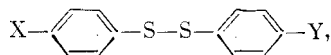


С. Г. ВУЛЬФСОН, Л. А. СОРОКИНА, Л. М. КАТАЕВА,
А. Н. ВЕРЕЩАГИН, Е. Г. КАТАЕВ

**АНИЗОТРОПИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И СТРУКТУРА
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 26 VII 1974)

Данное исследование посвящено изучению пространственной структуры ароматических дисульфидов:



где а) $X=Y=N(\text{CH}_3)_2$ (I), CH_3O (II), CH_3 (III), H (IV), J (V), Br (VI), Cl (VII), F (VIII), NO_2 (IX); б) $X=\text{NO}_2$; $\text{Y}=\text{H}$ (X), CH_3 (XI).

Рентгенографическое исследование IV⁽¹⁾ и IX⁽²⁾ и анализ дипольных моментов (д.м.) некоторых симметричных диарилдисульфидов с регулярными заместителями⁽³⁻⁵⁾ показали, что молекулы этих соединений имеют скошенную конформацию относительно связи S—S. В работе Ле Февра и др.⁽⁶⁾ методом констант Керра исследовался характер расположения бензольных колец относительно плоскостей связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{S}-\text{S}$ в молекулах IV, VII и ди-β-нафтилдисульфида. Было показано, что в IV и в ди-β-на-

Таблица 1

Константы Керра, дипольные моменты, поляризуемости, углы θ и Φ в ряду симметричных дисульфидов

Соединение	$10^{12} \epsilon_{\infty} (mK_2)$	μ, D	$\bar{v}_{\text{эксп.}} \text{ \AA}^3$	$\bar{v}_{\text{выч.}} \text{ \AA}^3$	$\Delta \bar{v}, \text{ \AA}^3$	Φ	θ
I	824	4,81	121,3	116,6	4,7	—	63°
II	260	3,24	95,0	93,9	1,1	—	50
III	59	2,44	97,2	97,4	0,2	80°	0
IV	-11,2 *	1,91	79,3	77,4	1,6	80	0
V	100	0,70	111,1	109,3	1,8	71	38
VI	108	0,93	96,9	95,8	1,1	81	44
VII	68,3 *	0,75	89,7	89,6	0	79	43
VIII	48	0,68	77,2	77,0	0	—	49
IX	240	4,27	—	91,3	—	80	0

* Данные (*).

фтилдисульфида плоскости ароматических колец совпадают с плоскостями связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{S}-\text{S}$. Относительно VII было высказано лишь предположение, что угол поворота бензольных колец относительно плоскостей связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{S}-\text{S}$, по-видимому, несколько больше, чем в IV.

В данной работе методом эффекта Керра, а для X и XI, кроме того, методом релеевского рассеяния света исследовано пространственное расположение бензольных колец относительно плоскостей связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{S}-\text{S}$ в молекулах приведенного выше ряда симметричных и несимметричных n, n' -дизамещенных дифенилдисульфидов; рассматривается также связь конформации с характером внутримолекулярных электронных взаимодействий.

Экспериментальные значения д.м., констант Керра и факторов деполяризации рассеянного света приведены в табл. 1, 2. Все измерения проводились в растворах CS_2 при 25°C .

Эффективные конформации молекул определялись аналогично тому, как это описано для диарилдисульфидов (7). При расчете теоретических

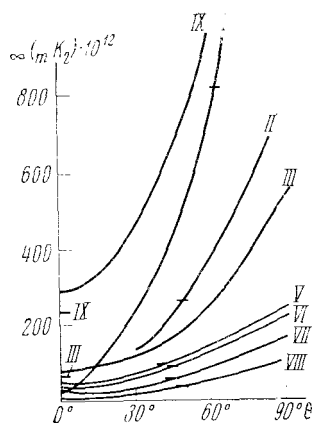


Рис. 1. Графики зависимости $mK_{\text{теор}}$ в ряду I—IX от величины угла θ (на графике помечены экспериментальные значения констант Керра). Номера кривых соответствуют номерам соединений в табл. 1

значений констант Керра ($mK_{\text{теор}}$) полагали, что молекулы рассматриваемых дисульфидов имеют скошенную конформацию. Определение величин диэдральных углов Φ (табл. 1, 2) приводилось на основе экспериментальных значений д.м. с использованием схемы векторной аддитивности. Для I и II угол Φ принимался равным 80° аналогично диарилдисульфидам с регулярными пара-заместителями. Валентный угол C—S—S в соответствии с (1, 3) считали равным 106° . Тензоры поляризуемости отдельных связей и групп атомов использовались те же, что и в (7). Анизотропия поляризуемости связи S—S была определена нами, согласно (8), из степени деполяризации релеевского рассеяния света ($\infty\delta_2^2 = 41,72 \cdot 10^{-2}$) и поляризуемости ($31,1 \text{ \AA}^3$) диметилдисульфида с привлечением литературных данных по константе Керра [$\infty(mK_2) \cdot 10^{12} = -38,5$ (6)] и структуре данного соединения (9): $b_L^{\text{S—S}} = 4,34 \text{ \AA}^3$, $b_T^{\text{S—S}} = 2,41 \text{ \AA}^3$, $b_V^{\text{S—S}} = 2,36 \text{ \AA}^3$. Для некоторых дисульфидов наблюдалась экзальтация поляризуемости (табл. 1, 2) $\Delta\bar{b}$, которую при расчете $mK_{\text{теор}}$ симметричных диарилдисульфидов учитывали введенной поправкой $\Delta\bar{b}/2$ вдоль 1,4-оси

бензольного кольца; в случае X и XI $\Delta\bar{b}$ вводили как поправку вдоль 1,4-оси фрагмента $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}$.

Результаты расчета теоретических значений констант Керра и найденные отсюда величины углов отклонения бензольных колец от плоскостей связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{—S—S}$ (углы θ) в ряду симметричных диарилдисульфидов приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Наблюдаемые конформации молекул I—IX, как и в случае аналогичных диселенидов, согласуются с представлением о том, что гетероатомы диэлементного мостика взаимодействуют с пара-заместителями через ароматическую систему (7). Интересно сопоставить величины углов θ в ряду рассматриваемых симметричных дисульфидов с таковыми для аналогичных диселенидов. В незамещенных $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2$ (IV') углы θ составляют 0 и 24° соответственно; так же соотносятся величины углов θ в III и его Se-аналоге (III'). Конформация молекул этих соединений определяется, с одной стороны, эффектом μ, δ -сопряжения п.э.п. гетероатомов с аро-

Таблица 2

Экспериментальные данные и результаты расчета углов Φ , ψ , ξ в несимметричных дисульфидах

Соединение	$10^{12}\infty(mK_2)$	μ, D	$\infty\delta_2^2$	$\Delta\bar{b}, \text{\AA}^3 *$	Φ	ψ	ξ
X	1512	3,72	30,16	2,9	70°	0°	75°
XI	1901	3,91	40,93	6,2	77°	0°	90°

* $\bar{b}_{\text{арси}} = 86,8 \text{ \AA}^3$ (X); $96,2 \text{ \AA}^3$ (XI).

матическим кольцом (известно, что такое сопряжение наиболее эффективно при $\theta=0^\circ$) и, с другой стороны, пространственным взаимодействием каждого из атомов S(Se) с орто-водородными атомами соседнего бензольного кольца (рис. 2). В молекулах III и IV, по-видимому, превалируют эффекты сопряжения, что и обуславливает плоскостное расположение их бензольных колец ($\theta=0^\circ$). Пространственное расположение бензольных колец в III' и IV', видимо, обусловлено совокупностью обоих эффектов.

В I, II и V–VIII бензольные кольца выведены из плоскостей связей $S_{ар}-S-S$ в большей степени, чем в аналогичных диселенидах (7). Это не противоречит предположению о проявлении электропоакценторных свойств атомами серы (*d, p*-сопряжение) в большей степени, чем атомами селена, при взаимодействии с π -ароматической системой.

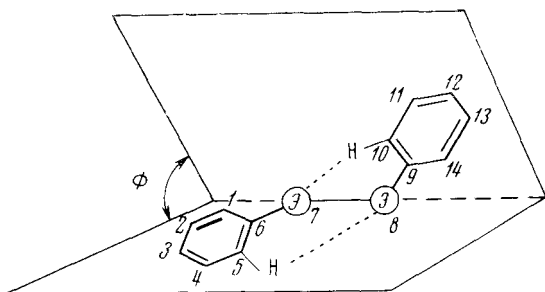


Рис. 2. Конформация молекул $(C_6H_5S)_2$ ($S=Se$) при $\theta=0$. $r_{H^*+r_{Se^*}}=3,20$ Å; $r_{H_5...Se_5}=2,7$ Å. $r_{H^*+r_{S^*}}=3,05$ Å; $r_{H_5...S_5}=2,3$ Å

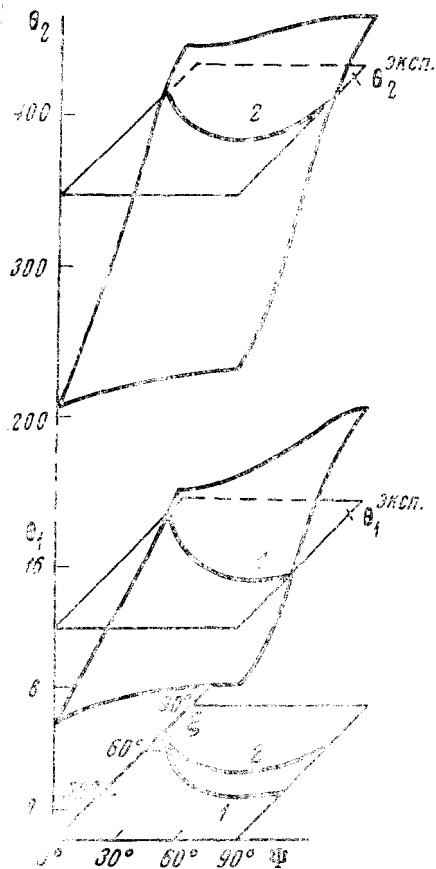


Рис. 3. График зависимости анизотропного (θ_1) и дипольного (θ_2) членов константы Керра X от углов ψ и ξ

При исследовании дисульфидов X и XI вследствие отсутствия симметрии в молекулах этих соединений возникла необходимость независимого определения углов поворота бензольных колец каждого из фрагментов: $O_2N-\text{C}_6H_4-S$ (угол ψ) и $X-\text{C}_6H_4-S$, где $X=H, CH_3$ (угол ξ). В связи с этим для X и XI было проведено измерение факторов деполяризации рассеянного света, значения которых наряду с экспериментальными константами Керра использовались далее для определения экспериментальных величин анизотропного ($\theta_1^{эксп}$) и дипольного ($\theta_2^{эксп}$) членов мольной константы Керра (8) каждого из этих соединений. Затем рассчитывали теоретические значения θ_1 ($\theta_1^{теор}$) в зависимости от совокупности различных значений ψ и ξ (расчет проводился аналогично тому, как это делалось в случае симметричных дигаллдисульфидов); величины углов ψ и ξ варьировали от 0 до 90° . На основе полученных результатов графически представлялась зависимость $\theta_1^{теор}$ от ψ и ξ (рис. 3). На этом же графике откладывали экспериментальное значение $\theta_1^{эксп}$ (плоскость, параллельная плоскости $\psi O \xi$). Линия пересечения этих поверхностей (линия 1) соответствует совокупности таких значений углов ψ и ξ , при которых на-

блюдается совпадение $\theta_1^{\text{теор}}$ с $\theta_1^{\text{эксп}}$. Аналогичное построение проводили для дипольного члена константы θ_2 (рис. 3) и получали линию, соответствующую совокупности значений ψ и ξ , при которых $\theta_2^{\text{теор}}$ совпадает с $\theta_2^{\text{эксп}}$ (линия 2). Далее, по точке пересечения проекций линий 1 и 2 на плоскость $\psi O \xi$ определяли углы поворота бензольных колец каждого из фрагментов рассматриваемого соединения (рис. 3). Полученные таким образом величины углов ψ и ξ представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, в молекулах X и XI бензольные кольца фрагментов $O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-S$ лежат в тех же плоскостях, что и связи $C_{ар}-S-S$. Угол поворота бензольных колец фрагмента $X-\text{C}_6\text{H}_4-S$ ($X=H, CH_3$) приближается к 90° . Наблюдаемые конформации молекул X и XI находятся в соответствии с предположением о возможности передачи электронных взаимодействий через дисульфидный мостик. Действительно, атом S_1 в $O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-S_1-S_2-\text{C}_6\text{H}_4-X$ при наличии прямого полярного сопряжения с нитрогруппой приобретает некоторый положительный заряд. Последний способствует проявлению электроноакцепторных свойств S_2 по отношению к фрагменту $-\text{C}_6\text{H}_4-X$ ($X=H, CH_3$), что и приводит к повороту последнего на угол, близкий к 90° (d, π -сопряжение).

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

Поступило
15 VII 1974

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D. Lee, M. W. R. Bryant, Acta cryst., v. B25, 2094 (1969). ² J. S. Rissi, I. Bernal, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 4078 (1969). ³ Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, т. 24, 479 (1950). ⁴ В. Н. Васильева, Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, т. 33, 1976 (1959). ⁵ G. C. Pappalardo, S. Pistaro, Che. Eng. Data v. 17, 2 (1972). ⁶ M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, Austr. J. Chem., v. 21, 281 (1968). ⁷ С. Г. Вульфсон, Л. А. Сорокина и др., ДАН, т. 216, № 4, 837 (1974). ⁸ R. J. W. Le Fevre, Adv. Phys. Org. Chem., v. 3, 1 (1965). ⁹ B. Beagley, K. T. McAloon, Trans. Farad., Soc., v. 67, 3216 (1971).