себя галогениды **алюминия(І)**, например, йодид [10а]:



В [10] найдено, что в процессе карботермического восстановления-хлорирования *оксида алюминия(ІІІ)* при

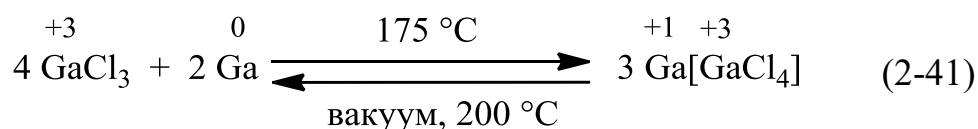
600–700 °С и остаточном давлении 60 кПа возникает AlCl , который затем *диспропорционирует*:



Аналогично реагирует фторид алюминия (при 1400 °С и давлении < 300 кПа).

Галлий (Ga) – серебристо-белый, легкий, легкоплавкий (29,8 °С; ниже из металлов плавятся только ртуть и цезий) металл, при плавлении увеличивающий свою плотность (как вода и еще немногие вещества). Ga^{3+} – жёсткая кислота.

Наиболее устойчивы соединения **галлия(III)**. Самое устойчивое соединение двухвалентного (формально) галлия, Ga_2Cl_4 или $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ может быть получено нагреванием металлического галлия с его трихлоридом. При более сильном нагреве дихлорид диспропорционирует [3, т.1, с.331]:



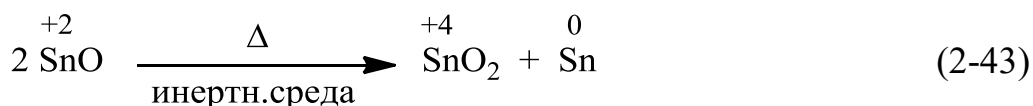
При нагревании в вакууме диспропорционирует и сульфид галлия(II) [там же]:



2.5. Соединения олова, титана и циркония (группы 4 и 14, б. IVa и IVb)

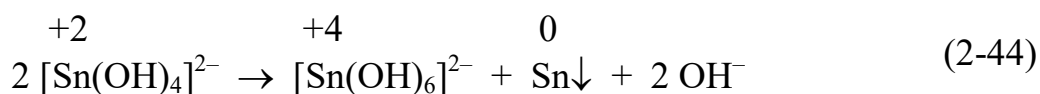
Олово (Sn) – серебристо-белый блестящий ковкий металл. Sn^{2+} – промежуточная, Sn^{4+} – жесткая кислота.

Устойчивый при комнатной температуре **оксид олова(II)** при нагревании на воздухе до 550 °С окисляется до SnO_2 , а в вакууме или инертном газе происходит *диспропорционирование* в SnO_2 и металлическое олово [3, т.1, с.407]:



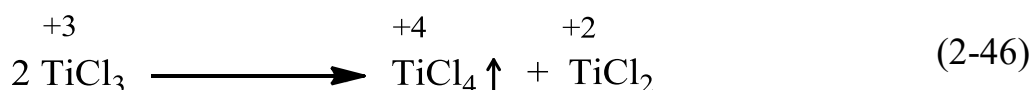
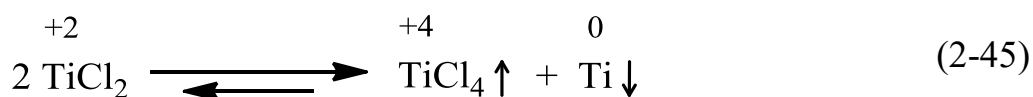
В [13] кинетика *диспропорционирования* оксида **олова(II)** при давлении до 15 ГПа изучена методом рентгенопорошковой дифракции с синхронным излучением.

Диспропорционирование кислотного остатка тетрагидроксооловянной кислоты происходит с образованием осадка металлического олова [8, с.3]

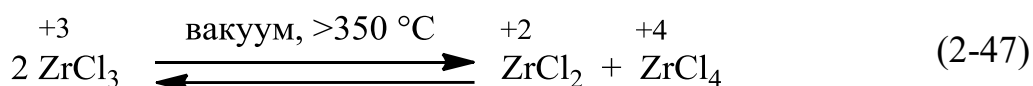


Титан (Ti) – блестящий серебристо-белый металл, лёгкий ($d=4,49 \text{ г/см}^3$), тугоплавкий (т. пл. 1677°C). Ti^{4+} – жёсткая кислота.

Известно всего несколько соединений **титана (II)**. Хорошо изучены TiCl_2 , TiBr_2 , TiI_2 и TiO . Галогениды можно получить восстановлением тетрагалогенидов титаном, либо *диспропорционированием* тригалогенидов по схемам [11; 8, с. 3; 12, с. 216]:



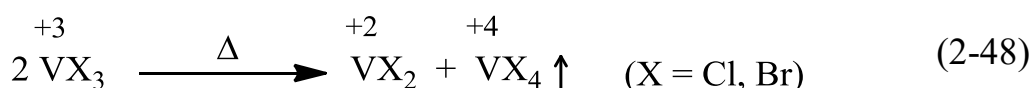
Цирконий (Zr) – твёрдый тугоплавкий металл, по внешнему виду похож на нержавеющую сталь. Zr^{+4} – жёсткая кислота. Цирконий, как правило, четырёхвалентен, но может находиться также и в состоянии более низкой валентности [7, с. 86]. *Трихлорид циркония* при нагревании без доступа воздуха расщепляется на чёрный дихлорид и бесцветный тетрахлорид по уравнению:



2.6. Соединения ванадия, тантала (группа 5, б. Vb)

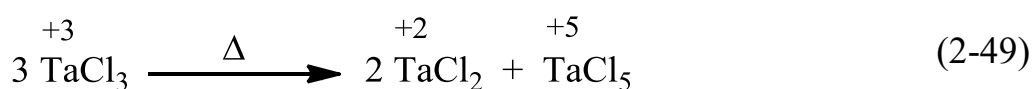
Ванадий (V) – твердый металл серо-стального цвета, менее плотный, но более тугоплавкий (1887 °С), чем железо. Наряду с марганцем его относят, как и железо, к черным металлам, по причине основного применения в черной металлургии.

Трихлорид и трибромид ванадия при нагревании выше 430 и выше 280 °С, соотв., *диспропорционируют* в тетра- и дигалогениды (параллельно в обоих случаях идут реакции потери галогена с образованием того же дигалогенида) [12, с. 220;14]:



Тантал (Ta) – тяжёлый, платиново-серый блестящий металл, довольно твёрдый, но ковкий; отличается высокой температурой плавления (3015 °С), а при умеренно высоких температурах исключительной химической стойкостью.

Трихлорид тантала, получаемый из пентахлорида, при нагревании до 500–600 °С преобразуется в дихлорид и опять-таки в пентахлорид [7, с. 132]:

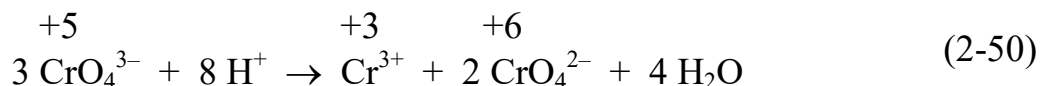


2.7. Соединения хрома, вольфрама (группа 6, б. VIb)

Хром (Cr) – голубовато-белый, блестящий, один из самых твёрдых металлов. Cr^{+3} – жёсткая кислота. Соединения трёх- и шестивалентного хрома наиболее устойчивы, остальные обнаруживают пониженную устойчивость.

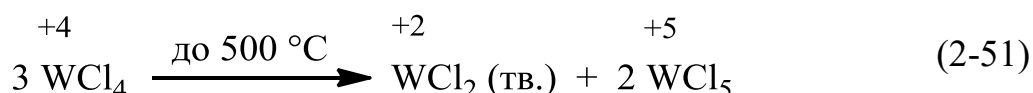
Известны соединения хрома(V), называемые *псевдохроматами* или *хроматами(V)*, с общей формулой $\text{M}_3^{\text{I}}(\text{CrO}_4)$

или $M_3^{II}(CrO_4)_2$ [7, с. 173; 3, т. 2, с. 260]. В подкисленной воде они подвергаются *диспропорционированию* в соединения трёх- и шестивалентного хрома:



Вольфрам (W) – тяжёлый, пластичный, самый тугоплавкий (3420 °С) металл, имеет высокую коррозионную стойкость. Устойчивы соединения шестивалентного вольфрама (вольфрамовый ангидрид, вольфраматы, галогениды, сульфид, карбид). Соединения **вольфрама(II)** быстро окисляются на воздухе, трёхвалентное состояние для вольфрама нехарактерно. Ограничено число устойчивых соединений **вольфрама(IV)** и **вольфрама(V)**.

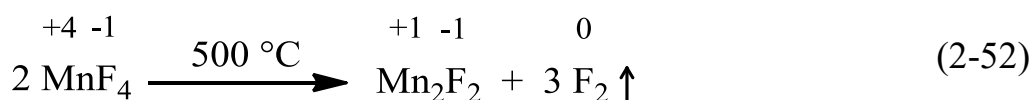
Тетрахлорид вольфрама получают восстановлением WCl_6 алюминием в реакторе с температурным градиентом (аналогично получают *бромид*); образовавшийся WCl_4 при нагревании подвергается *диспропорционированию* с образованием *дихлорида* и *пентахлорида вольфрама* [12, с. 377; 19]:



2.8. Соединения марганца, рения (группа 7, б. VIIb)

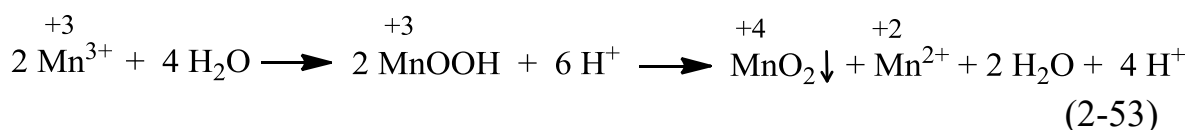
Марганец (Mn) – серебристо-белый металл, хрупкий (α -модификация), менее плотный, менее твердый и менее тугоплавкий (1517 °С), чем железо. Mn^{2+} – жесткая кислота.

Одновалентное электроположительное состояние нехарактерно, одним из примеров может служить *димер монофторида марганца* Mn_2F_2 , получаемый термической *диссоциацией* тетрафторида **марганца** [3, т. 2, с. 399]:

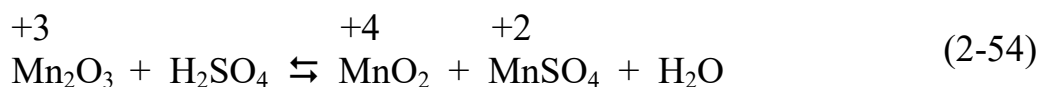


Многочисленны соединения, в которых **марганец** находится в виде катиона **Mn²⁺**, проявляющего большую устойчивость в кислой среде и неустойчивость – в щелочной.

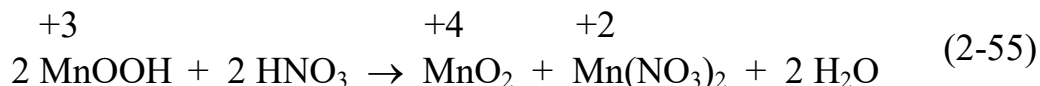
Менее устойчивы соединения трёхвалентного **марганца** (оксид **Mn₂O₃**, гидроксид **MnOOH**, галогениды **MnF₃**, **MnCl₃**, сульфат, квасцы и др.). Они обладают окислительными свойствами, легко гидролизуются до **MnOOH** и подвергаются *диспропорционированию*³ [3, т. 2, с. 413; 1, с. 400]:



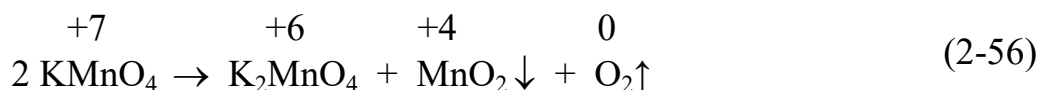
Оксид марганца (III) существует в виде α- и γ-Mn₂O₃. Это коричнево-чёрное вещество, обладающее основными или слабо кислотными свойствами, неустойчиво в сильнощелочной среде, в разбавленных сильных кислотах *диспропорционирует* [3, т. 2, с. 414]:



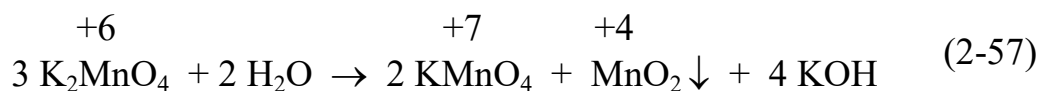
Так же *диспропорционирует* гидроксид **марганца(III)**:



При прокаливании *перманганат* калия **KMnO₄** разлагается с выделением кислорода и образованием *манганата* [4, с. 133]:

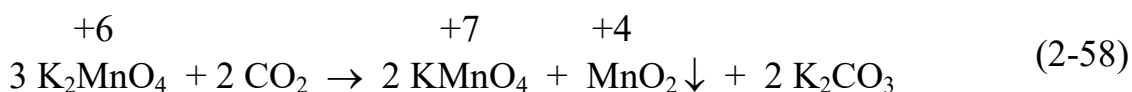


Тёмно-зелёный раствор в воде **K₂MnO₄** при стоянии переходит в красный вследствие диспропорционирования в *перманганат* и *двуокись* [4, с. 132; 3, т.2, с. 428]

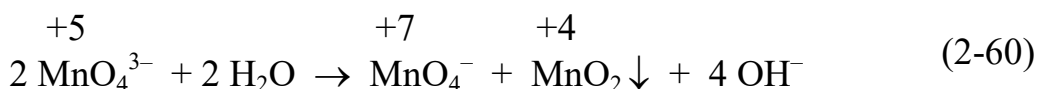
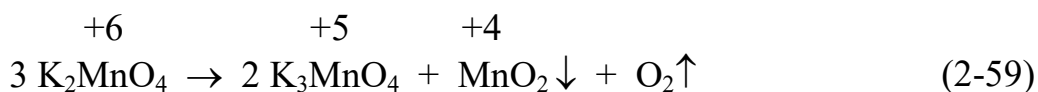


³ См. реакцию (1-20).

Быстрее аналогичная реакция идет с разбавленными кислотами⁴ и даже с CO₂ [1, с. 401]:



При нагревании до 190 °С *манганат* выделяет кислород, диспропорционируя в двуокись и **тетраоксоманганат(V)**. Последний в горячей воде диспропорционирует в манганат и ту же двуокись [1, с. 400]:

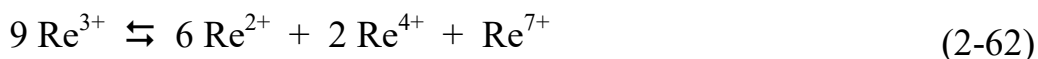


Эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы изучено *диспропорционирование* кристаллического *трифторида марганца* **MnF₃** [17]



Рений (Re) – тяжёлый, пластичный, тугоплавкий (3180 °С, выше плавится только вольфрам) металл серебристо-белого цвета.

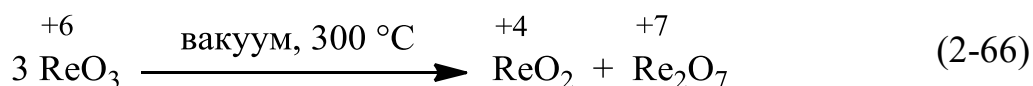
Известны степени окисления от +7 до -1; наиболее устойчивы соединения четырёх- и семивалентного рения. Соединения рения в степенях окисления от +3 до +6 при нагревании или под действием воды подвергаются *диспропорционированию* [3, т. 2, с. 448-449]:



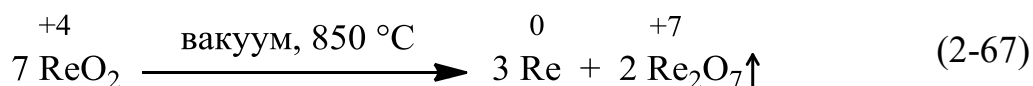
⁴ См. реакцию (1-21).

Растворы соединений одно-, двух- и трехвалентного рения устойчивы только в отсутствие воздуха. В щелочной и нейтральной среде воздух окисляет все соединения рения низших степеней окисления до соединений **рения(VII)**.

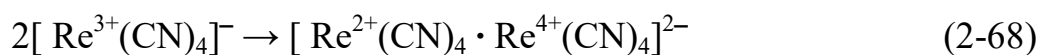
Оксид рения(VI) при нагревании в вакууме плавится и затем разлагается [3, т. 2, с. 461]:



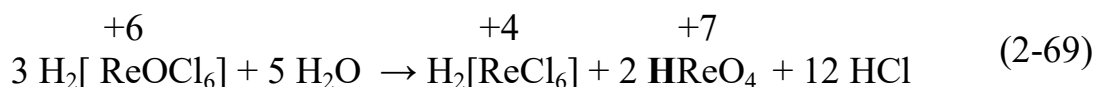
При более сильном прокаливании двуокись **рения** разлагается на металлический **рений** и его летучую ($> 359^\circ\text{C}$) семиокись [7, т. 2, с. 254; 1, с. 407]:



Соединения с комплексным анионом $[\text{Re}^{3+}(\text{CN})_4]^-$ легко подвергаются *диспропорционированию* по уравнению [3, т. 2, с. 451]



Окситетрахлорид рения(VI), ReOCl_4 , при растворении в конц. HCl образует коричневый раствор кислоты $\text{H}_2[\text{ReOCl}_6]$, которая в водной среде подвергается *диспропорционированию* на соединения **рения(IV)** и **рения(VII)** [3, т. 2, с. 464]:



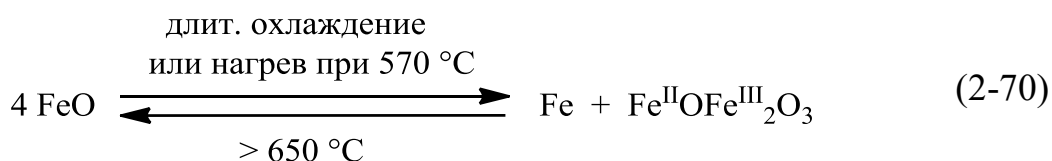
2.9. Соединения металлов группы железа (группы 8-10, б. VIIIb)

К ней относятся железо, кобальт, никель. M^{+3} – жёсткие, M^{+2} – промежуточные кислоты.

Железо образует оксиды FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . *Монооксид FeO^5* , полученный пиролизом оксалата **железа(II)**, имеет вид

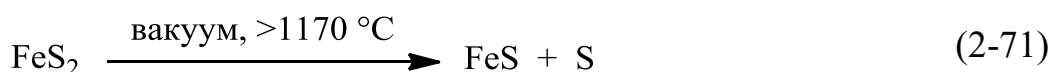
⁵ Минерал вюстит описывается формулой с недостатком атомов железа: Fe_{1-x}O , $0,05 \leq x \leq 0,11$.

чёрного порошка, пирофорен, взаимодействует с водой, но после сильного прокаливания теряет высокую химическую активность. При продолжительном охлаждении [7, с. 291] или нагревании до 570 °С *диспропорционирует* на металлическое железо и Fe₃O₄, при дальнейшем прокаливании, при 650-700 [3, с. 502-503] или, по другим данным, при 900 °С [1, с. 413-414] образуется вновь:



Fe₃O₄ (природный *магнетит*) является двойным соединением **железа(II,III)**.

Желтый дисульфид **железа(II)** при сильном нагреве в вакууме разлагается на более жесткое (FeS) и менее жесткое (элементарная сера) соединения [1, с. 422]:



Двухвалентный кобальт и никель, как и железо, образуют дисульфиды типа MS₂ [3, с. 560, 602], известен минерал *бравойит* состава (Ni,Fe)S₂, которые, вероятно, способны диспропорционировать по типу уравнения (2-71), но такие реакции не описаны.

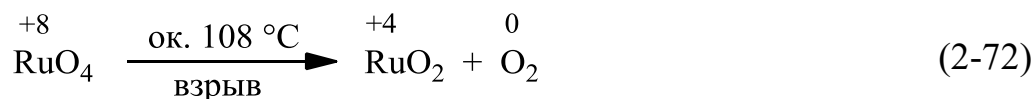
2.10. Соединения металлов платиновой группы (группы 8-10, б. VIIIb)

Pd²⁺, Pt²⁺ – мягкие кислоты, **Ru²⁺, Os²⁺, Rh³⁺, Ir³⁺** – промежуточные кислоты.

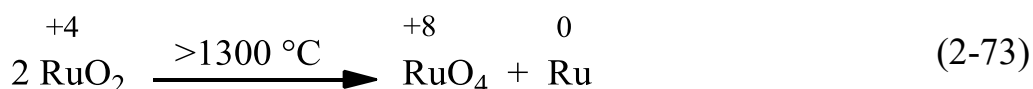
Рутений (Ru) – наиболее редкий среди платиновых металлов. Название ему было дано в честь России (на латыни – *Ruthenia*).

Оксид рутения(VIII) RuO₄ (жёлтые иглы) уже при комнатной температуре заметно летуч, однако, при атмосфер-

ном давлении он не закипает, так как ниже точки кипения ($\approx 108^\circ\text{C}$) с сильным взрывом распадается на RuO_2 и O_2 [7, с. 348].

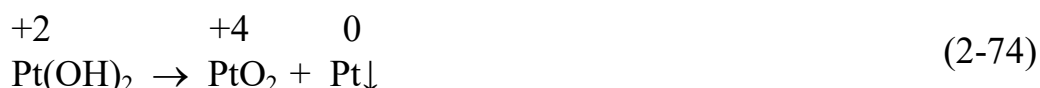


RuO_2 , оксид рутения(IV), в отличие от RuO_4 нелетучий, при прокаливании плавится и разлагается по уравнению [1, с. 440]:



Платина (Pt) в своих соединениях бывает преимущественно *двух- и четырёхвалентной*.

Низшим окислом **платины** является её *монооксид* **PtO** , серовато-чёрный кристаллический порошок. Соответствующий ей *гидроксид* – **Pt(OH)_2** . В токе CO_2 при нагревании $>150^\circ\text{C}$ он частично разлагается на *диоксид* платины и металл [7, с. 369].



Малоустойчивый *триоксид платины* медленно разлагается уже при комнатной температуре; при умеренном нагревании он быстро переходит в *диоксид* [7, с. 369]:

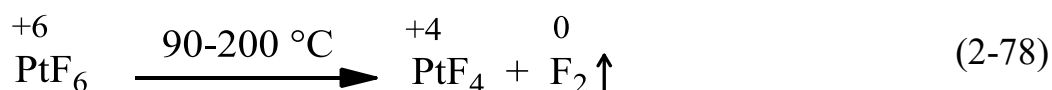
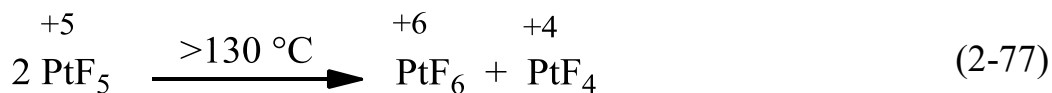


Сравнительно устойчивый **PtO_2** , при сильном нагревании диссоциирует на платину и кислород, не образуя низших оксидов.

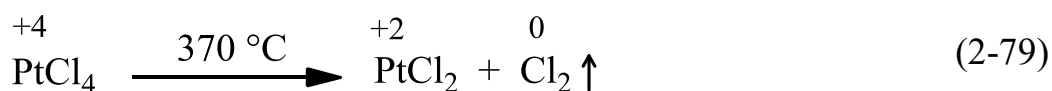
Фторид платины PtF_2 при низких температурах подвергается *диспропорционированию* с образованием *трифторида* и металлической платины [18].



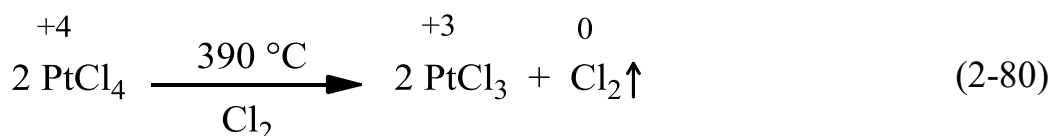
Фториды платины PtF₅ и PtF₆ термически неустойчивы, при нагревании распадаются согласно уравнениям [1, с. 456]:



При нагревании **тетрахлорида платины** до 370 °С образуется **дихлорид** [3, т.2, с.672]:



При более высоких температурах **PtCl₄** разлагается на элементы, а при нагревании в токе газообразного хлора образует **трихлорид** по уравнению [3, т.2, с.671]:



Сульфид платины (IV) при нагревании разлагается на **сульфид платины(II)** и элементарную серу [3, т.2, с.673]:



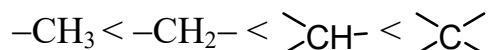
ЛИТЕРАТУРА

1. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.. Химические свойства неорганических веществ. М.: Дрофа, 2007, 637 с.
2. Справочник химика. Т. 2. Л.: Химия, 1971, С. 141.
3. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия, т. 1, 2. М.:Мир. 1971/72, 560/436 с.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. – 408 с.
5. Кузнецов Д.И. Диспропорционирование. Краткая химическая энциклопедия. Т.1.А-Е. М.: Изд. Советская энциклопедия, 1961. – стб. 1264.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979 – 679 с.
7. Реми Г. Курс неорганической химии, т. 2. М.: Мир, 1966 – 833 с.
8. Панкратов А.Н. Диспропорционирование органических соединений, Реакции, протекающие с переносом «гидрид-иона». Саратов: Изд. Саратовского госуниверситета, 2010 – 30 с.
9. Synthesis and Decomposition of Zinc Iodide: Model Reactions for Investigating Chemical Change in the Introductory Laboratory, DeMeo, Stephen., J. Chem. Educ. – 1995. – 72, P. 836.
10. Wang Ping-jan, Yang Bu-zheng, Dai Yong-nian, Liu Yong-cheng. Study on Vacuum Kiln for the Production of Aluminum from Aluminum-Bearing Materials by Carbothermic Reduction-Chlorination // J. Kunming Univ. Sci. and Technol. (Sci. and Tech.) – 2005. – Is. 6, P. 21-23, 33. 10a. Dohmeier, C.; Loos, D.; Schnöckel, H. (1996). Aluminum(I) and Gallium(I) Compounds: Syntheses, Structures, and Reactions. Angewandte Chemie International Edition. 35 (2): 129–149. doi:10.1002/anie.199601291.
11. Keen R.I. J. Inorg. Nucl. Chem. 1962 – 24. – P. 1105.
12. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, ч.3. М.: Мир, 1969. – 592 с.
13. Giefers H., Porsch F. et al. Solid State Ionics. – 2005 – 176, № 13-14. – P. 1327-1332.
14. Mc Carley R.E., Roddi J.W. Inorg. Chem. – 1964 – 3. – 50, 54, 60.
16. Hamako A., Nagamasu M. et al. Kayki ga Khaishi. = J. Jap.Explos. Soc. – 1994. – 55, № 2 – P. 62-64.
17. Никитин М.И., Раков Е.Г., Хустов Р.С. и др. Журнал неорганической химии – 1997. – 48, № 8 – С. 1354-1358.
18. Никитин М.М. Журнал неорганической химии. – 2008. – 53, № 8. – С. 1386-1390.
19. Mc Carley R.E., Brown T.M. Inorg. Chem. – 1944 – 3. – P. 1232.

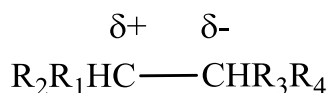
ГЛАВА 3. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Алканы

В алканах первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы образуют следующий ряд жёсткости:

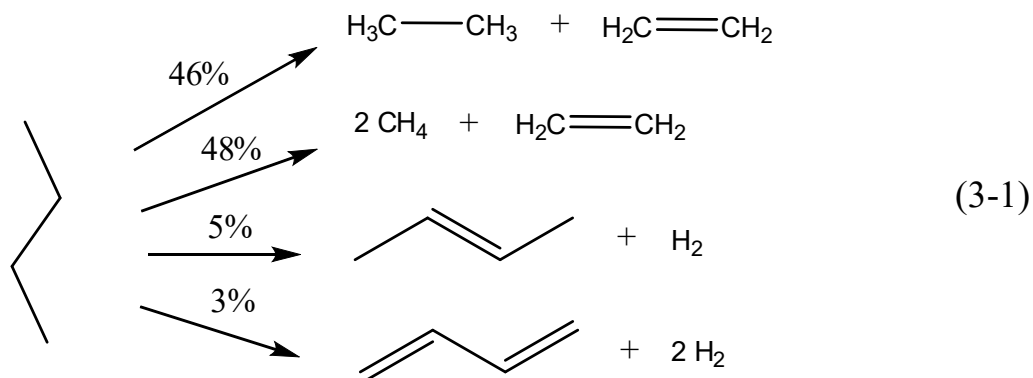


Поскольку химические связи между углеродными атомами в какой-то степени поляризованы (если эти атомы различаются по заместителям), алканы можно рассматривать как соединения, образованные кислотами и основаниями различной жёсткости, что может определять направление распада при достаточном сильных воздействиях.



Так, например, *n*-бутан при температуре 500-600 °С *диспропорционирует* с образованием этана и этилена. Происходит полное разделение жёстких и мягких компонентов [1, с.393-394; 2].

Наряду с этой реакцией при температуре до 600 °С *диспропорционирование* может протекать ещё в трёх направлениях [3, с. 315, 434-444]:



Большой интерес представляет крекинг предельных углеводородов, например, метана. В промышленном масштабе

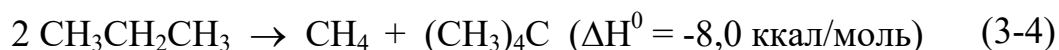
реализована реакция *диспропорционирования* метана при температуре до 1400 °С [4, с.71]



Предельный углеводород *пропан* C_3H_8 характеризуется более мягким компонентом – *метилом*, и более жестким – *метиленом*. При пропускании в смеси с аргоном над танталовым катализатором при 150 °С *n*-пропан *диспропорционирует* на этан и бутан [5]:



Термодинамически выгодно превращение нормальных алканов в разветвлённые, например, *диспропорционирование n*-пропана в тетраметилметан и метан:



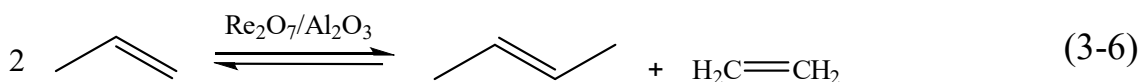
Это находится в согласии с правилом *симбиоза*, согласно которому более устойчивым должен быть углеводород с максимальным количеством или связей С-С $_n$ или связей С-Н, т.е. с более жесткими или более мягкими компонентами при одном атоме [7, с. 1230].

Каталитическое *диспропорционирование* алканов продолжает вызывать интерес учёных. Разработан метод конверсии этана (компонента природного газа) с помощью катализатора из металлических кластеров, гидридов металлов, органометаллических гидридов на носителе из твёрдых привитых полимеров [5]:



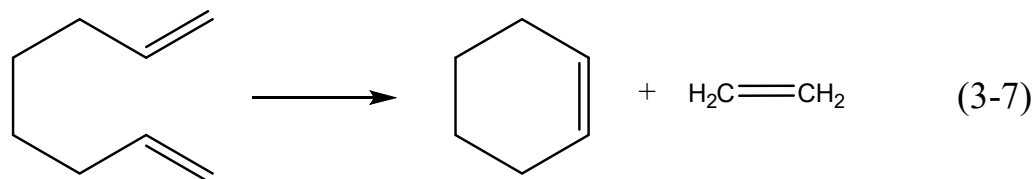
3.2. Алкены

Первыми объектами исследований, связанными с *метатезисом*, были линейные олефины, в частности, пропен [8]¹:

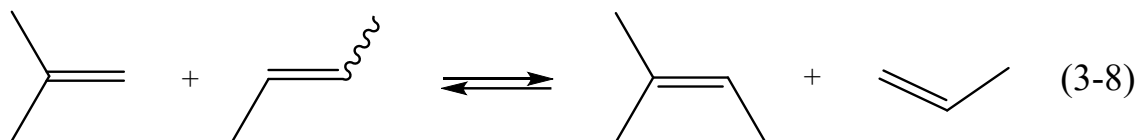


¹ См. (В-19).

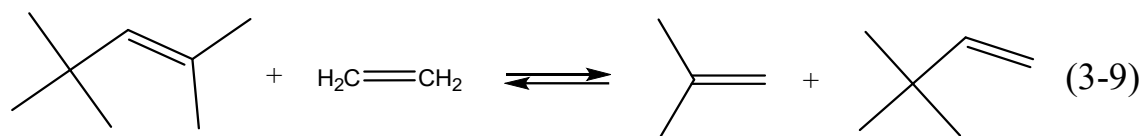
При метатезисе 1,7-октадиена равновесие полностью сдвинуто в сторону циклогексена и этилена [8]:



Наличие в α -олефине алкильного заместителя в положении 2 существенно изменяет его способность к метатезису. Например, в случае изобутилена основные ожидаемые продукты – 2,3-диметилбутилен и этилен – образуются в небольшом количестве [9]. Однако сомататезис изобутилена с бутиленом-2 (или пропиленом) используют при получении изопентена, сырья для производства изопрена [8].



β -Олефины легко вступают в реакцию *метатезиса* как на твёрдых, так и на жидких катализаторах. При использовании этилена продуктами этой реакции являются изобутилен и неогексен (полупродукт при производстве синтетического мускуса) [8]:

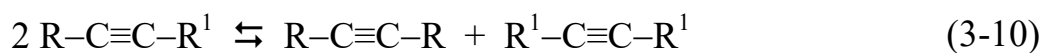


Метатезис алкенов можно проводить в ионных жидкостях – расплавах солей, жидких при комнатной температуре [11-13]. Впервые такую реакцию провели с 2-пентеном $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ в присутствии катализатора $\text{W}(\text{OAr})_2\text{Cl}_2$, растворённого в $\text{BMIM}^+\text{Cl}^- - \text{AlCl}_3 - \text{EtAlCl}_2$ ($\text{BMIM}^+ = 1$ -н-бутил-3-метилимидазолий) [10, с.16].

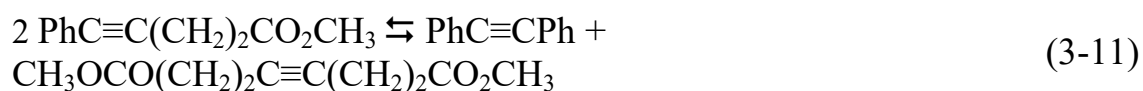
Для метатезиса 1-гексена $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ использовали ионную жидкость $\text{BMIM}^+[\text{BF}_4]^-$. При этом эффективными оказались гораздо более дешёвые катализаторы – WCl_5 и MoCl_5 . Степень конверсии 1-гексена оказалась близкой к термодинамическому пределу. Реакция проходила при комнатной температуре. При добавлении в реакционную смесь Ar_4Sn , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}=\text{O}$ или некоторых кремний-органических соединений активность катализатора возрастала в 1.5–2 раза, а селективность повышалась до 97–99% [11].

3.3. Алкины

Метатезис ацетиленов (пропин, бутин-1, пентин-2, гексин-3, 1-фенилбутин-1) также достаточно хорошо изучен [8, с. 6]. По аналогии с олефинами метатезис ацетиленовых углеводородов протекает через полный разрыв и образование новых тройных $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей:



Проведён также метатезис функционализированных ацетиленов:

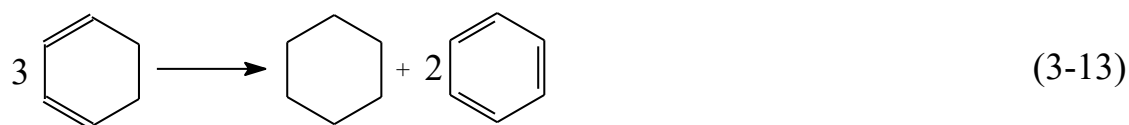
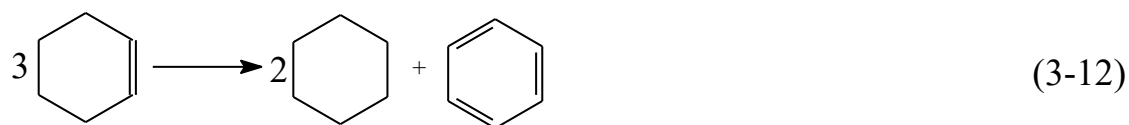


Раскрывая циклические ацетилены, можно получать полимеры полиеновой структуры.

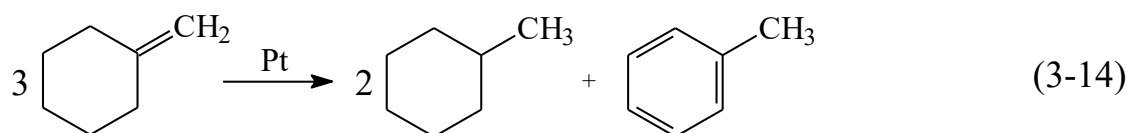
3.4. Алициклические углеводороды

Циклогексеновые и циклогексадиеновые углеводороды также способны к *диспропорционированию*. Уже упомянутая¹ реакция Н.Д. Зелинского гладко протекает при 100–200 °С в присутствии платинового или палладиевого катализатора [10, с.12; 20, с.1066]:

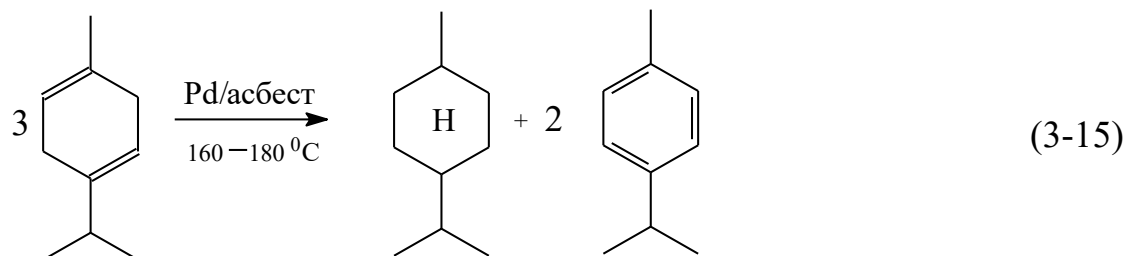
¹ См. (В-39, 40).



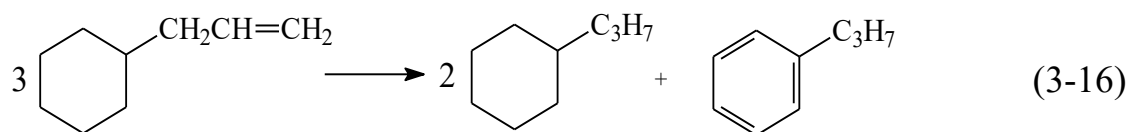
“Необратимый катализ” распространён и на циклоалкены с кратными связями в боковой цепи. Метиленициклогексан превращается в смесь метилциклогексана и толуола [14; 15, с. 2055],

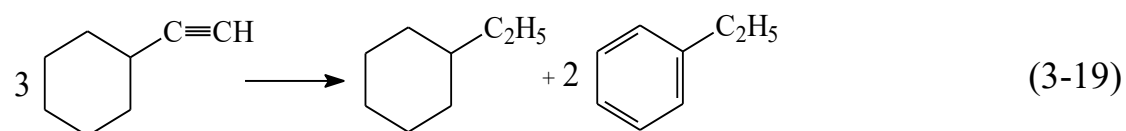
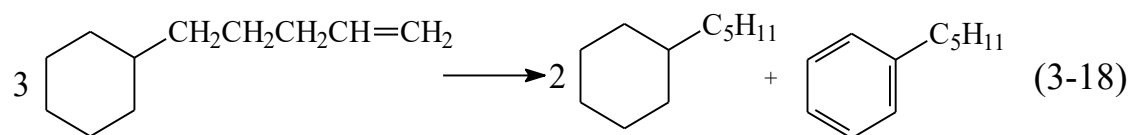
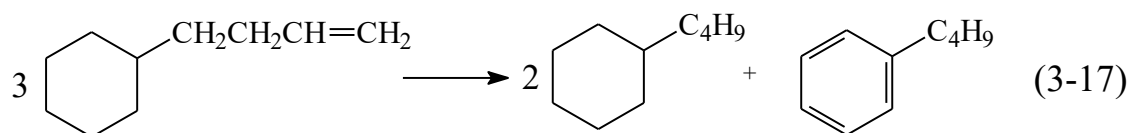


изомерные ментадиены превращаются в ментан и *n*-цимол над Pd на асбесте при 160 – 180 °С [3, с. 315, 434–444].

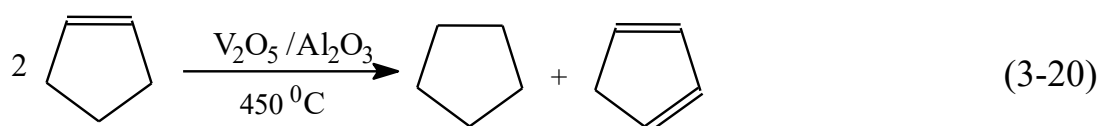


Циклогексаны и циклогексены с двойными и тройными связями в боковой цепи ведут себя аналогично, превращаясь в смеси ароматического и гексаметиленового углеводородов. Длина боковой цепи и положение в ней кратной связи не влияют на перемещение последней в кольцо [16-18].



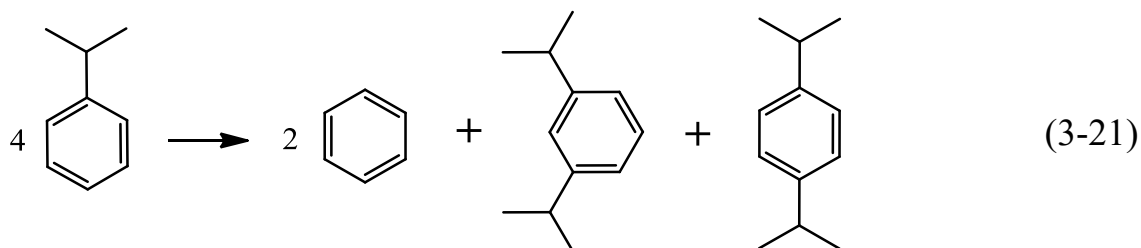


Необратимый катализ наблюдается и в ряду циклопентенов. *Диспропорционирование* приводит к цикlopентану и 1,3-циклопентадиену [19, с. 1084; 20; 21, с. 185]:



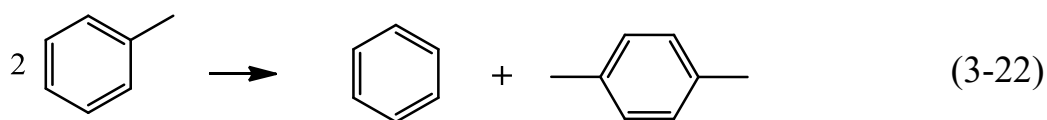
3.5. Ароматические углеводороды

При *диспропорционировании* кумола получают бензол и смесь *м*- и *п*-диизопропилбензолов [22]

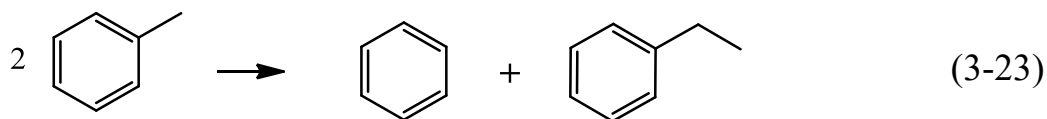


Процесс протекает при 100–300 °С, давлении 20–50 кПа. В качестве катализатора использованы молекулярные сита (морденит, β-цеолит) с размером пор 6 Å.

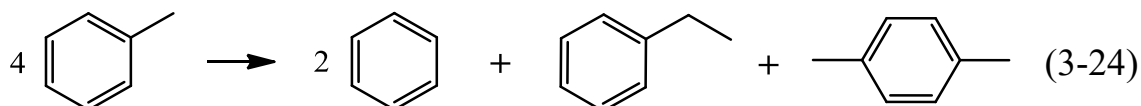
Кислотные цеолиты типа пентасила меняют направление *диспропорционирования* толуола с алкилирования бензольного кольца



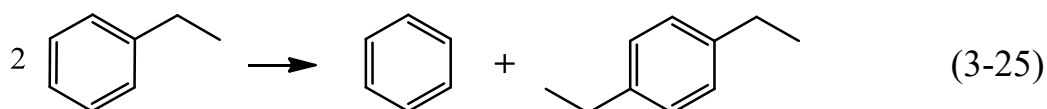
на алкилирование боковой цепи:



Конверсия в процессе (3-24) в целом составляет единицы процентов и сопровождается образованием и *м*-изомеров [23].



На высококремнистых цеолитах этилбензол *диспропорционирует* до бензола и диэтилбензолов [24]:



3.6. Галогенуглеводороды

Алифатические галогенуглеводороды способны к реакции *диспропорционирования* при нагревании [7; 25].



Фторметан *диспропорционирует* на метан и тетрафторметан с выделением тепла ($\Delta H = -151$ кДж/моль) [4, с.658; 26]¹.



Изучена дисмутация фреона CFC-12 в CFC-13 [27].

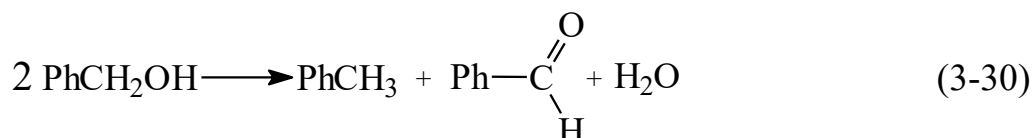


Катализатором процесса является $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Селективность образования CClF_3 (CFC-13) достигает 70%, при конверсии CCl_2F_2 (CFC-12) до 85%.

¹ См. (B-15).

3.7. Спирты и фенолы

Первичные ароматические спирты *диспропорционируют* на ароматические углеводороды и альдегиды [28]. В качестве катализаторов используется триоксид метилрения CH_3ReO_3 .



Аналогично протекает *диспропорционирование* бензильного спирта при окислении с катализом Au–Pd-наночастицами на подложке из оксидов титана или ниобия. Смена подложки на оксид магния или цинка подавляет диспропорционирование в пользу прямого окисления до бензальдегида [29].

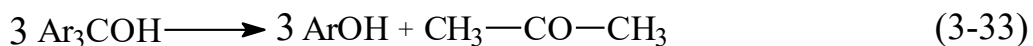
Вторичные спирты в солянокислой среде *диспропорционируют* до углеводородов и кетонов. То есть, в этой реакции происходит полное разделение жёстких и мягких лигандов [30; 31, с. 203]



Аналогично происходит *диспропорционирование* производных диарилметанола в суперкритической воде (435 °C, $\rho=0.3 \text{ г/см}^3$) [32]

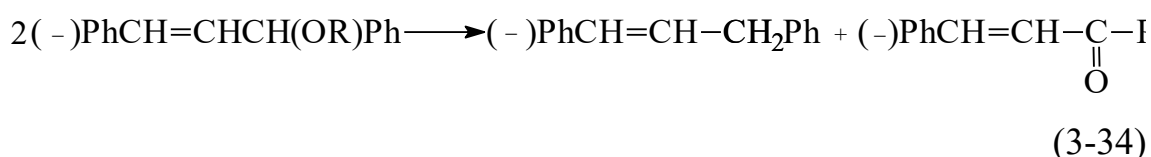


Третичные ароматические спирты *диспропорционируют* на фенолы и карбонильные соединения. Реакция проходит при 70 °C в ионной жидкости в присутствии катализатора – кислотной смолы Амберлит IR-120. Время реакции составляет 30–60 мин [33].

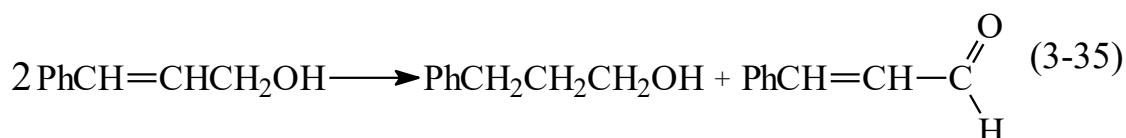


Аналогично ведут себя третичные алифатические и алициклические спирты с выходом карбонильных соединений от умеренных до хороших.

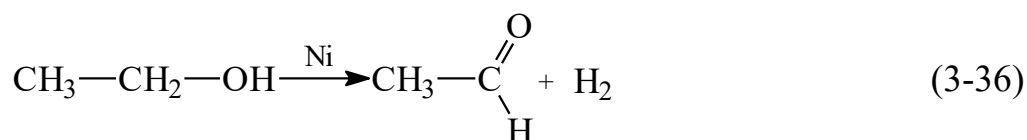
Аллиловые спирты, их эфиры и ацетаты подвергаются высокоселективному и аллиловому восстановлению до алкенов и α,β -ненасыщенных кетонов в присутствии каталитической системы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [34].



В присутствии катализатора $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{n}_2\text{-O}_2)[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$ коричный спирт диспропорционирует до 3-фенилпропанола и коричневого альдегида [35]



Алифатические спирты (например, этанол), состоящие из мягкого кислотного компонента (этила) и жёсткого основания (гидроксила), подвергаются *диспропорционированию* – реакции дегидрирования и образованию уксусного альдегида и водорода и реакции дегидратации с образованием этилена и воды [36]



2,6-Дитретбутилфенол в присутствии катализатора Н-МСМ-41 при 100 °С *диспропорционирует* на 2-третбутилфенол и 2,4,6-тритретбутилфенол [37].

3.8. Альдегиды и кетоны

Для альдегидов характерны реакции самоокисления-самовосстановления.

Муравьиный альдегид состоит из мягкого кислотного компонента (метилен) и жёсткого основания (карбонил) [7, с. 1230].¹

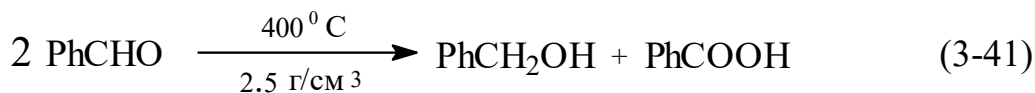


Это реакция *диспропорционирования* согласуется с принципом сферической симметрии [38].

Бензальдегид способен к реакции *диспропорционирования* в сверхкритической воде (400 °С, $\rho=0.5 \text{ г/см}^3$). При этом он распадается на бензол и угарный газ с выходом 16 % в течение 4 часов [39].



Для ароматических альдегидов характерна реакция Каниццаро – окислительно-восстановительное *диспропорционирование* (3-40) в соответствующие спирт и кислоту под действием щелочей [40].²



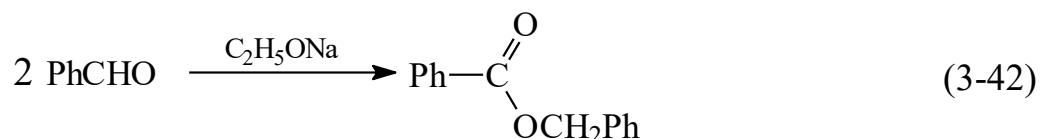
В сверхкритической воде могут протекать некаталитические реакции *диспропорционирования* бензальдегида (3-41), подобные реакции Каниццаро [39].

Ароматическим альдегидам свойственна также реакция *диспропорционирования* с образованием сложных эфиров в

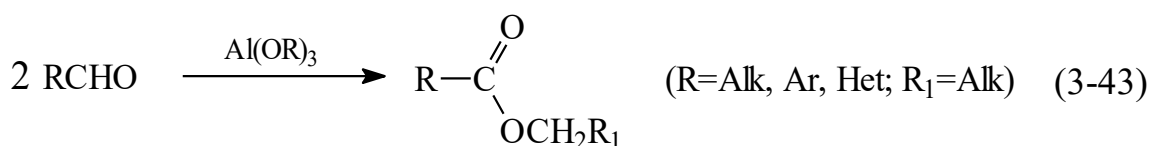
¹ См. (В-25).

² См. (В-9).

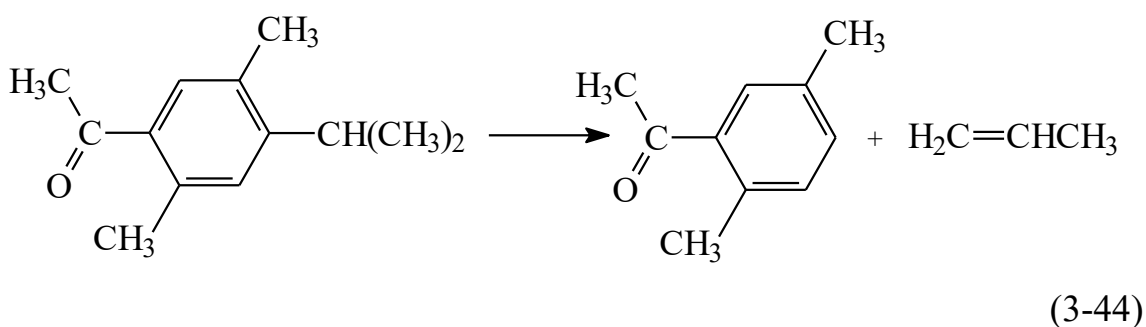
присутствии алкоголята натрия (реакция Тищенко-Кляйзена) [21, с.394].



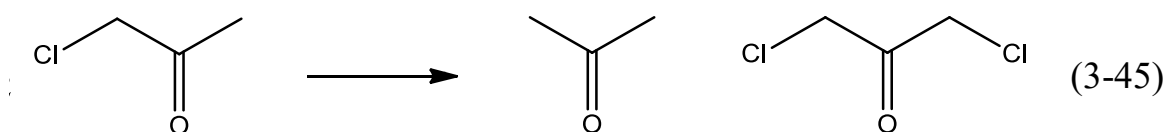
Для алифатических, ароматических и гетероциклических альдегидов реакция возможна в присутствии алкоголята алюминия [21, с.394; 41, 42].



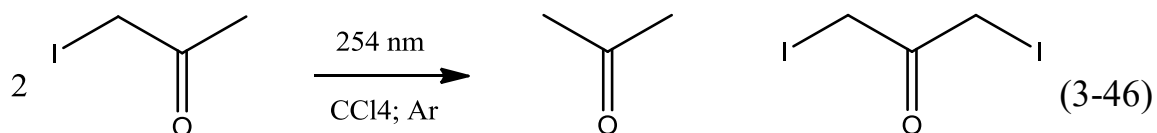
Катализатор AlCl_3 (2.7 моль)- NaCl (0.6 моль) вызывает *диспропорционирование* 2,5-диметил-4-изопропилацетофенона, с разрывом C-C-связи, на 2,5-диметилацетофенон и пропилен [43, с. 252; 44]. Процесс протекает при 100 °С в течение 4-х часов. Выход продуктов достигает 77 %.



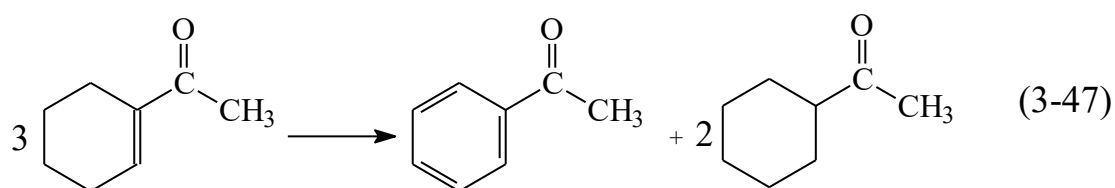
В присутствии платинового катализатора 1-хлорацетон *диспропорционирует* на 1,3-дихлорацетон и ацетон [45].



1-Йодацетон подвергается *фотодиспропорционированию* [48, 49].

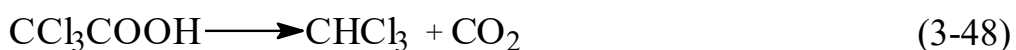


Ацетилциклогексен на палладиевом катализаторе при 150 °С *диспропорционирует* на ацетофенон и ацетилциклогексан [46; 47]. Эту реакцию можно рассматривать как новый пример «необратимого катализа» для циклоалкеновых соединений.



3.9. Карбоновые кислоты¹

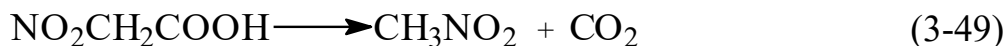
Для α-галогенированных жирных кислот и их солей существует правило, что «разрыхляющее действие» атома галогена на карбоксильную группу растёт с увеличением атомного веса галогена. Например, трихлоруксусная кислота может перегоняться без разложения и медленно разлагается только при температуре выше 200 °С [50; 51, с. 815].



Калиевая соль трибромуксусной кислоты *диспропорционирует* на бромформ и бикарбонат при растворении в ацетоне.

Аналогично ведут себя α-нитро- и α-аминокарбоновые кислоты. Особенно легко декарбоксилируются α-нитрокарбоновые кислоты. Нитроуксусная кислота, например, уже при кипячении с водой или при растворении натриевой или калиевой соли в разбавленной серной кислоте превращается в нитрометан и CO₂.

¹ См. (B-50-52).



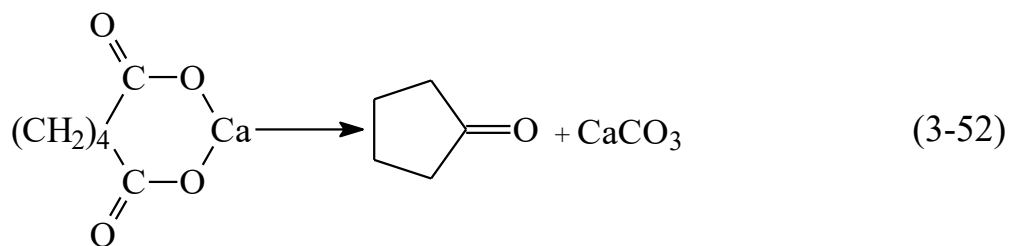
Если кальциевые (бариевые, ториевые) соли одноосновных алифатических карбоновых кислот подвергнуть реакции декарбоксилирования сухой перегонкой, то образование кетонов алифатического ряда становится основной реакцией [51, с. 818].



Применяемый в технике способ кетонизации жирных кислот, по которому пары карбоновой кислоты при $t \approx 300^\circ\text{C}$ пропускают над кальциевыми, бариевыми или ториевыми окисными катализаторами, химически аналогичен методу сухой перегонки [51, с.819].



При сухой перегонке кальциевых солей дикарбоновых кислот гладко получаются циклические кетоны. Так, например, адипинат кальция при нагревании до 300°C превращается в циклопентанон [51, с. 818; 52]:

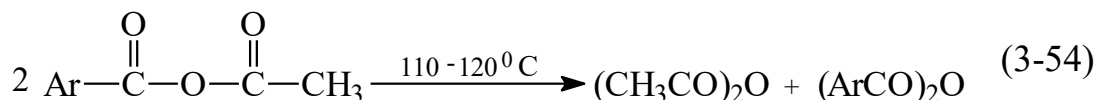


Кальциевые соли пимелиновой (C_7) и пробковой (C_8) кислот *диспропорционируют* в циклогексанон и циклогептанон, соответственно.

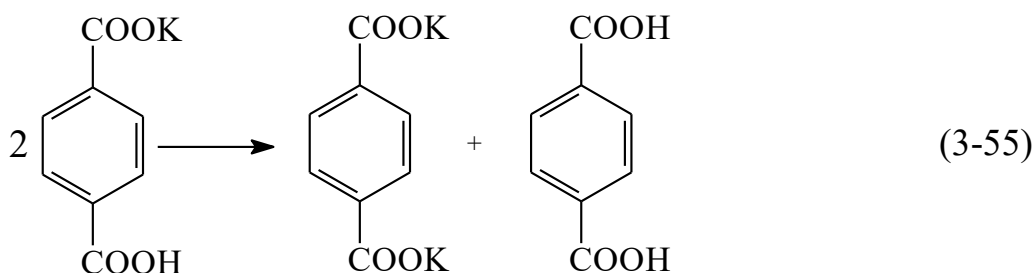
Ацетонитрил в присутствии катализатора La–Ce/MgO *диспропорционирует* на акрилонитрил и синильную кислоту [53]:



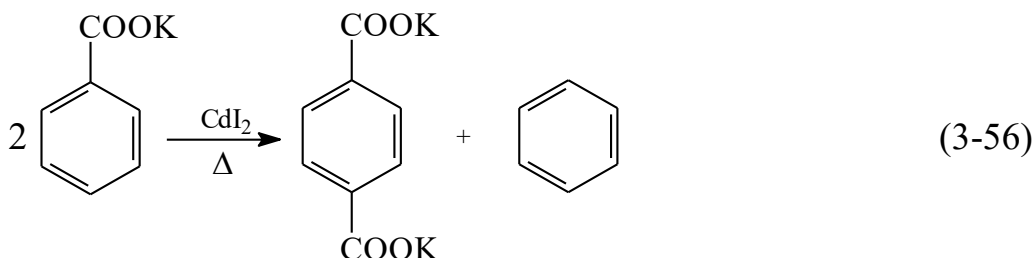
Смешанные ангидриды при нагревании *диспропорционируют* до симметричных ангидридов [1, с.1701]



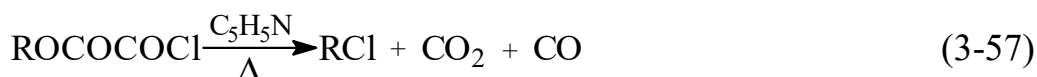
Кислые соли дикарбоновых кислот при *диспропорционировании* образуют смесь солей этих кислот и самих кислот [54]:



Для карбоновых кислот и их производных характерна реакция перераспределения карбоксилатных групп, принадлежащих двум одинаковым или разным молекулам. Так, бензоат калия *диспропорционирует* на терефталат калия и бензол [55; 31, с.203]:

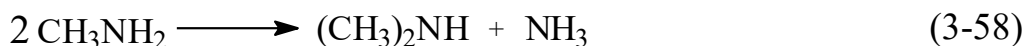


Алкилхлорглиоксилат в присутствии пиридина при нагревании распадается с образованием алкилхлорида, диоксида и монооксида углерода [56; 57, с.116]:



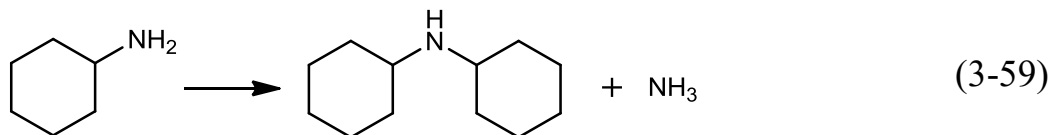
3.10. Азотсодержащие органические соединения

Диспропорционирование метиламина сопровождается образованием диметиламина и аммиака

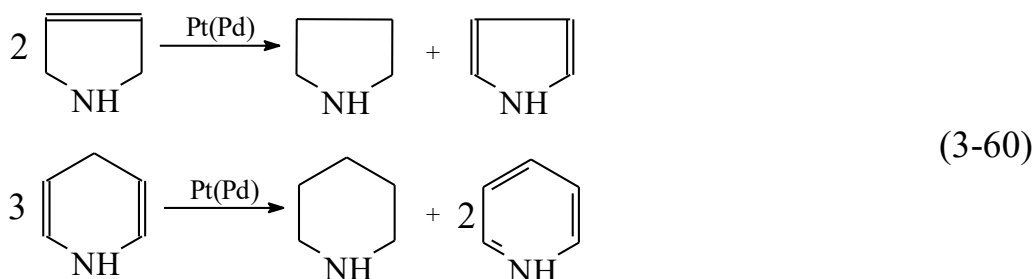


Катализатором процесса являются Pd/SiO₂ [58] или цеолиты NaM, HM, NaHM и KHM [59].

Аналогично *диспропорционирует* циклогексиламин



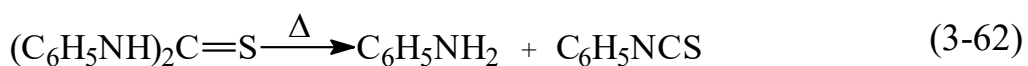
Эта реакция протекает в присутствии водорода на предварительно восстановленном водородом медь-цинк-хром-алюминиевом катализаторе при 160-200 °С [60].



Вторичный диаллиламин *диспропорционирует* на третичный и первичный амины. Процесс протекает в атмосфере CO₂ при давлении 20 атм, 80 °С, в присутствии 0,5 мол. % Pd(PPNH₃)₄ [61].



Нагревание диарилтиомочевины приводит к её *диспропорционированию* на ариламины и арилизотиоцианаты [62, с. 34].

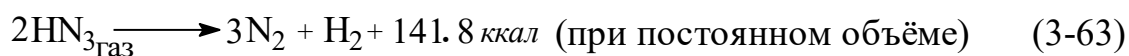


Диспропорционирование азотсодержащих гетероциклов с этиленовым фрагментом (–CH=CH–) происходит по схеме реакции Н.Д. Зелинского [21, с.185; 20].¹

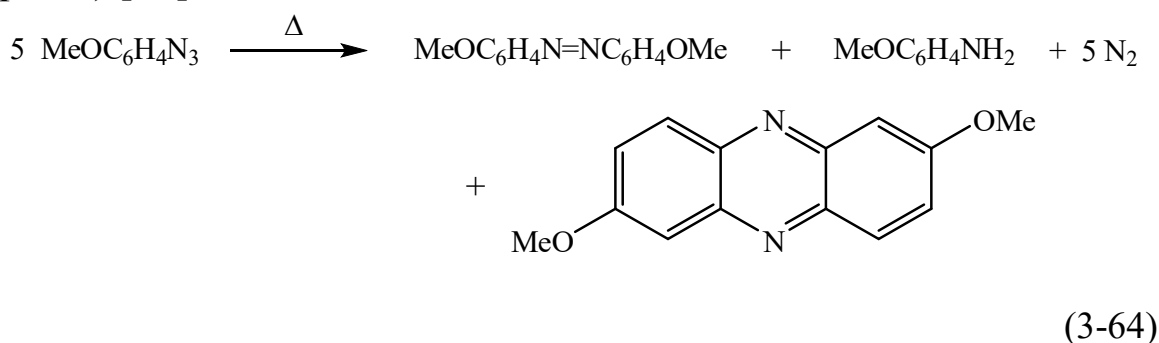
Азотистоводородная кислота (азоимид) HN₃ – сильно эндотермическое соединение, крайне неустойчивое (взрывча-

¹ См. (В-41).

тое), её пары при соприкосновении с нагретыми предметами с большой силой взрываются [63, с. 651].

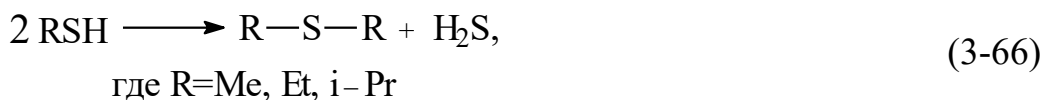


Органические азиды RN_3 также являются неустойчивыми соединениями и при термическом или фотохимическом воздействии *диспропорционируют* с выделением азота (подобно перегруппировке Курциуса, реакции идут через *нитрены*) [64]:



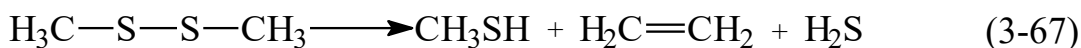
3.11. Органические соединения серы

Низшие алкантиолы *диспропорционируют* в симметричные диалкилсульфиды:

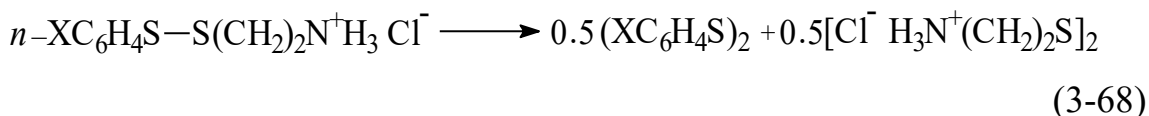


Процесс протекает на модифицированном алюмосиликатном катализаторе. Скорость реакции меняется в ряду [65]: $i-\text{Pr} > \text{Et} > \text{Me}$.

Диметилдисульфид в присутствии воды при 350°C под действием катализаторов кислотного-основного типа превращается в метантиол [66]:

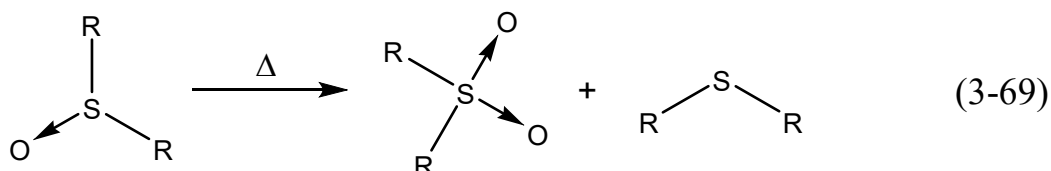


Еще один пример *диспропорционирования* серосодержащих органических веществ происходит с участием несимметричных дисульфидов при облучении их светом (или при нагревании):



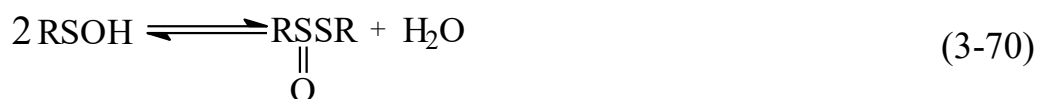
По влиянию на устойчивость различных дисульфидов к действию света заместители X можно расположить в ряд: $\text{H} < \text{CH}_3 \sim \text{CH}_3\text{O} < \text{Cl} < \text{NO}_2$, а в случае термического разложения – в ряд: $\text{NO}_2 \ll \text{Cl} < \text{H} < \text{CH}_3 \leq \text{CH}_3\text{O} \leq 2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3$. Скорость реакции линейно коррелирует с σ -константой Гаммета. Предполагается, что образующийся в результате процесса расщепления тиолят-ион, обладая каталитическим действием, вызывает нуклеофильное разложение дисульфида [71, гл.5 [215]].

Для сульфоксидов *диспропорционирование* характерно вне зависимости от строения заместителей.

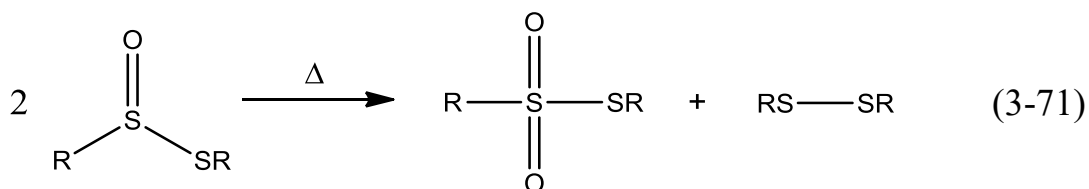


Считают, что обмен кислорода осуществляется через образующийся из двух молекул четырёхчленный цикл [71, с. 17].

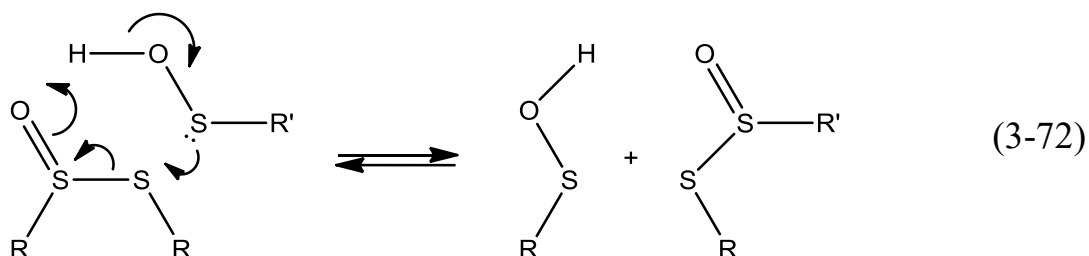
Сульфеновые кислоты или их соли в водном растворе димеризуются с образованием тиолсульфинатов [67, с. 423; 84]:



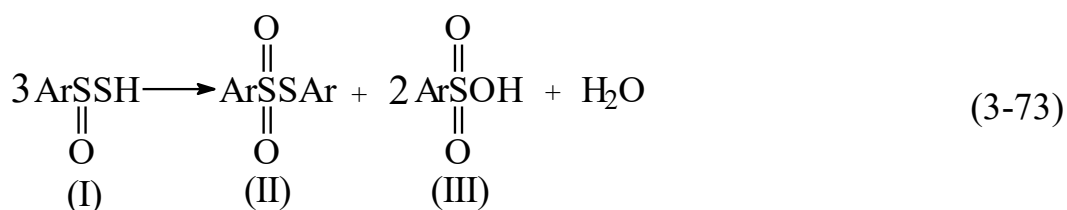
Последние легко подвергаются термическому разложению, диспропорционируя с образованием равных количеств дисульфида и тиолсульфоната [71, с. 424; 31, с. 204; 70]. Эта реакция происходит быстрее в кислой среде, чем в щелочной.



Диспропорционирование сульфеновых кислот и тиолсульфинатов приводит к образованию несимметричных тиолсульфинатов. Между сульфеновыми кислотами и тиолсульфинатами происходит быстрый обмен, в результате чего устанавливается равновесие с несимметричными тиолсульфинатами. Сульфеновые кислоты ведут себя как S-нуклеофилы [67, с. 423; 69].

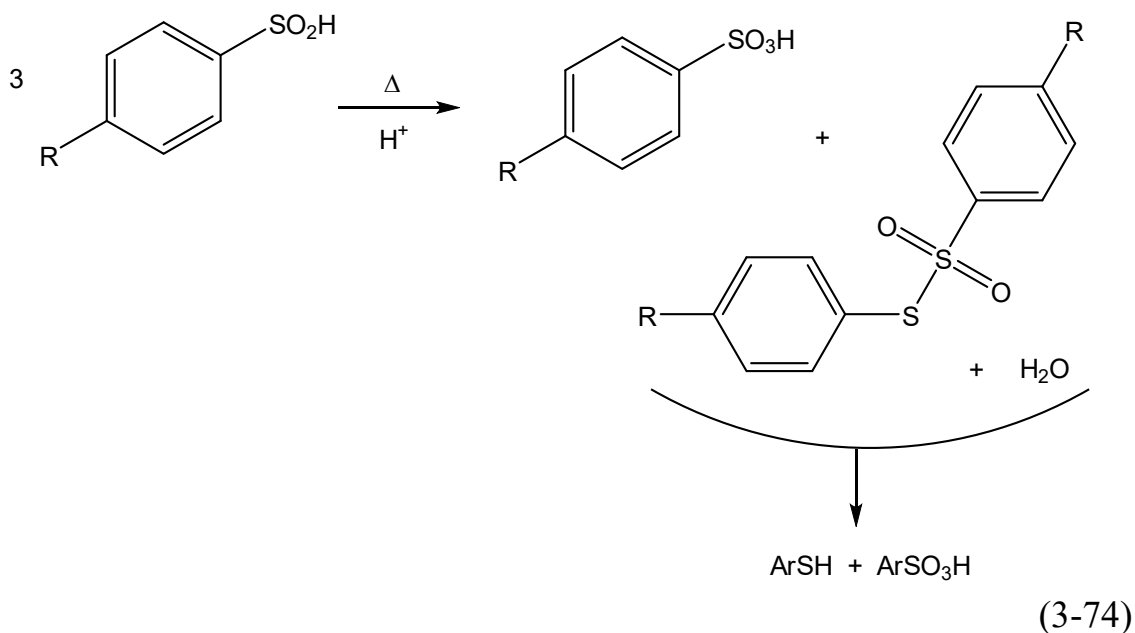


Тиолсульфиновые кислоты (I) также легко подвергаются *диспропорционированию* в интервале температур 25–100 °С в тиолсульфонаты (II) и сульфоокислоты (III) [71, с. 406–407; 72, 73]:



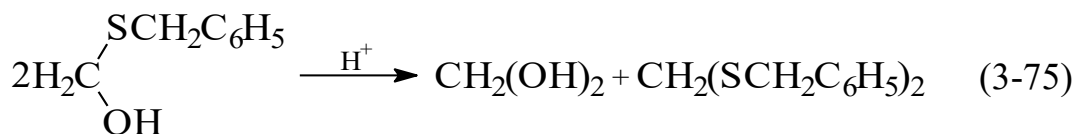
Сульфиновые кислоты – органические производные сернистой кислоты $\text{R-SO}_2\text{H}$ – очень неустойчивы и легко подвергаются *диспропорционированию* и разложению [71, с. 406 сл., 440]. Ароматические сульфиновые кислоты более стабильны, чем кислоты жирного ряда. Наименее устойчивы жирные сульфиновые кислоты [71, с. 444]. *Диспропорциони-*

рование протекает в интервале температур 25 – 100 °С , при этом ароматические сульфоновые кислоты превращаются в соответствующие сульфоновые кислоты и эфиры тиолсульфонокислот, которые далее подвергаются гидролизу с образованием тиофенолов и сульфоновых кислот [74, с. 393]:



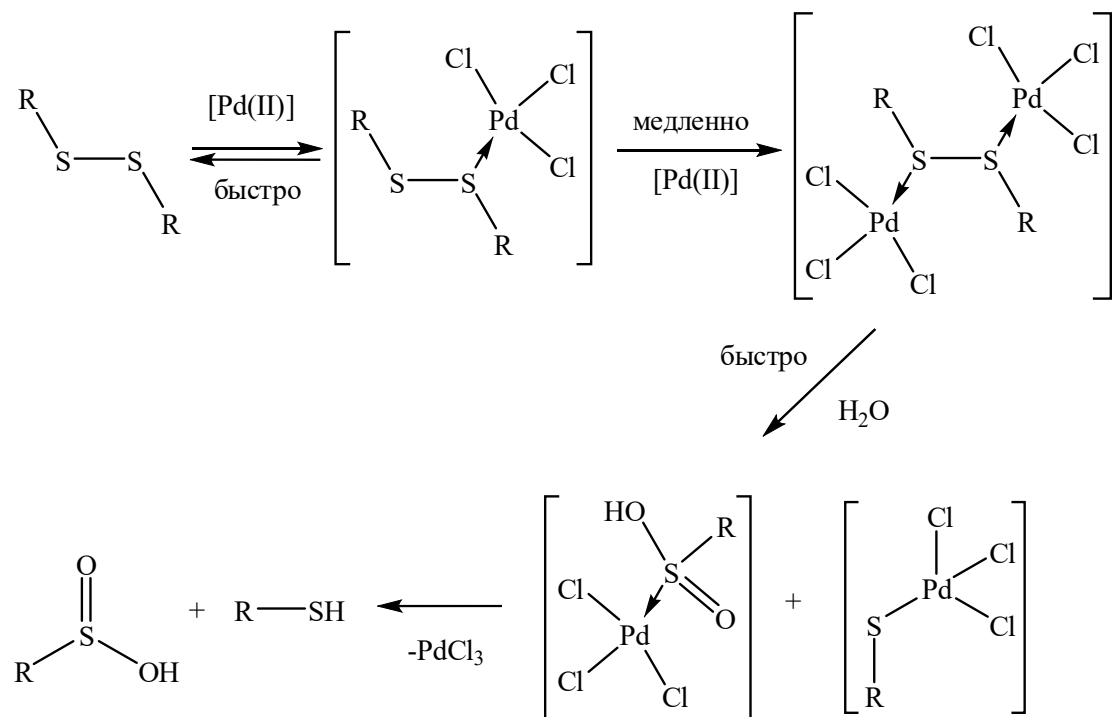
При детальном исследовании было показано, что в среде уксусной кислоты, содержащей 0.5–5% воды и 0.0–1.3 моля серной кислоты при 70°С диспропорционирование идёт со скоростью, достаточной для измерения констант реакции [71]. Найдено, что скорость диспропорционирования увеличивается с электронодонорностью заместителей (корреляция с σ^+ -константами) [71].

К диспропорционированию в присутствии следовых количествах кислоты склонен *гемитиоформаль* [7, с. 1230]:



Запускаемое ионами палладия (II) диспропорционирование S-S связи в dl-гомоцистине (а) и 3,3'-

дитиодипропионовой кислоте (b) изучено спектрометрически и квантовохимически в [75, 76]:



R=CH₂CH₂CH(NH₂)COOH (a), CH₂CH₂COOH (b)

(3-76)

ЛИТЕРАТУРА

Алканы

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник в 4 ч. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 1999. – 2336 с.
2. Kurts A.L., Genkina N.K., Mocias A., Beletskaya I.P., Reutov O.A. *Tetrahedron*. – 1971.–V. 27. – P. 4777.
3. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. Издание 2-е перераб. и доп. – Л.: Гос. научно-тех. изд-во хим. лит-ры, 1959. – 810 с.
4. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия (под ред. Н.К. Кочеткова) Т.1. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
5. Lefort Laurent, Maundr Barry, Sunley Genn, BP Lavera – FR et BP. *Chemicals Ltd.* – N 0207065; Способ получения алканов. *Procede de fabrication d' alcanes*. Заявка 2840605. Франция.
6. Long L.H., Sackman J.F. *Trans. Faraday Soc.* 1955. – 51. – P.1062.
7. Пирсон Р.Д., Зонгстад И. *Усп. Химии*. – 1969. – Т. 38, №7 – С. 1223–1243.

Алкены

8. Кашковский В.И., Григорьев А.А. Метатезис олефинов – прошлое, настоящее, будущее. Катализ и нефтехимия. – 2006. – №14. – С.1–10.
9. Коршак Ю.В., Тленкопачев М.А. *Журнал Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*. – 1989. – 34 (6), 665.
10. Панкратов А.Н. Диспропорционирование органических соединений. Реакции, протекающие с переносом «гидрид-иона». Ионное гидрирование. Суперкислоты и супероснования. Метатезис алкенов. Саратов: Изд. Саратовского государственного университета. 2010. – 30 с.
11. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. – М: Изд. МГУ, 2005. – 272 с.
12. Панкратов А.Н. Избранные главы электрохимии органических соединений. Ионные жидкости. – Саратов: Изд. Саратовского ун-та, 2011. – 132 с.
13. Золотов Ю.А. Ионные жидкости. *Журнал аналитической химии*. 2012. – Т.67, №5. – С. 451–452.

Алициклы

14. Левина Р.Я. Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов. – М.: Изд. МГУ, 1949. 254 с.
15. Зелинский И.Д., Казанский Б.А. *Ber.* 1924. – S. 57.
16. Левина Р.Я., Цуриков Ф.Ф. *ЖОХ* – 1934. – 4. – С. 1250.
17. Левина Р.Я., Черняк М.И. *ЖОХ* – 1937. – 7. – С. 402.
18. Левина Р.Я., Голуб Г.В., Смирнов К.М. *ЖОХ* – 1939. – 9. – 825.
19. Зелинский Н.Д., Глинка Н.А. *ЖРФХО*, 1911. – Т.43. С.1084.
20. Зелинский Н.Д., Павлов Г.С. *Ber.*, 1924. – Bd. 57, N 6. – S. 1066-1070.
21. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М: Химия, 1976. – 528 с.

Арены

22. Пат. 6933419 МПК7C07 C 15/12; Exxon Mobil Oil Corp., Weber R Beryan Francis., Santiesteban Joze Guadala de – 09/844051; заявл. 27.04.2001; опубл. 29.08.2005; НПК 585/475.
23. Волошина Ю.Б., Иваненко В.В., Патриляк К.И., Маиза И.А., Ионин В.А. Теоретическая и экспериментальная химия. – 2009 – 45, №2 – С. 108-111.

24. Котлов С.Э., Скорпикова С.А., Шмидт Ф.К. Катализ в биотехнологии, химии и химической технологии. Материалы Всероссийской научной конференции 17.05.1999 г. Тверь, 1999. С. 49-53.

Галогенуглеводороды

25. Parker A.J., J. Chem. Soc. 1961, 1328.
26. J. Hine, J. Amer. Chem. Ser., 1963, – 85, – 3239.
27. Venigopal A., Rao K.S. Rama, Prasad P.S. Sai, Rao P. Kama. J. Chem.Soc., Chem.Comm. – 1995. – No.23. – P. 2377–2378.

Спирты и фенолы

28. Zhu Zuolin, Espenson James H. J.Org.Chem.–1996. 61, No 1. P. 324–328.
29. Sunkar M., Nowis Ka E., Mutching S.G. Chem.Eur.J.–2011.–17, № 23 – P. 6524–6532.
30. Balfe M.P. e.a. – J. Chem. Soc. – 1952, P.790.
31. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. Справочник. М.: Химия, 1982. – 440 с.
32. Hatano Bunpei, Kadokawa Jun-Ichi, Tagaya Hideyuki. Tetrahedron Lett. – 2002 – 43, № 53. P. 5858–5861.
33. Bhatti Nishi, Surma Kiladir, Cosmani Armit. Chem.Lett. – 2008 – 33, № 5. – 496-497.
34. Wang Jialiang, Huang Wen, Zhang Zheng-Xung, Xiang Xu, Lin Ruiting, Zhong Xigeng. J.Org.Chem. 2009 – 74, № 9. – P. 3299-3304.
35. Esteruelas M.A., Garcia – Obregon T., Olivan M. Organometallics. – 2011. – 30, № 23. – P. 6402–6407.
36. R.G. Pearson. Химическая жёсткость. Copyright. 1977. – Wiley – VCH, Verlag, Weinheim, ISBN. 3–527–29482–1.
37. Wali Anil, Das Jagannath et al. Green Chem.: An International Journal and Green Chemistry Resource. – 2002. – 4, No 6. – P. 587-591.

Альдегиды и кетоны

38. www. Metasynthesis.com. Mark R., Leach. 2014.
39. Nagai Yasu haru, Matu baysi Noubuyuki Masuru. Chem.Lett. – 2004 – 33, № 5. – P. 622-623.
40. Органикум. Практикум по органической химии в 2 томах. – т.2/ перевод с немецкого. – М.: Мир. 1979 – с. 183-188.
41. Тищенко В.Е. ЖРФХО. – 1906 – 38 – с.355, 482, 540, 547.
42. Андреева И.В., Турбина А.И. ЖОрХ. – 1974 - № 7. С. 1392-1398.
43. Каталитические свойства веществ.–Киев, Наукова думка, 1968.– 1464 с.
44. Baddeley G., Varma S. J.Chem.Soc. – 1957. – P. 2727.
45. Пат. 736790 США, МПК C07C 45/63 (2006.01) C 07 D 301 102 (2006...) Dow Global Technologies Inc., Dettloff M.J., Null M.J. - № 10/558623; Заявл. 24.03.2005; опубл. 22.04.2008 МПК 568/04.
46. Черепок В.И. Каталитические превращения на основе 1-ацетилциклогексена. Автореферат дисс. к.х.н. – Минск, 1979, с.5.
47. Козлов Н.С., Жавмерко К.А., Черепок В.И. ДАН БССР.–1975–19, № 10 – С. 909.
48. Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Клыба Л.В., Токарева И.А., Воронцов Н.Г. ЖОрХ.–2008–44, № 10.–1500-1571.
49. Шагун В.А., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. ЖОрХ. – 2009 – 45, № 11. – С. 1622-1626.

Карбоновые кислоты

50. W. Wislicenus, A. Endres. – Ber. – 1902. – Bd. 35. – S. 1757.
51. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Под редакцией проф. Н.Н.Суворова. М.: Химия. 1968, 944 с.
52. I.F. Thorpe, G.A.R. Kon. Org. Synth. – 5. – P. 37.
53. Дедов А.Г., Локтев А.С., Пархоменко Н.В., Карташова М.Н. Химическая технология. Тезисы докладов. Международная конф. по хим. технологии. ХТ07, Москва, 17-23 июня 2007 и регион. Центр.-азиат. Междунар. конф по хим. Технологии. Ташкент, 6-8 июля, 2007. – Т. 3 –М: 2007 – С. 380-381.
54. Пат. 6441125, США, МПК C07 с 51/42, Mossi X Chisolfi Overseas S.A., Browncombe Thome S., Fairchild - № 09/643587; заявл. 22.08.2000; опубл. 27.08.2002; НПК 562/485.
55. Ogata J. e.a. J.Amer.Chem.Soc. – 1975. – 29. – P. 6005.
56. S.I. Rhoadis and R.E. Michel. J.Amer.Chem.Soc. – 1963. – 85. – P. 585.
57. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия (под ред. Н.К. Кочеткова), т.4 – М: Химия, 1983.

Азотсодержащие органические соединения

58. Migon R.A., Meitzner G., Mykytka W.I., Sinfelt J.H. Catal. Lett. – 1995. – 31,1. – P. 27–35.
59. Guo Jian-wei, Wang Le-fu, Cui Yang-dell Huanan ligong daxue хуебао. Zuran Rexue ban N.J.S. China Univ.Technol. Natur Sci. Ed. – 2001. – 29, № 10. – P. 1-5.
60. Пат.2408573 Россия, МПК C07с 21/35 C07с 209/64 (2006.01) Попов Ю.В., Шишкин Ю.В., Латышева С.Е., Панчехин В.А., Златогорская М.К. Волг. ГТУ № 2009128924/04; заявл. 27.07.2009; опубл. 10.01.2014.
61. Sakamoto Masato, Shimiru Isao, Yamamoto Akio. Bull.Chem.Soc. Jap – 1996. – 69, 4. – P.1065-1068.
62. Гетероциклические соединения/ Под ред. Р.Элдерфилда. Т. 4. (Перевод с англ. под ред. Ю. К. Юрьева). – М: Изд-во иностранной литературы, 1955. – 539 с.
63. Реми Г. Курс неорганической химии, т. 1. – М: Мир, 1963. – 920 с.
64. Попова Р.Я. Азиды органические. Химическая энциклопедия, т.1. М.: Советская энциклопедия, 1988. – С.48.

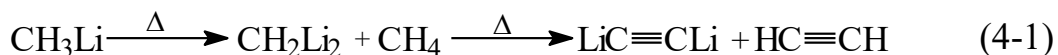
Сероорганические соединения

65. Машкина А.В., Яковлева В.Н. Кинетика и катализ. – 1997. – 38, 4. – С. 591-597.
66. Машкина А.В. Кинетика и катализ. – 2000. – 41, 2. – С. 239-244.
67. Общая органическая химия./ Под ред. Д. Бартон и У.Д. Оллиса. Т.5. – М: Химия, 1983. – 720 с.
68. Hogg D.R., Stewart I. J.C.S. Perkin II, – 1974. – P. 43.
69. Block L. J.Amer.Chem.Soc. 1972. – 94. – P. 642.
70. Backer H.J., Kloosterziel H. Rec.Trav.Chim. – 1954. – 73. – P. 129.
71. Сигеру Оаэ. Химия органических соединений серы. – М: Химия, 1975. – 512 с.
72. Marvel C.S., Johnson R.S. J.Org.Chem. – 1948. – 13. – P. 822.
73. Otto R. Ann. – 1868. – 145. – 13, 317.
74. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983. – 704 с.
75. Petrov, A. I., Dergachev, I. D., Golovnev, N. N. et al. Reactions of dl-homocystine and 3,3'-dithiodipropionic acid with Pd(II) in aqueous hydrochloric solutions. Part I: coordination model. J. coordin. chem. – 2017. – Vol. 70, No.13. –P. 2280-2293.
76. Petrov, A. I., Dergachev, I. D., Golovnev, N. N. Reactions of dl-homocystine and 3,3'-dithiodipropionic acid with Pd(II) in aqueous hydrochloric solutions. Part II: Kinetics and mechanistic investigations. Polyhedron. – 2019. – 157– P. 479-487.

ГЛАВА 4. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Органические соединения щелочных металлов (Li, Na)

Литий. *Метиллитий* характеризуется наличием жёсткого кислотного компонента – лития (Li^+) и мягкого основания (лиганда R^- – метила). Метиллитий устойчив до 240 °С, а при нагревании выше этой температуры происходит его *диспропорционирование* с образованием метилендилития и метана, которые, в свою очередь, при дальнейшем нагревании преобразуются в дилитиевый ацетиленид (карбид) и ацетилен [1, с.13; 2,3]



Эта реакция служит одним из редких примеров синтеза органических соединений дилития.

Трет-бутиллитий состоит из жёсткого кислотного компонента – лития – и мягкого основного *трет*-бутильного компонента – аниона $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$. *Трет*-бутиллитий возгоняется приблизительно при температуре 70 °С и давлении 0.1 мм; при нагревании в запаянном капилляре не плавится, а медленно разлагается при температуре выше 140 °С [1, с.108 [133]; 4]:

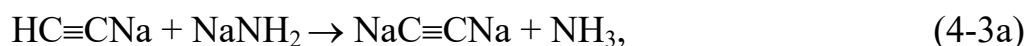


Натрий. *Ацетиленид натрия* представляет собой продукт замещения в ацетилене одного атома водорода на катион натрия и состоит из жёсткого кислотного компонента Na^+ и мягкого основного компонента $\text{CH}\equiv\text{C}^-$. Твёрдый ацетиленид натрия в отсутствие воздуха представляет серовато-белый порошок. Он довольно устойчив; так, его можно на-

греть до 300 °С в отсутствие воздуха. Потемнение до коричневого цвета указывает на частичное *диспропорционирование* в карбид натрия [6, с.966 [11, 40]]. Согласно современным данным [6, с.968 [4]] ацетиленид натрия, например, в виде суспензии в минеральном масле устойчив при температуре около 180 °С. При нагревании выше этой температуры (210-220 °С) происходит *диспропорционирование* согласно уравнению [5; 6, с.968]:



с образованием динатриевого производного (карбида натрия) и ацетилена. Отмечено, что это *диспропорционирование* обеспечивается такими соединениями, как амид натрия, гидрид натрия или даже металлический натрий. В вакууме эта реакция начинается уже при 160 °С [7, с. 73]. Механизм реакции *диспропорционирования* в случае применения амида натрия может быть представлен следующим образом [6, с.968]:



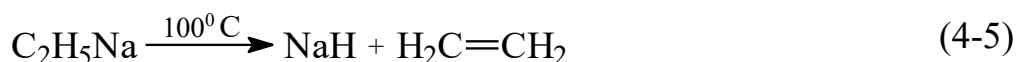
При реакции *ацетиленида натрия* с селеном и последующем действии бромистого этила вместо ожидаемого $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeC}\equiv\text{CH}$ получается соединение $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeC}\equiv\text{CSeC}_2\text{H}_5$. Это объясняется *диспропорционированием*



под влиянием амида натрия или $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ [6, с. 1021/30]].

Диэтилртуть в вакууме полностью реагирует с натрием (взятом в избытке) с образованием **этилнатрия**. Последний при термическом распаде (в присутствии натрия и ртути), протекающем очень медленно при комнатной температуре и

быстро при 100 °С, приводит к образованию гидрида натрия и этилена [6, с.994; 8, 9]



Газ, который образуется при первичном самопроизвольном разложении при комнатной температуре, содержит больше этана, чем этилена. Это происходит, скорее всего, за счёт реакции [8, 9]



При пиролизе **амилнатрия** в начальной стадии происходит радикализация (образование $\text{C}_5\text{H}_{11}^\bullet$ и Na^\bullet) с последующим *диспропорционированием*, приводящем к термически более устойчивым гидриду натрия и пентену [6, с.994; 10]:



4.2. Органические соединения металлов групп 2 (IIa) и 12 (IIб) (Be, Mg и Zn, Hg)

Бериллий. Be^{+2} – жёсткая кислота. Наиболее удобным общим методом синтеза органических соединений бериллия является взаимодействие хлорида бериллия с реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями. Но к образованию искомым алкилбериллиев приводит также использование реакции *диспропорционирования* алкилбериллийгалогенидов (при нагревании) [17, с. 112]:



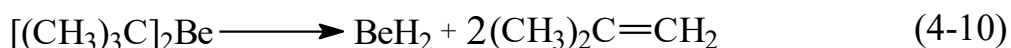
При пиролизе диэтилбериллия при 190–200 °С выделены этилен, этан и β-бутилен в соотношении 1 : 2 : 1.5 и эфир [11].

Термическая стойкость диалкилбериллиев невысока. Например, при перегонке диизопропилбериллия в вакууме

уже при 40 °С наблюдается медленное разложение с выделением пропилена, при 200 °С в течение 5 часов проходит пиролиз по уравнению (4-9) [12, с. 487],



а при термическом распаде дитретбутилбериллия при 150–200 °С происходит гладкое отщепление изобутилена и образуется гидрид бериллия [12, с. 487; 13; 14, с. 281]:

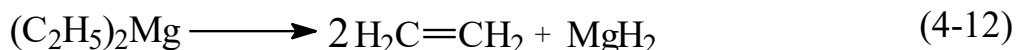


Магний. Известно множество способов получения диалкилмагниевого производных, однако, лучшим из них является добавление диоксана к эфирному раствору реактива Гриньяра, приводящее к образованию равновесной смеси [17, с. 96, 106; 12, с. 68].



Выход диэтилмагния из этилмагнийбромида можно увеличить до 97%, медленно добавляя диоксан в течение 3 суток [16]. Однако, определить действительное положение равновесия, по мнению авторов [15], не представляется возможным благодаря увеличению содержания R_2Mg в растворе за счёт *диспропорционирования* осаждённого RMgX в твёрдой фазе при взаимодействии с раствором [12, с. 69].

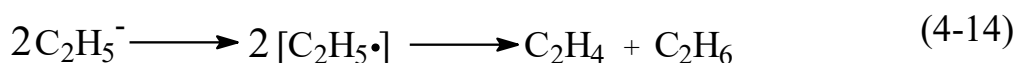
Диалкилмагневые производные, несмотря на высокую реакционную способность, представляют собой достаточно устойчивые соединения. Однако, при нагревании приблизительно до 200 °С разлагаются. Диэтилмагний, например, медленно разлагается при 175 °С, образуя гидрид магния и смесь этилена (80%) с этаном (20%). Последний образуется, по-видимому, в связи с появлением этиленмагния $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Mg}$ [17, с. 99; 18–20]





Образование неопределённого соединения при действии Mg на $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ в данном случае, по мнению автора [19], можно объяснить промежуточным образованием свободных радикалов и их последующим *диспропорционированием* на этилен и этан.

Аналогичное превращение происходит при электролизе реактивов Гриньяра на аноде [17, с.109]:



Цинк. В реакции *диспропорционирования* тетрагидробората метилцинка $\text{CH}_3\text{—Zn—BH}_4$ происходит разделение более мягкого (CH_3^-) и более жёсткого основных компонентов (BH_4^-) с образованием диметилцинка и тетрагидробората цинка [21].



Реакция *диспропорционирования* используется при получении металлалкилов. Так, например, при получении цинкалкилов взаимодействием металлического цинка и алкилйодида первоначально образующийся продукт – алкилцинкйодид – при нагревании может *диспропорционировать*, образуя желаемое диалкильное соединение, которое затем отделяют перегонкой [23, 24; 17, с.78].

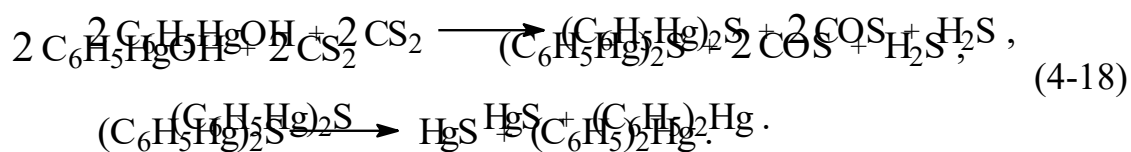


Ртуть. *Диспропорционирование* несимметричных ртуть-содержащих углеводородов с образованием смеси двух симметричных соединений [25, с. 238] происходит под действием неопределённых соединений (см. в [25, с. 256]) и некоторых элементоорганических соединений (бутиллитий; с. 257).



Исследование “реакций симметризации” связано с именем академика А.Н. Несмеянова и его сотрудников.

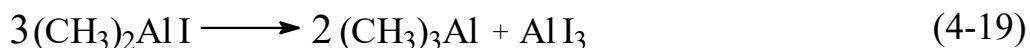
При смешивании при комнатной температуре гидроксида фенилртути с сероуглеродом смесь вскипает с образованием дифенилртути (выход 30%) в результате замещения кислорода на серу и последующего диспропорционирования сульфида [25, с. 254; 26]



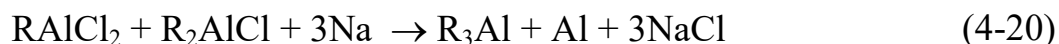
4.3. Органические соединения элементов группы 13 (IIIa) (B, Al, In, Tl)

Бор. В качестве примера *диспропорционирования* борсодержащих органических соединений можно привести реакцию распада смешанных алкилборов, образующихся при взаимодействии диборана и олефина [17, с. 78]. При перегонке такие смеси разделяются на конечные компоненты. Известно также, что алкилдибораны $\text{R}_n\text{B}_2\text{H}_{6-n}$ легко *диспропорционируют*, образуя гидрид бора и алкильные производные бора, а $(\text{CH}_3)_n\text{BCl}_{3-n}$ *диспропорционируют* при -60°C , давая триметилбор и BCl_3 [27].

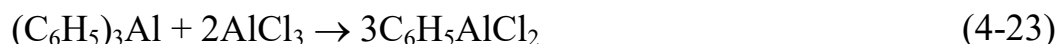
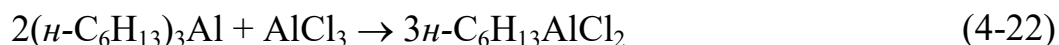
Алюминий. *Диспропорционирование* галогенидов на металлоорганические соединения и галогениды характерно также для алюминия [28, стб. 150]:



К этой группе реакций примыкает симметризация под действием различных восстановителей, например, металлического натрия [там же]



Для получения алюминийорганических галогенидов типа R_2AlX или $RAlX_2$ часто используют реакцию *конпропорционирования* R_3Al действием $AlCl_3$ [30, гл.19.3.2, с. 1536]:



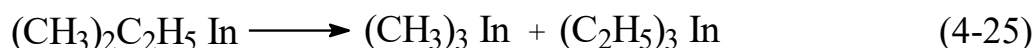
Диалкилалюминийгидриды нашли широкое применение в органическом синтезе благодаря их способности присоединяться по двойным и тройным углерод-углеродным связям, а также восстанавливать различные функциональные группы. Одним из методов их синтеза является термическое отщепление олефина от триалкилалюминия [30, гл.19.3.2.а, с. 1537]. Реакция протекает особенно легко в случае разветвления алкильной группы в β -положении к атому алюминия.



В случае триэтилалюминия выход значительно меньше, т.к. диэтилалюминийгидрид немедленно реагирует с отщепляющимся этиленом, вновь превращаясь в исходное соединение.

Индий. (In^{+3} – жёсткая кислота).

При *диспропорционировании* диметилэтилиндия образуются более симметричные триметил- и триэтилиндий [29].¹



Таллий. (Tl^{+1} и Tl^{+3} – мягкие кислоты). Среди элементов подгруппы IIIа таллий обладает уникальным свойством образовывать стабильные одновалентные соединения. Если для *неорганических* соединений таллия большая стабильность свойственна именно одновалентному состоянию, то среди

¹ См. (В-13).

органических производных обычно более стабильны соединения Tl(III). Соединения моноалкилталлия термодинамически и кинетически неустойчивы из-за легко идущего восстановительного элиминирования, в процессе которого соединение Tl(III) превращается в соединение Tl(I) [30, гл. 19.5.2, с. 1555]:



Более стабильны диалкильные и диарильные соединения R_2TlX , которые имеют ионное строение.

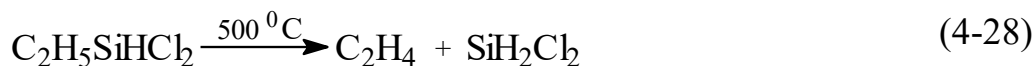
4.4. Органические соединения элементов группы 14 (IVa) (Si, Ge, Sn, Pb)

Кремний – вещество серого цвета с тусклым блеском, с плотностью $2,33 \text{ г/см}^3$. Твердый, хрупкий, с высокими температурами плавления и кипения, обладает полупроводниковыми свойствами. В соединениях четырехвалентен.

Триалкилсиланы в присутствии катализаторов, содержащих алкилоксидные группы, *диспропорционируют* на симметричные моно- и тетраалкилсиланы [31]:



Алкилдихлорсиланы при высокой температуре *диспропорционируют* на алкен и дихлорсилан [32, с. 132]:



Катализатор AlCl_3 и высокая температура направляют *диспропорционирование* по другому пути [32, с.165]:



Триалкоксисиланы в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов *диспропорционируют* на симметричные моно- и тетраалкоксисиланы [33]:

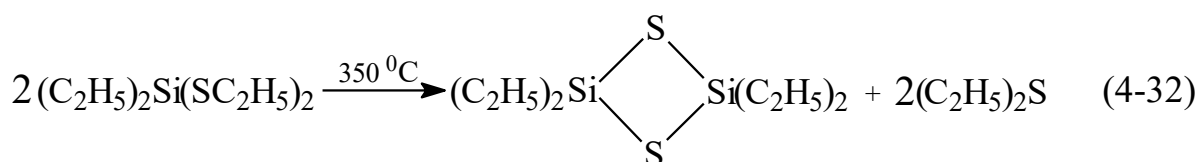


Другим направлением реакции триалкоксисиланов является их *диспропорционирование* на моно-, диалкокси- и тетраалкоксисиланы:

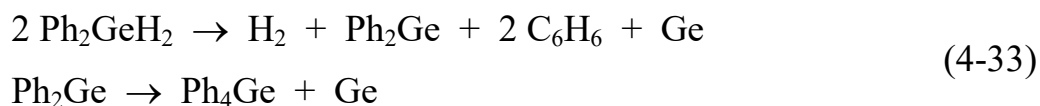


Катализаторами этого процесса являются KF/Al₂O₃, термически обработанный гидрокальцит [34] или гидроксид кальция [35].

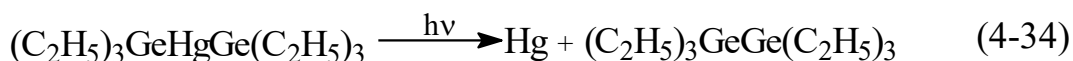
Диалкилдитиоалкилсиланы при нагревании *диспропорционируют* на тетраалкилциклосилитаны и диалкилсульфиды [32, с. 426]:



Германий. Металлический германий представляет собой серовато-белые кристаллы с серебристым блеском с плотностью 5,32 г/см³. В компактном состоянии германий при обычной температуре устойчив на воздухе. Известны многочисленные соединения двухвалентного и четырёхвалентного германия. Наиболее устойчивы соединения германия высшей валентности. Соединения двухвалентного германия малоустойчивы и склонны к переходу в соединения четырёхвалентного германия. Попытка получить соединения типа R₂Ge по аналогии с соединениями олова путём пиролиза *дигирида* дифенилгермания при температуре 280–340 °C привела к образованию металлического германия, водорода, бензола и *тетрафенилгермания*. Авторы полагают, что реакция протекает через стадию промежуточного образования *дифенилгермания*, преобразующегося в тетрамер путём *диспропорционирования* [36, с. 78; 32].

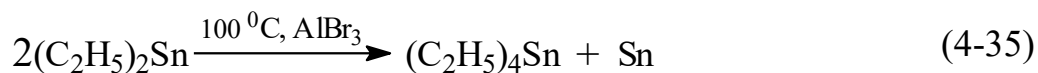


Бис-(триэтилгермил)ртуть чувствительна к действию света и разлагается количественно, выделяя ртуть и гексаэтилдигерман [31, с. 155]:



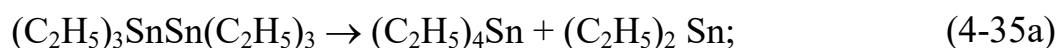
Олово. Известны многочисленные соединения, в которых олово является двух- или четырёхвалентным. Sn^{+2} – промежуточная кислота по Пирсону. Соединения двухвалентного олова склонны к гидролизу и проявляют восстановительный характер, особенно в щелочной среде. Соединения четырёхвалентного олова характеризуются высокой устойчивостью (Гл.2 [3, т.1, с. 406]).

Реакции *диспропорционирования* оловоорганических соединений весьма нередкое явление. Под влиянием нагревания, часто в присутствии восстановителей (реактив Гриньяра, сплавы олова с натрием, металлическое олово и др.), часть атомов олова обогащается радикалами, часть же атомов теряет их. Так, *диэтилолово*, состоящее из одного кислотного компонента промежуточной жёсткости Sn^{+2} и двух мягких основных компонентов при нагревании в течение 5 часов с AlBr_3 , образует тетраэтилолово (чрезвычайно ядовитая жидкость) и металлическое олово [40, с. 376; 36] в соотношении 1:2, что отвечает уравнению:

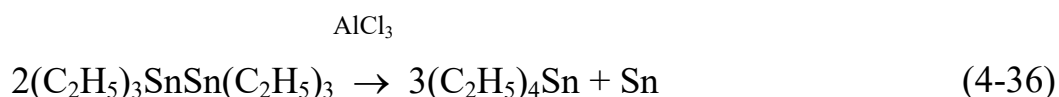


По данным [36, с. 376] при *диспропорционировании* диэтилолова в мягких условиях образуются окрашенные соединения типа $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. При этом, чем более разветвлена цепь из атомов олова в молекуле, тем глубже окраска соответствующих соединений. Окрашенные

масла того же типа образуются и при *диспропорционировании* гексаэтилдиستانна. Проходящие при этом процессы подробно изучены Разуваевым с сотр. [36, с. 376]. Чистый гексаэтилдиستانн не изменяется при нагревании до 235 °С в течение 10 часов. Разложение вещества начинается лишь при 260 °С. По результатам электронных спектров процесс может быть изображён следующими уравнениями



Более энергично *диспропорционирование* проходит в присутствии бромистого олова – слабого катализатора реакции перераспределения радикалов [36, с. 376]. Гораздо быстрее процесс проходит в присутствии солей алюминия [36, с. 377; 43]. Проведение реакции в запаянных вакуумированных ампулах, соединённых с ртутным манометром, показывает, что реакция не сопровождается газообразованием и может быть описана уравнением:



Таким образом, продуктами *диспропорционирования* гексаэтилдиستانна являются олово и тетраэтилолово.

Дифенилолово в присутствии реактива Гриньяра при температуре около 100 °С претерпевает следующее *диспропорционирование* [36, с. 377; 38]:

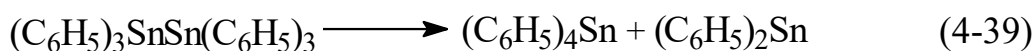


Помимо этого могут образоваться также тетрафенилолово и додекафенилпентастанн [36, с. 377; 39]:

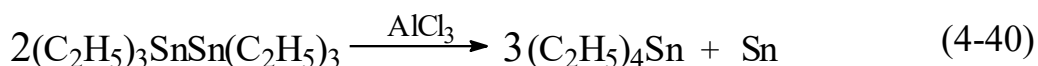


Аналогичная реакция протекает и при перегонке *диэтилолово* [36, с. 376; 37].

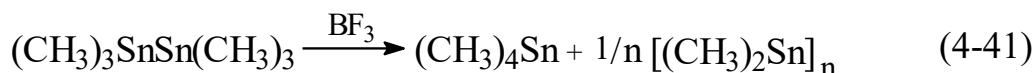
Гексафенилдиستانнан содержит два жёстких кислотных компонента Sn^{+3} и шесть мягких основных компонентов C_6H_5^- . Диспропорционирование его протекает с образованием тетрафенилолова и дифенилолова [38;36, с. 269]:



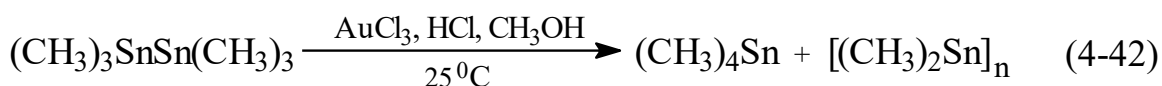
Гексаэтилдиستانнан, состоящий из двух жёстких кислотных компонентов Sn^{+3} и шести мягких основных компонентов C_2H_5^- , при диспропорционировании даёт тетраэтилолово и металлическое олово [39; 36, с. 377]:



В отсутствие катализатора *гексаметилдиستانнан* достаточно устойчив к диспропорционированию [44]. При нагревании до 100 °С в течение 38 часов вещество остаётся практически без изменения. Однако, в присутствии трёхфтористого бора диспропорционирование происходит уже при комнатной температуре [44; 36, с. 377]:



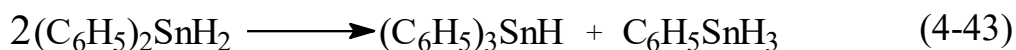
При действии хлористого водорода на раствор *гексаметилдиستانнана* в метиловом спирте, в присутствии трёххлористого золота, при 25 °С, образуется тетраметилолово и $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_n$ [45; 36, с. 377]:



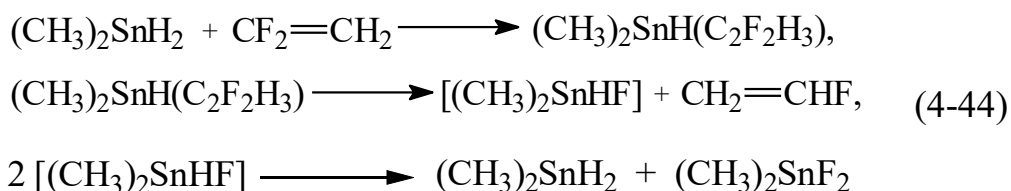
При отсутствии хлористого водорода реакция проходит иначе: образуется смесь *хлористого триметилолова* и *двухлористого диметилолова* [там же].

Реакции *дигидрида* дифенилолова с двумя эквивалентами моновинильных соединений кремния, германия и свинца

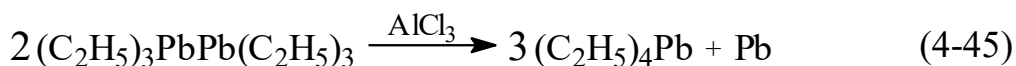
не дают ожидаемых продуктов присоединения, а приводят к соединениям состава $(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2M(C_6H_5)_3$. Вероятно, это объясняется *диспропорционированием* оловоорганического дигирида [46; 36, с. 287]:



Дигидрид диметилолова с 1,1-дифторэтиленом реагирует в незначительной степени при нагревании смеси до 50 °С в темноте [47; 36, с. 280]. Для этой реакции предложена следующая схема:



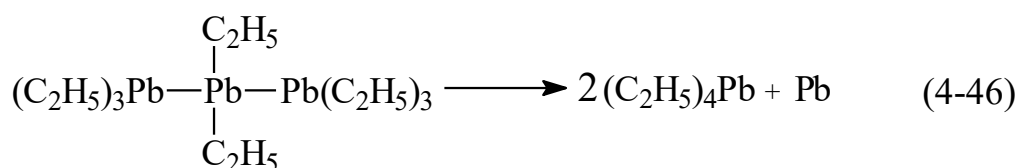
Свинец. Разуваевым и его школой подробно изучено *диспропорционирование гексаэтилдиплюмбана* и его растворов в *n*-нонана. Установлено, что в отсутствие кислорода воздуха вещество устойчиво в течение нескольких суток. Однако, при добавлении к нему 1-1.5 вес. % трёххлористого алюминия он полностью *диспропорционирует* за 2-3 часа при обычной температуре с образованием тетраэтилсвинца и металлического свинца.



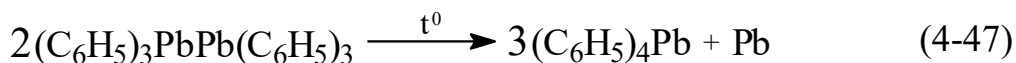
Аналогичное влияние на гексаэтилдиплюмбан оказывает бромистый триэтилсвинец, двубромистый диэтилсвинец, галоидные соли ртути и алюминия, хлористая и бромистая этилртуть и хлористое триэтилолово [48; 36, с. 595].

Диспропорционирование гексаэтилдиплюмбана вызывают и галоидные алкилы, например, 1,2-дибромэтан. В этом случае катализаторами процесса являются, по-видимому, не

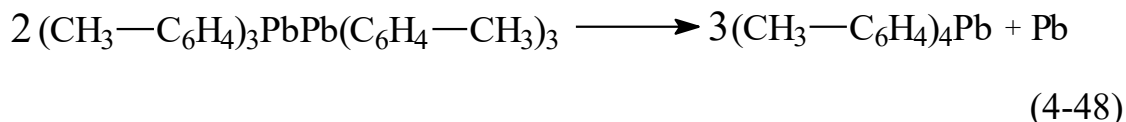
сами галоидные алкилы, а первичные продукты их взаимодействия – бромистый триэтилсвинец и двубромистый диэтилсвинец. В присутствии данных катализаторов предполагается образование равновесной смеси тетраэтилсвинца и неустойчивых полиэтилди-, три-, тетра- и пентаплюмбана, равновесие которой будет смещаться в сторону тетраэтилсвинца и металлического свинца. Распад более сложных молекул, например, октаэтилтриплюмбана, будет протекать по схеме [48; 36, с. 595-596]:



Скорость *диспропорционирования* гексаарилдиплюмба-нов определяется природой ароматического радикала у атома свинца и условиями проведения эксперимента. Так, при нагревании гексафенилдиплюмбана выделяются тетрафенилсвинец и металлический свинец [49; 36, с. 596]:



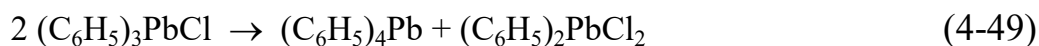
Склонность к *диспропорционированию* уменьшается с увеличением радикала у атома свинца. Кроме того, она зависит и от его строения. Так, *диспропорционирование* гекса-о-толилдиплюмбана проходит с трудом, а гекса-п-толилдиплюмбана – гораздо легче. При ксилильных или циклогексильных радикалах этот переход неосуществим.



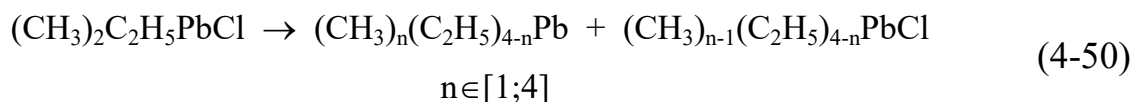
R_3PbPbR_3 , по уменьшению их устойчивости к *диспропорционированию* в зависимости от радикала, могут быть расположены следующим образом (кипящий ксилол): мези-

тил, циклогексил, α -нафтил > *o*-этоксифенил, *o*-метоксифенил, *o*-толил > *n*-этоксифенил, *n*-метоксифенил, *n*-толил > *m*-толил, фенил > этил, метил [50-52, с. 597; 46].

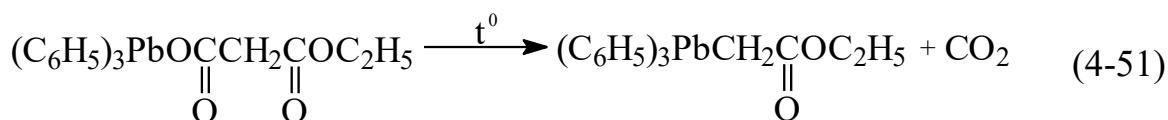
Шестичасовое нагревание хлористого трифенилсвинца в бутаноле даёт 10% тетрафенилсвинца и двухлористый дифенилсвинец [51; 36, с. 597]



Пятичасовое кипячение хлористого диметилэтилсвинца в ацетоне приводит к перераспределению заместителей при атоме свинца с образованием всевозможных PbR_4 и R_3PbCl [52; 36, с. 597]:



Кочешков и Александров [53; 36, с. 598] подвергли термическому распаду этилмалонат трифенилсвинца, который протекал при 130–165 °C по уравнению:

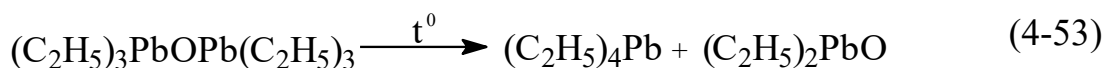


Выход составил 40%.

Диспропорционирование диацетата диэтилсвинца приводит к образованию ацетата триэтилсвинца и триацетата этилсвинца [54; 36, с. 598]:

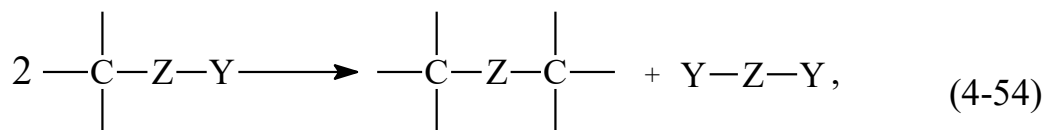


Нагревание в ксилоле гексаэтилдиплюмбоксана до 100 °C приводит к образованию тетраэтилсвинца и окиси диэтилсвинца [46; 36, с. 597]



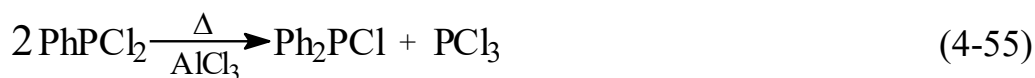
4.5. Органические соединения фосфора

Широко распространённое *диспропорционирование* элементоорганических соединений, протекающее по общей схеме:

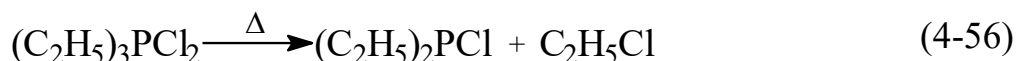


где $Z_{де}H_g = S_{гг}, P_{гг}, M_{гг}$ и $Y_{гг}$; $C, X = C, Hal$

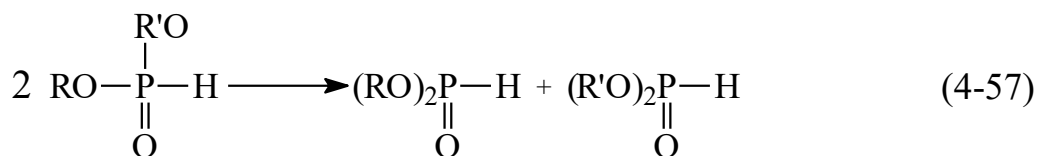
имеет большое значение и в химии фосфора. Например, дифенилхлорфосфин может быть получен при кипячении фенилдихлорфосфина в присутствии AlCl_3 [56, с. 203; 57]:



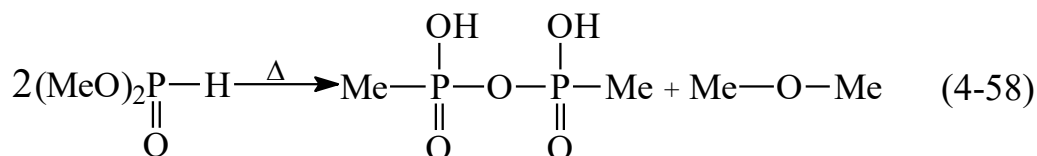
Триэтилдихлорфосфор *диспропорционирует* на диэтилхлорфосфин и хлорэтан [58, с. 203].



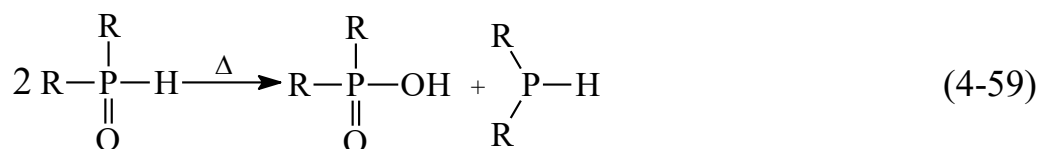
Диспропорционирование несимметричных диалкилфосфитов на симметричные диалкилфосфиты происходит по уравнению (3-67) [59, с. 9; 60]:



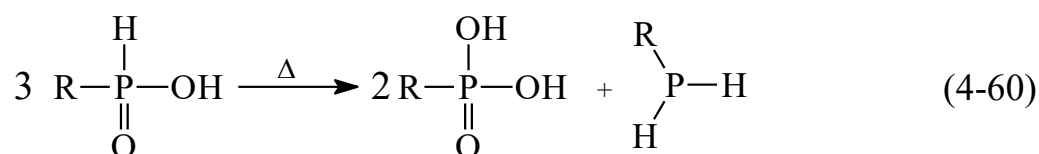
Диметилфосфит при нагревании способен к реакции *самоалкилирования* [59, с.175; 61;62; 63, с.133]:



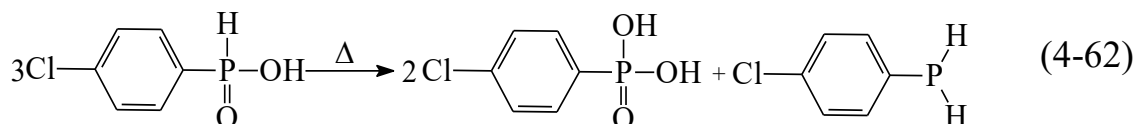
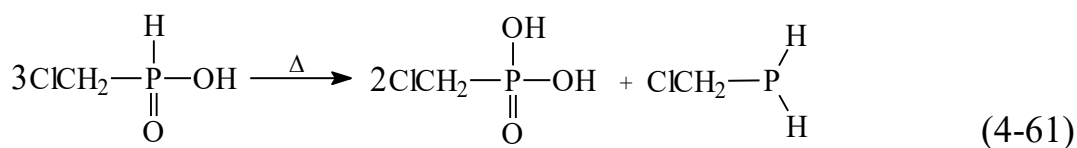
Фосфиноксиды легко подвергаются окислительно-восстановительному *диспропорционированию* с образованием фосфиновых кислот и вторичных фосфинов [59, с.174; 64; 65]:



Фосфонистые кислоты при нагревании также подвергаются окислительно-восстановительному *диспропорционированию*, но уже приводящему к смеси фосфоновых кислот и первичных фосфинов [59, с. 173; 66; 67]:



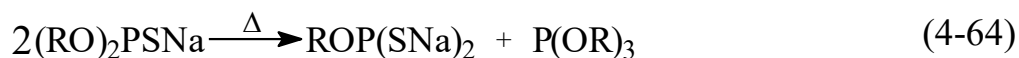
Эта реакция используется при лабораторном получении первичных фосфинов, содержащих функциональные группы в заместителе R [59, с.174; 68; 69]:



Окислительно-восстановительное *диспропорционирование* характерно и для других гидрофосфорильных соединений, в частности, для алкилгипофосфитов [65], полных ангидридов фосфонистых кислот [70], пиропенилфосфонитов [71]. В работе [71] развиваются представления о гомолитическом механизме этой реакции, а также о возможности возникновения в ней в качестве интермедиата фосфорного аналога карбенов – фенилфосфинидена. Последний в реакционной смеси либо акцептирует водород с образованием фенилфосфина, либо олигомеризуется:



Натриевые соли диалкилтиофосфористых кислот *диспропорционируют* по схеме [72]:



Диамидоарилфосфиты при комнатной температуре *диспропорционируют* до амидодиарилфосфитов и третичных амидофосфитов [73]:



где Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, *t*-BuC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, CH₂Ph, нафтил-1, нафтил-2; R=Me, Et, *i*-Pr, Het.

Дисмутация облегчается алифатическими R= Me, Et, *i*-Pr и замедляется заместителем R=Het. Наиболее активны растворители диоксан и CH₂Cl₂. За счёт сольватации понижается рл–дл-эффект, и облегчается расщепление связи P–N.

ЛИТЕРАТУРА

1. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганических химии. Кн.1. – М.: Наука. – 1971. – 563 с.
2. Hebky J., Kejha J. Chem.Listy, **50**, 957 (1956).
3. Sixma F.L., De Jong J.I., Rec. trav.chim., **69**, 547 (1950).
4. Scott N.D., Walker J.F., Пат. США 2150039 (1939); С.А., 1939, 4602; Пат. США 2027000 (1936); С.А., 1936, 1392; Пат. США 2019832 (1936); С.А., 1936, 490.
5. Postis J. Proc. 11-th Intern. Congr. Pure Appl. Chem.(London), **5**, 867(1947); С.А., 1954, 4461
6. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганических соединений. Кн.2. – М.: Наука. – 1971. – 625 с.;
7. Ньюлэнд Ю., Фогт Р. Химия ацетилена. 1947г., 402 с.
8. Carothers W.H., Coffmann D.D. J.Am.Chem.Soc., **51**, 588 (1929).
9. Schorigin P., Ber., **43**, 1931 (1910).
10. Morton A.A., Lanpher E.J., J.Org.Chem., **20**, 839 (1955).
11. Goubeau J., Redewald R. Z.anorg.Chem., **258**, 162 (1949).
12. Иоффе С.Т. и Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. М.:Наука. – 1963, 559 с.
13. Coates G., Glockling F. J.Chem.Soc., 2526 (1954).
14. Струнин Б.Н. Бериллийорганические соединения. Химическая энциклопедия, т.1. М.: Советская энциклопедия. – 1988. 625 с.
15. а) Noller C.R., White W.R. J.Am.Chem.Soc., 59, 1354 (1937); б) Noller C.R., Raney D.C. J.Am.Chem.Soc., 62, 1749 (1940).
16. Kullman R. Compt. Rendue, 231, 866(1950)
17. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М.: ИЛ. – 1963, 359 с.
18. Gilman H., Schulze F. Bull. Soc.chim, 41, 1333(1927).
19. Gilman H., Forthergiel R.E. J.Am.Chem.Soc., 50, 3334 (1928).
20. Jolibois P. C.r., 155, 213 (1912).
21. Aldridge S., Brake A.J., Dows A.J., Parsows S., Pulham C.R. J.Chem.Soc. Dalton Trans. – 1996. - № 6. – p.853-859.
22. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия . – 1974, 408 с.
23. Hurd D.T., J.Am.Chem.Soc., 70, 2053 (1948).
24. Brokaw R.S., Pease R.N., J.Am.Chem.Soc., 72, 3237 (1950).
25. Макарова А.Г., Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука . – 1965, 439 с.
26. Reichle W.T. Inorg.Chem., 1, 650 (1962).
27. Охлобыстин О. Ю. Борорганические соединения. Краткая химическая энциклопедия. Т.1.А-Е. М.: Советская энциклопедия . – 1961 г., стб. 461.
28. Захаркин Л.И. Металлоорганические соединения. Краткая химическая энциклопедия, т.3. М.: Советская энциклопедия . – 1964 г. 1112 стб.
29. Яблоков В.А., Митрофанова С.В., Дозоров А.В. Термическое разложение диметилэтилиндия. . Ж.общ.химии. 1997. Т.67. №11. С. 1780-1782.
30. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник в 4 ч. (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 1999 г. – 2336 с.
31. Yang Kai, An Mao-zhong, Yang Chin-hui, Zhang Lei, Hu Cheng-fa, Ge Shi-bin Cai-bao kexue yu gongyi= Mater. Sci. and Technol.–2012.–20, № 1 –1-5.

32. Методы элементоорганической химии. Кремний.–М.: Наука. – 1968. – С.132.
33. Монин Е.А., Быкова И.А., Русаков С.Л., Мартынов П.О., Гусейнов Ш.Л., Маланин С.И., Стороженко П.О. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25 – 30 сентября 2011: Тезисы докладов, Т.2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Волгоград, 2011. – С.449.
34. Suzuki E., Nomoto Y., Okamoto M., Ono Y. Appl. Catal. A.[бывш. Appl. Catal.]. – 1998. – 167, 1. – 7-10.
35. Suzuki E., Nomoto Y., Okamoto M., Ono Y. Catal. Lett A.– 1997. – 48,1-2 1. – 75-78.
36. Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердина Н.И., Панов Е.М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец.– М.: Наука . – 1968, 704 с.
37. Glockling F., Hooton. K.A. J.Chem.Soc., 1963, 1849.
38. Krause E., Becker R., Ber., 53, 173 (1920).
39. Boeseken J., Rutgers J.J. Rec. trav. chem., 42, p. 1017(1923).
40. Вязанкин Е., von Grosse A. Die Chemie der mttallorganischen Verbindun gen. Berlin, Gebr. Borutröger, 1937. S. 354.
41. Вязанкин Н.С., Разуваев Г.А., Корнева С.П. Ж. общ. химии, 33,1041(1963).
42. Надь М.М., Кочешков К.А. Ж. общ. химии, 8, 42(1938).
43. Разуваев Г.А., Вязанкин Н.С., Дергунов Ю.Л., Дьячковская О.С. ДАН СССР, 132, 364(1960).
44. Burg A.B., Spielman J.R. J.Am.Chem.Soc, 83, 2667(1961).
45. Tagliavini G., Belluco U., Pilloni G. Ricerca scient, 3, Parte 2, Sez.A, 889 (1962).
46. Henry M.C., Noltes J.G. J.Am.Chem.Soc, 82, 558(196 ?).
47. Clark H.C., Furnival S.G., Kwon J.T. Canad. J. Chem., 41, 2889 (1963).
48. Разуваев Г.А., Вязанкин Н.С., Дергунов Ю.И. Ж. общ. химии, 30, 1310 (1960).
49. Разуваев Г.А., Петухов Г.Г., Каплин Ю.А. Ж. общ. химии, 33, 2394 (1963).
50. Gilman H., Baclie J.C. J.Am.Chem.Soc, 61, 731(1939).
51. Austin P.P. J.Am.Chem.Soc, 54, 3287 (1932).
52. Calingaert G., Soroos H. , Shapiro H. J.Am.Chem.Soc, 62, 1104(1940).
53. Kozeschkow K.A., Alexandrow A.P. Ber., 67, 527(1934).
54. Александров Ю.А., Моисеева Т.И. Труды по химии и химической технологии (Горький) . – 1961, с. 365.
55. Брилкина Т.Г., Сафонова М.К., Шушунов В.А. Ж. общ. химии, 32, 2684 (1962).
56. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии.–М.: Химия. – 1982, 442 с.
57. Brown M.P., Silver H.B. Chem. and Incl.–1961–24.
58. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. – М.: Изд. Иностранной литературы. –1962.– 688 с.
59. Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений.–М: Наука, 1983.– 264 с.
60. Имаев М.Г., Масленников В.Г., Горина В.М., Крашенинникова О.С.ЖОХ.–1965.–35, в.11.–С.75-79.
61. Пат. 2951863 США, 1960; РЖ Хим. 1961. 20Л91П

62. Пат. 4129588 США, 1978: РЖ Хим. 1979. 17Н90П.
63. Хаскин Б.А. Реакции и методы исследования органических соединений. Книга 20. – М.: Химия . – 1969. – 556 с.
64. Brass H.L., Di Prete R.A., Edwards I. O., Lawder R.G., Curci R. Tetrahedron.–1970.–26, № 19.– 4555-4559.
65. Fookes Ch.I.R., Gallagher M.J. J.Chem.Soc. Perkin Trans.I. – 1975. – № 19. – 1876-1879.
66. Frank A.W. Chem.Revs. – 1961. – 61, № 2. – 389-424.
67. Лобанов Д.И., Цветков Е.И., Кабачник М.И. ЖОХ. – 1969. – 39. – № 4. – 841-845.
68. Цветков Е.И., Лобанов Д.И. ЖОХ.–1968.–38.–№ 10.–2285-2289.
69. Fontal B., Goldwhite H., Rowsell D.G. J.Org.Chem.–1966.–31, № 1 – 2424-2426.
70. Андреев Н.Н., Гришина О.Н. – ЖОХ, 1979, т.49, № 10, с. 2230–2237.
71. Gallagher M.J., Jenkins I.O. J.Chem.Soc. C, 1971, № 3, p. 593–59
72. Пудовик А.Н., Тарасова Р.И. ЖОХ.–1964.–34, № 4.–1151.
73. Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Slitkov P.V., Vasyankina L.K. Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem.–2003.–178, № 11.–2465-2477.

Оглавление

Предисловие.....	3
Введение.....	4
Литература.....	30
<i>Глава 1. Термодинамическая оценка возможности окислительно-восстановительных реакций диспропорционирования.....</i>	<i>33</i>
1.1. Диаграммы Латимера (потенциальные диаграммы).....	34
1.2. Диаграммы Фроста (диаграммы окислительных состояний диаграммы ВЭ-С.О.).....	39
1.3. Диаграммы Пурбе (диаграммы E-pH, диаграммы преобладающих форм).....	44
Литература.....	52
<i>Глава 2. Реакции диспропорционирования неорганических соединений (металлы).....</i>	<i>53</i>
2.1. Соединения щелочных металлов (группа 1, б. Ia).....	53
2.2. Соединения металлов подгруппы меди (группа 11, б. Ib)...	56
2.3. Соединения металлов подгруппы цинка (группа 12, б. IIb)	60
2.4. Соединения алюминия, галлия (группа 13, б. IIIa).....	61
2.5. Соединения олова, титана и циркония (группы 4 и 14, б. IVa и IVb)	62
2.6. Соединения ванадия, тантала (группа 5, б. Vb).....	64
2.7. Соединения хрома, вольфрама (группа 6, б. VIb).....	64
2.8. Соединения марганца, рения (группа 7, б. VIIb).....	65
2.9. Соединения металлов группы железа (группы 8-10, б. VIIIb).....	68
2.10. Соединения металлов платиновой группы (группы 8-10, б. VIIIb).....	69
Литература.....	72
<i>Глава 3. Реакции диспропорционирования органических соединений.....</i>	<i>73</i>
3.1. Алканы.....	73
3.2. Алкены.....	74
3.3. Алкины.....	76
3.4. Алициклические углеводороды.....	76
3.5. Ароматические углеводороды.....	78
3.6. Галогенуглеводороды.....	79
3.7. Спирты и фенолы.....	80
3.8. Альдегиды и кетоны.....	82
3.9. Карбоновые кислоты.....	84
3.10. Азотсодержащие органические соединения.....	86
3.11. Органические соединения серы.....	88
Литература.....	93

<i>Глава 4. Реакции диспропорционирования элементоорганических соединений</i>	96
4.1. Органические соединения щелочных металлов (Li, Na)...	96
4.2. Органические соединения металлов групп 2 (IIa) и 12 (IIб) (Be, Mg и Zn, Hg).....	98
4.3. Органические соединения элементов группы 13 (IIIa) (B, Al, In, Tl).....	101
4.4. Органические соединения элементов группы 14 (IVa) (Si, Ge, Sn, Pb).....	103
4.5. Органические соединения фосфора.....	111
Литература.....	114

Научное издание

Пак Викентий Данилович

РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Монография

Подписано в печать 15.03.24
Формат 60*84 ¹/₁₆. Усл. печ. л. 7,38

Тираж 30 экз. Заказ № 15

ИПЦ «Прокростъ»

Пермского государственного аграрно-технологического
университета имени академика Д. Н. Прянишникова,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23
тел. (342) 217-95-42