

УДК 543.422.4 + 541.571.9 + 547.26.118

ХИМИЯ

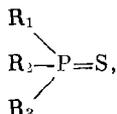
Р. Р. ШАГИДУЛЛИН, И. П. ЛИНАТОВА, Л. И. ВАЧУГОВА,
С. А. САМАРЦЕВА

О СПОСОБНОСТИ P = S-ГРУППЫ К ОБРАЗОВАНИЮ
ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 28 VI 1971)

Изучение образования водородных связей P=S-группой представляет значительный интерес как с точки зрения расширения исследований в области H-связей, так и для выяснения природы тиофосфорильной группировки, ее изменения в зависимости от заместителей при атоме фосфора.

Нами проведено исследование протонноакцепторной способности тиофосфорильной группировки в соединениях вида



где $R_1, R_2, R_3 = C_2H_5, CH_2C_6H_5, C_2H_5O, C_2H_5S, CH_3S, Ph, Cl^*$.

В качестве меры протонноакцепторной способности выбраны спектральные изменения, происходящие при образовании водородной связи с OH-группой фенола.

Были изучены и.-к. спектры поглощения тройных смесей: фенол + тиофосфорильное соединение + CCl_4 в области валентных колебаний OH-групп. В спектрах этих растворов (при соотношении фенол : основание = 1 : 1) наряду с полосой «свободных» OH-групп фенола ($\nu = 3611 \text{ см}^{-1}$) в более длинноволновой области наблюдается широкое ин-

Таблица 1

№№ п. п.	Соединение	ν	$\Delta\nu$	$\gamma_{1/2}$	$A \cdot 10^{-4}$	- ΔH		
						по (1)	по (2)	по (3)
1	$(C_2H_5)_3PS$	3290	321	212	9,6	5,9	5,7	5,7
2	$(C_2H_5)(CH_2C_6H_5)_2PS$	3305	306	270	8,2	5,3	5,6	—
3	$(C_2H_5)_2C_2H_5OPS$	3350	261	188	7,8	5,1	5,1	—
4	$(C_2H_5)_2C_2H_5SPS$	3350	261	178	7,3	4,8	5,1	—
5	$C_2H_5(C_2H_5S)_2PS$	3395	216	152	6,0	4,1	4,6	—
6	$(C_2H_5O)_3PS$	3415	196	182	7,0	4,6	4,4	—
7	$(C_2H_5S)_3PS$	3420	191	260	6,9	4,6	4,3	—
8	$(C_2H_5O)_2C_2H_5SPS$	3420	191	—	—	—	4,3	—
9	$C_6H_5Cl_2PS$	3425	186	179	6,5	4,3	4,3	—
10	CH_3SCl_2PS	3515	96	144	3,7	2,6	2,9	—
11	Cl_3PS	3550	61	82	3,1	2,1	2,1	—

тенсивное поглощение, частота максимума которого зависит от выбранного основания. Результаты измерений при различных концентрациях приводят

* Исследовались свежеперегнанные соединения, константы их соответствовали приводимым в литературе. Авторы благодарны Е. А. Красильниковой, В. К. Хайруллину, Р. А. Черкасову, В. Д. Акамсину за предоставленные вещества.

к выводу, что эта полоса обусловлена образованием Н-комплексов типа А:



Спектральные характеристики Н-комплексов: частота максимума поглощения (ν_{OH} , см^{-1}), смещение частоты ($\Delta\nu_{\text{OH}}$, см^{-1}), полуширина ($\gamma_{1/2}$, см^{-1}), интегральная интенсивность ($A_{\text{связ.}} = \frac{1}{cl} \int \ln \frac{I_0}{I} d\nu$, л·мол $^{-1}$ ·см $^{-2}$) приведены в табл. 1.

Энтальпии образования водородных связей $-\Delta H$ (ккал/моль), вычисленные различными методами ($1-3$), совпадают в пределах ошибки измерений (см. табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что энергия $-\Delta H$ меняется в довольно широком интервале 2,1 — 5,9 ккал/моль в зависимости от заместителей при атоме фосфора. Полученные данные представляют, по-видимому, интерес

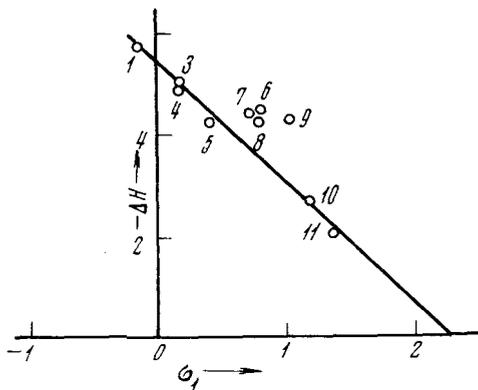


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования Н-связей $-\text{OH}\dots\text{S}=\text{P}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ от индукционных констант σ_I (1, 3, 4, 5, 10, 11 — $r = 0,99$). Номера соответствуют соединениям в табл. 1

с возможностью резонансных взаимодействий и фельд-эффектом. При определенных соотношениях фенол: основание в и.-к. спектрах исследованных тройных смесей появляются дополнительные полосы. Наличие подобной сложной структуры не является результатом Ферми-резонансных взаимодействий в Н-комплексе одного типа, поскольку положение «лишней» полосы зависит от рода оснований. Дублетность не может быть также объяснена образованием комплексов типа



поскольку она обнаруживается лишь в том случае, когда заместитель X при атоме фосфора способен быть акцептором ($X = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{S}, \text{Ph}$).

В спектрах растворов с триэтилфосфинсульфидом в качестве основания при любых соотношениях фенол: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ обнаруживаются лишь полосы свободного фенола и Н-комплекса А. Следовательно, «дополнительные» ОН-полосы должны быть отнесены к ассоциатам типа



Это подтверждается и тем фактом, что для молекул с несколькими протонакцепторными заместителями X интенсивность дополнительной поло-

сы становится максимальной при избытке в растворах основания в соответствии с возможностью образования комплексов более сложного состава (1 : 2; 1 : 3). Частоты максимумов полос, характеризующих комплексы с различными X-группами, следующие: $\nu_{\text{OH}} \dots \text{OC}_2\text{H}_5 = 3280$, $\nu_{\text{OH}} \dots \text{SC}_2\text{H}_5 = 3320$, $\nu_{\text{OH}} \dots$  $= 3500 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, P=S-группа выступает в роли акцептора протона в водородных связях с фенолом, протоноакцепторная способность ее зависит от окружения атома фосфора, водородные связи образуются также с неподеленной парой электронов (π -электронами) других заместителей.

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

Поступило
21 VI 1971

Казанский авиационный институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Журн. прикл. спектроскоп., **6**, 4, 493 (1967). ² А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, там же, **11**, 5, 328 (1969). ³ И. П. Липатова, Л. И. Вачугова, Ф. Х. Хайрутдинова, Матер. научн. конфер. ИОХФ, Казань, 1970. ⁴ G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1269 (1964). ⁵ L. S. Thomas, R. A. Chittenden, Spectrochim. acta, **20**, 467 (1964). ⁶ Т. А. Мاستрюкова, М. И. Кабачник, Усп. хим., **28**, 10, 1751 (1969).