

Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. А. ПАУМОВ, Н. М. ЗАРИШОВ,  
Л. Д. ПРОНИЧЕВА

### ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ЭТИЛЕНСУЛЬФИТА И ЭТИЛЕНСЕЛЕНИТА

Впервые вопрос о строении циклических сульфитов был рассмотрен Б. А. Арбузовым<sup>(1)</sup>. Для этиленсульфита экспериментальное значение дипольного момента хорошо согласовывалось с величиной, рассчитанной в предположении, что гетероцикл является плоским. Несколько позднее Притчард и Латебур<sup>(2)</sup> также пришли к аналогичному выводу. Однако Самитов и Аминова<sup>(3)</sup> на основании анализа спектров п.м.р. этилен-

сульфита констатировали, что цикл имеет форму конверта, причем двугранный угол между плоскостями OCCO и OSO составляет около 35°. И, наконец, в работе<sup>(4)</sup> отмечено, что спектр п.м.р. этиленсульфита можно интерпретировать как конформацией

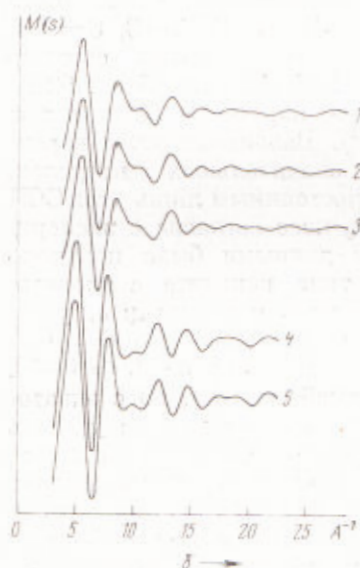


Рис. 1

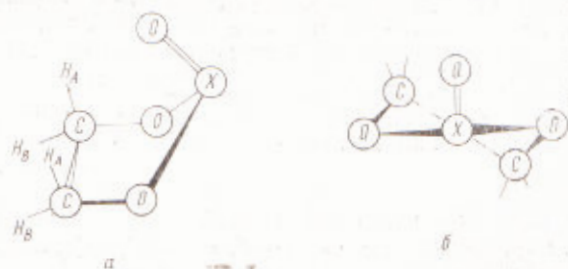


Рис. 2

Рис. 1. Сопоставление экспериментальной кривой интенсивности этиленсульфита (1) с теоретическими для модели с плоским гетероциклом (2) и модели типа полукресло (3) и экспериментальной кривой интенсивности этиленселенита (4) с теоретической для модели с плоским гетероциклом (5)

Рис. 2. Модели типа конверт (а) и полукресло (б) для этиленсульфита и этиленселенита

конверта с аксиальной и экваториальной связью S=O, так и конформацией полукресла, но отдать предпочтение той или иной структуре авторы не смогли. Таким образом, вопрос о строении этиленсульфита к настоящему времени остается открытым. В связи с этим нами сделана попытка провести прямое структурное исследование этой молекулы.

Электронограммы паров этиленсульфита были получены на электронографе ЭГ-100А. На рис. 1 приведена экспериментальная кривая интенсивности. Поскольку в литературе имеются противоречивые сведения о строении этиленсульфита, то были проанализированы все наиболее вероятные модели молекулы. Строение этиленсульфита можно предста-

вить двумя основными моделями рис. 2: моделью, в которой цикл имеет форму конверта, причем связь S=O может занимать как экваториальное, так и аксиальное положение, и моделью типа полукресла. Частным случаем модели типа конверта является структура с плоским циклом. При анализе этих возможных структур независимыми параметрами являлись все расстояния между валентно связанными атомами и валентные углы O—S—O, O=S—O, CCH, а также двугранный угол  $\beta$  между плоскостями OCCO и OSO в моделях типа конверта и углы O—S—O, C—C—O, O=S—O и CCH в моделях типа полукресла.

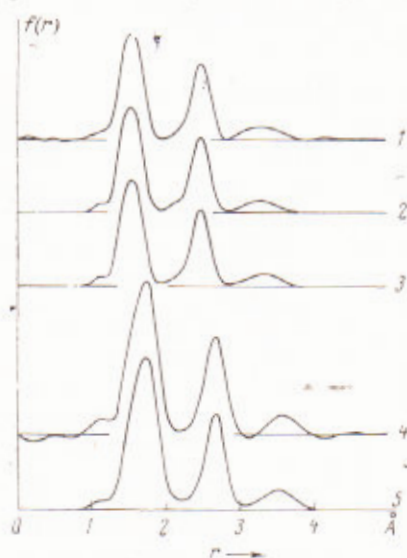


Рис. 3. Сопоставление кривых  $f(r)$ : 1—экспериментальная кривая этиленсульфита, 2 и 3—теоретические кривые сульфита для модели с плоским циклом и полукресла соответственно, 4—экспериментальная кривая селенита и 5—теоретическая кривая селенита для модели с плоским циклом

с экспериментальной кривой интенсивности и модель типа полукресла с параметрами:  $\angle O-S-O = 100^\circ$ ,  $\angle C-C-O = 106^\circ$  и  $\angle O=S-O = 110^\circ$ . На этой стадии расшифровки мы не получили однозначного результата в выборе модели нулевого приближения, однако исключили из дальнейшего рассмотрения модель конверта с экваториальной связью S=O. Поскольку обе кривые интенсивности оказались практически близкими, то экстраполяция экспериментальной кривой интенсивности была проведена по модели типа конверт с двугранным углом  $\beta$ , равным  $5^\circ$ . Соответствующая кривая радиального распределения приведена на рис. 3, на основе которой было проведено уточнение молекулярных параметров этиленсульфита м.н.к. (5)

Исходными параметрами при уточнении являлись значения валентных углов, полученные методом последовательных приближений, однако в модели типа конверт угол  $\beta$  был принят равным  $20^\circ$ . Результаты уточнения для обеих конформаций представлены в табл. 1. При минимизации R-фактора постоянными являлись  $r(C-H) = 1,12\text{Å}$ ,  $\angle HCC = 110^\circ$  и среднеквадратичные амплитуды колебаний  $l_{ij}$ . Последние, однако, от цикла к циклу корректировались. Характерно, что исходя из конформации типа конверт ( $\beta = 20^\circ$ ) мы пришли к плоскому циклу ( $\beta = 0$ ). Таким образом, на первый взгляд электронографическое исследование молекулы этиленсульфита приводит нас к двум равновероятным струк-

Расшифровка структуры этиленсульфита на первой стадии проводилась методом последовательных приближений на основе кривых интенсивности, причем учитывались результаты анализа кривой радиального распределения, рассчитанной без экстраполяции экспериментальной кривой интенсивности к нулю. На этой стадии межатомные расстояния C—H, C—O, C—C, S=O и S—O принимались равными соответственно 1,12, 1,44, 1,535, 1,45 и 1,62 Å. Последние два параметра были взяты из работы (5). Валентные углы варьировались в значительных пределах. Сохранялся постоянным лишь угол CCH ( $110^\circ$ ). Наилучшее согласие с экспериментальными данными было получено для модели типа конверта с аксиальной связью S=O и следующими угловыми параметрами:  $\angle O-S-O = 100^\circ$ ,  $\angle O=S-O = 110^\circ$  и угол  $\beta = 1-5^\circ$ . Для аналогичной модели, но с экваториальной связью S=O нам не удалось получить хорошего соответствия. Вполне удовлетворительно согласовалась

турам: типа полукресла и в структуре с плоским циклом. Эти результаты, однако, не исключают друг друга. Полукресло сильно уплощено, достаточно увеличить хотя бы валентный угол CCO на 1°, как цикл становится плоским и поэтому становится понятным, почему обе структуры в равной степени удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Действительно, как видно из данных табл. 1, валентные углы O—S—O, O=S—O, и COS в обеих конформациях практически совпадают. Различаются лишь углы CCO, однако эти различия не превышают

Таблица 1

Результаты уточнения молекулярных параметров этиленсульфита

| Модель типа полукресло                              | Модель типа конверт                                 |
|---|---|
| $r(\text{C—O}) = 1,462 \pm 0,018 \text{ \AA}$       | $r(\text{C—O}) = 1,438 \pm 0,018 \text{ \AA}$       |
| $r(\text{S—O}) = 1,421 \pm 0,015 \text{ \AA}$       | $r(\text{S—O}) = 1,439 \pm 0,015 \text{ \AA}$       |
| $r(\text{S—O}) = 1,629 \pm 0,010 \text{ \AA}$       | $r(\text{S—O}) = 1,629 \pm 0,010 \text{ \AA}$       |
| $\angle \text{O—S—O} = 101,4 \pm 3^\circ$           | $\angle \text{O—S—O} = 102,0 \pm 3^\circ$           |
| $\angle \text{O—S—O} = 104,9 \pm 3^\circ$           | $\angle \text{O—S—O} = 104,5 \pm 3^\circ$           |
| $\angle \text{C—C—O} = 108,1 \pm 3^\circ$           | $\angle \text{C—C—O} = (\text{выч.}) = 110,3^\circ$ |
| $\angle \text{C—O—S} = (\text{выч.}) = 108,5^\circ$ | $\angle \text{C—O—S} = (\text{выч.}) = 108,8^\circ$ |
|   | $\beta = 0$   |
| $R = 4,8\%$   | $R = 4,9\%$   |

экспериментальной погрешности. Что касается межатомных расстояний, то они в пределах погрешности также близки. Изложенное позволяет нам сделать вывод, что в этиленсульфите цикл является практически плоским. Для подтверждения последнего нами было изучено строение структурного аналога сульфита — этиленселенита.

Таблица 2

Молекулярные параметры этиленсульфита и этиленселенита (в скобках приведены среднеквадратичные амплитуды колебаний)

| Этиленсульфит   | Этиленселенит  |
|---|--|
| $r(\text{C—H})^* = 1,12 \text{ \AA}$ (0,080)          | $r(\text{C—H})^* = 1,12 \text{ \AA}$ (0,080)           |
| $r(\text{C—C})^* = 1,535 \text{ \AA}$ (0,060)         | $r(\text{C—C})^* = 1,535 \text{ \AA}$ (0,060)          |
| $r(\text{C—O}) = 1,438 \pm 0,018 \text{ \AA}$ (0,060) | $r(\text{C—O}) = 1,458 \pm 0,020 \text{ \AA}$ (0,060)  |
| $r(\text{S—O}) = 1,439 \pm 0,015 \text{ \AA}$ (0,060) | $r(\text{Se—O}) = 1,613 \pm 0,011 \text{ \AA}$ (0,060) |
| $r(\text{S—O}) = 1,629 \pm 0,010 \text{ \AA}$ (0,065) | $r(\text{Se—O}) = 1,790 \pm 0,008 \text{ \AA}$ (0,069) |
| $\angle \text{O—S—O} = 102,0 \pm 3^\circ$             | $\angle \text{O—Se—O} = 95,9 \pm 3^\circ$              |
| $\angle \text{O—S—O} = 104,5 \pm 3^\circ$             | $\angle \text{O—Se—O} = 105,2 \pm 3^\circ$             |
| $\angle \text{C—C—H}^* = 110^\circ$                   | $\angle \text{C—C—H}^* = 110^\circ$                    |

\*Принятые значения.

Экспериментальная кривая интенсивности этиленселенита приведена на рис. 1. Расшифровка этой структуры проводилась аналогично расшифровке этиленсульфита. В этом случае, однако, были получены вполне однозначные результаты. Так, при минимизации независимых параметров как для конформации полукресло, так и для конформации конверт мы неизменно приходили к плоскому гетероциклу. Значение  $R$ -фактора для этой молекулы было достигнуто 5,3%. В табл. 2 приведены окончательные результаты для обеих молекул. Ошибки в определении межатомных расстояний оценивались по формуле Бонэма и Бартелла<sup>(7)</sup>, а в определении валентных углов — варьированием последних. Среднеквадратичные амплитуды колебаний уточнялись методом последовательных приближений по кривым радиального распределения.

По поводу применения формулы Бонэма и Бартелла в данном конкретном случае следует сделать некоторые замечания. Эта формула,

строго говоря, применима лишь для случая изолированного пика. В сульфите, а также в селените, все расстояния между валентно связанными атомами сосредоточены в одном сложном пике, как это видно из кривых радиального распределения. Поэтому, чтобы использовать указанную формулу, мы должны разделить сложный пик на  $f(r)_{\text{экс}}$  на составные компоненты. С этой целью использовалась следующая методика. После получения оптимальных межатомных расстояний находились  $f(r)_{\text{экс}}$  для каждого расстояния: из сложного пика, обозначим его  $f(r)_{\text{экс}}^{\text{с}}$ , вычитались все  $f(r)_{\text{теор}}$ , кроме члена, для которого определялась ошибка. Например,  $f(r)_{\text{экс}}$  для  $r(S=O)$  обозначим как  $f(r)_{\text{экс}}^{S=O}$ , будет определяться как

$$f(r)_{\text{экс}}^{S=O} = f(r)_{\text{экс}}^{\text{об}} - f(r)_{\text{теор}}^{C-C} - f(r)_{\text{теор}}^{C-O} - f(r)_{\text{теор}}^{S-O}$$

и аналогично для  $f(r)_{\text{экс}}^{C-O}$ ,  $f(r)_{\text{экс}}^{S=O}$ . После этого применялась формула Бонза и Бартелла. Ввиду приближенного характера такой методики, вычисленные ошибки удваивались и даже утраивались.

Таким образом, в результате электронографического исследования строения молекул этиленсульфита и этиленселенита мы пришли к выводу, что циклы в обеих молекулах плоские или, во всяком случае, близки к плоским. Это согласуется с измерениями дипольных моментов этих соединений (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), но противоречит выводам работы (<sup>3</sup>). В последней работе на спектрах п.м.р. имеется дублет, происхождение которого авторы объясняют неэквивалентностью протонов  $H_A$  и  $H_B$ . Нам представляется, что и в структуре с плоским циклом эти протоны также будут неэквивалентны, поскольку группа  $\begin{matrix} O \\ \diagup \\ O \end{matrix} S=O$  имеет пирамидальное строение.

Поэтому дублет на спектрах п.м.р. можно интерпретировать как моделью с плоским циклом, так и моделью типа конверт.

В заключение отметим, что длины связей  $S=O$  и  $Se=O$ , а также  $S-O$  и  $Se-O$  в изученных соединениях вполне удовлетворительно совпадают с соответствующими значениями в триметиленсульфите (<sup>4</sup>) и триметиленселените (<sup>5</sup>). В первой молекуле расстояния  $S=O$  и  $C-O$  соответственно равны  $1,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $1,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , а во второй —  $r(Se=O) = 1,608 \pm 0,009 \text{ \AA}$  и  $r(Se-O) = 1,777 \pm 0,008 \text{ \AA}$ .

Авторы выражают благодарность И. В. Анонимовой, любезно предоставившей для исследования этиленселенит.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова  
Академии наук СССР  
Казань

Поступило  
27 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Арбузов, Bull. Soc. chim. France, 1960, 1311. <sup>2</sup> I. G. Pritchard, P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc., 83, 2105 (1961). <sup>3</sup> Ю. Ю. Самитов, Р. М. Аминова, ЖСХ, 5, 538 (1964). <sup>4</sup> Р. Хаакс, У. Р. МакНеал, Е. Дж. Голдсмита, J. Am. Chem. Soc., 90, 715 (1968). <sup>5</sup> В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, Л. Ф. Шаруков, ЖСХ, 11, 579 (1970). <sup>6</sup> В. А. Наумов, В. Г. Дашевский, Н. М. Зарипов, ДАН, 185, 604 (1969). <sup>7</sup> R. A. Vohnam, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., 31, 702 (1959). <sup>8</sup> В. А. Арбузов, В. А. Наумов, И. В. Анонимова, ДАН, 192, 327 (1970).