

УДК 542.943 : 541.6

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ*Ю. А. Колесник и В. В. Козлов*

Рассмотрена природа связи сера — кислород, геометрия молекул типа $XYSO$, $XYSO_2$, $XSOOH$ и XSO_2OH , а также характер внутримолекулярных взаимодействий в этих соединениях.

Между серой и кислородом помимо σ -связи существует, очевидно, взаимодействие за счет $3d$ -орбиты серы и $2p$ -орбиты кислорода ($2p$ - $3d$ -тибридизация). Взаимодействие сульфогруппы с заместителями X и Y не является сопряжением, а носит индукционный и электроноакцепторный характер.

Во всех кислородных соединениях серы сульфогруппа имеет тетраэдрическое строение с атомом серы в центре тетраэдра, что хорошо согласуется как с химическими свойствами, так и с отнесением форм колебаний $S—O$ связей в ИК и КР спектрах.

На положение полос валентных колебаний ν_{SO} влияет только изменение характера и длины связи сера — кислород при изменении электроотрицательности заместителей X и Y или при переходе от ионизированных соединений к ковалентным. Эти свойства полос поглощения ν_{SO} объясняются высокой характеристичностью колебаний сера — кислород. Библиография — 139 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1192
II. Группы, имеющие $S—O$ -связи	1193
III. ИК спектры кислородных соединений серы	1200
1. Проявление связи $S—O$ в ИК спектрах	1201
2. Факторы, влияющие на положение полос валентных колебаний связей $S—O$	1206
3. Связь частот $S—O$ валентных колебаний с величинами, характеризующими связь сера — кислород	1212
4. Интенсивность полос $\nu_{S—O_2}$	1214

I. ВВЕДЕНИЕ.

Сульфирование органических соединений широко применяется при производстве многих промышленных продуктов. Введение в органическую молекулу сульфогруппы SO_2OH придает полученному соединению ряд специфических свойств.

Химические свойства сульфопроизводных исследованы достаточно подробно. Гораздо менее изучены вопросы, касающиеся строения сульфокислот и их производных и, в частности, характер внутримолекулярных взаимодействий группы SO_2R с остальной частью молекулы.

Что касается строения самой сульфогруппы, то здесь многое остается неясным, например характер связей, образуемых атомом серы, роль d -орбит атома серы в образовании связей, стереохимия сульфогруппы, взаимное влияние сульфогруппы и остальной части молекулы. Пока нет единого мнения о том, какого типа электронное взаимодействие имеет место в системах $XSOY$ и XSO_2Y , где Y — органический радикал,

а $X=OH$, $OAlk(Ar)$, $NR'R''$, Hal и др. Существует ли сопряжение между SO_2R группой и органическим (в частности ароматическим) радикалом или это взаимодействие иного характера? Меняется ли характер и интенсивность этого взаимодействия при переходе к различным производным сульфокислот?

Все перечисленные вопросы в последнее время привлекают все большее внимание исследователей. Очевидно, что на эти вопросы должно дать ответ изучение физико-химических свойств сульфосоединений.

Настоящий обзор посвящен работам по изучению характера связей сера — кислород и ИК спектроскопии кислородных соединений серы.

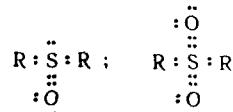
II. ГРУППЫ, ИМЕЮЩИЕ S—O-СВЯЗИ

а. Связи S—O

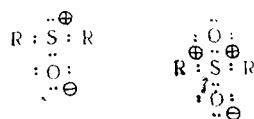
Органические соединения, имеющие связи S—O, классифицируются как сульфоксиды $XYSO$, сульфоны $XYSO_2$, сульфиновые кислоты $XSOOH$, сульфокислоты XSO_2OH , а также различные их производные (соли, галоидо- и аминопроизводные, эфиры и др.). Природа связи S—O в этих соединениях долгое время была предметом обсуждения; нельзя считать этот вопрос окончательно решенным и в настоящее время.

Можно, по-видимому, принять, что помимо простой σ -связи между серой и кислородом, всегда существует, дополнительное взаимодействие¹. Это дополнительное связывание, как показал Крикшанк², состоит в том, что $2p$ -орбита кислорода взаимодействует с одной из $3d$ -орбит атома серы. Это взаимодействие, по мнению автора, является универсальным и может быть квалифицировано как π -связывание.

Считали^{3, 5}, что связь S—O является двойной ковалентной связью. Тогда валентность серы в сульфоксидах равна 4, а в сульфонах — 6. Для этого требовалось предположить, что будет нарушено правило октета, т. е. сера в сульфоксиде будет окружена 10, а в сульфоне 12 электронами:

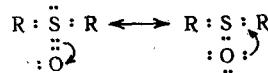


Другие авторы⁵⁻⁷ приписывали этим соединениям полярную координационную ординарную связь. Они допускали, что кислород связан с серой только одной парой электронов, причем оба эти электрона принадлежали раньше сере:



Предполагалось, что происходит полная потеря электрона атомом серы, т. е. связь приобретает ионный характер. Другими словами, связь S—O толковали как простую ковалентную связь плюс ионная связь, т. е. так называемая «семиполярная связь». Эту мысль высказал еще Сьютер в 1948 г.⁸ при обсуждении величин дипольных моментов дифе-

нилсульфонов. Такая точка зрения существует и до сих пор⁹, с оговоркой, что связь S—O является резонансным гибридом двух структур, но истинное состояние связи все же ближе к семиполярной двойной, чем к ковалентной двойной:



В некоторых экспериментальных работах^{4, 10} такое понимание связей S—O авторы используют для доказательства химических свойств изучаемых соединений.

Однако в ряде последних работ¹¹⁻¹⁶ наличие семиполярной связи ставится под сомнение. Эти работы базируются на точных измерениях параметров сульфогруппы (межатомные расстояния, валентные углы, силовые постоянные, спектральные данные и некоторые химические свойства). Сводная таблица длин связей, порядка связей, силовых коэффициентов и валентных углов приведена в работе¹⁵.

Длина S—O-связи для различных соединений, измеренная разными методами^{12, 17, 18}, колеблется в пределах 1,39—1,55 Å. Эта величина короче длины простой ковалентной связи (1,70 Å) и во многих соединениях короче длины двойной связи (1,49 Å), рассчитанных из величин ковалентных радиусов для случая S—O.

Для большинства неионизированных кислородных соединений серы: алифатических и ароматических сульфоксидов и сульфонов, сульфокислот и их эфиров, а также соединений типа галоидных производных сернистой и серной кислот длина связи $S-O$ составляет 1,42—1,47 Å: SO_2Cl_2 —1,43⁹, SO_2 —1,43¹², $(CH_3)_2SO$ —1,47¹⁹, SO_2F_2 —1,405 Å^{20,21}. Эта величина резко возрастает при переходе к ионам, так, для ионов $S_2O_6^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , $S_2O_5^{2-}$ она составляет 1,46 Å ($S_2O_5^{2-}$) до 1,50 (для остальных)^{9,15,20-23}. Для иона HSO_4^- длина связи $S-O(H)$ приводится равной 1,54 Å, а $S=O$ связи—1,46 Å²³⁻²⁵. Кристаллографические же измерения для иона HSO_4^- в $NaHSO_4 \cdot H_2O$ дали следующие результаты: связь $S-O(H)$ —2,613 Å и $S-O$ —1,450 Å²⁶. Наибольшая длина связи $S-O$, равная 1,66 Å, найдена в соединении $SF_5OOSF_5^{27}$ и 1,64 Å в SF_5OF^{28} . Это объясняется, по-видимому, тем, что под влиянием пяти атомов фтора, которые энергично взаимодействуют с 3d-орбитами серы, последние почти не участвуют в π-связывании за счет 2p-орбит кислорода²⁹.

Кратчайшие связи S—O найдены в молекулах SO_2F_2 —1,404 Å²¹, SOF_2 —1,412 Å³⁰. Авторы не делают попыток объяснить этот факт, однако в истинности приведенных данных, очевидно, не следует сомневаться, так как в дальнейшем¹⁵ было показано, что кратчайшим расстояниям S—O соответствуют самые высокие значения S—O валентных колебаний и силовых коэффициентов.

Крикшанк² считает, что именно в соединении SO_2F_2 реализуется sp^3d^2 -состоиние серы, она имеет шесть октаэдрических s -орбит, и связь $\text{S}—\text{O}$ является истинно двойной. В этой же работе показано, что порядок связей $\text{S}—\text{O}$ всегда больше 1,50 для ионов: SO_3^{2-} — 1,50; CH_3SO_3^- — 1,58; FSO_3^- — 1,67. Для неионизированных соединений эта величина значительно возрастает: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ — 1,81; $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ — 1,88; $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ — 1,97. Автор² объясняет это меньшей величиной электроотрицательности алкильных заместителей.

Величины силовых коэффициентов для связи S—O были вычислены для некоторых сульфонов^{12,31,32}, исходя из спектров. Как показали последнюю

щие исследования, данные этих работ плохо согласуются с расчетами, выполненными авторами одной из последних работ¹⁵. Так, например, венгерские авторы¹² получили значения силовых коэффициентов $14,69 - 14,99 \cdot 10^{-5}$ дин/см для сульфонов. Результаты же, полученные в работах Джиллеспи, Робинсона и др.^{15,33-35} дают величины значительно меньшие: $\text{SO}_4^{2-} - 7,1$; $\text{HSO}_4^- - 7,5$; $\text{SO}_3^{2-} - 3,86$; $\text{HSO}_4^- - 8,26$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 8,1$; $10,29 (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 - 9,48$; $\text{SOF}_2 - 10,95$; $\text{SO}_2\text{F}_2 - 12,05 \cdot 10^{-5}$ дин/см. Углы связей $\text{O}-\text{S}-\text{O}$, приводимые в ряде работ^{2,9,12,15,36}, имеют значение, как правило, большее, чем обычный тетраэдрический угол (109°). Наименьшую величину 96° имеет угол в ионе SO_3^{2-} . В других ионах эта величина возрастает $\text{CH}_3\text{SO}_3^- - 106^\circ$; $\text{ClSO}_3^- - 114^\circ$. В неионных соединениях величина угла приближается к 120° и выше: $\text{FSO}_2\text{OH} - 118^\circ$; $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F} - 120^\circ$; $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F} - 122^\circ$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2 - 131^\circ$.

Сопоставляя многочисленные экспериментальные данные по длинам связей $\text{S}-\text{O}$, порядкам и силовым коэффициентам, Джиллеспи и Робинсон¹⁵ пришли к выводу, что между длиной связи и силовым коэффициентом существует прямая зависимость — с увеличением длины связи $\text{S}-\text{O}$ силовой коэффициент уменьшается. Эта зависимость может быть выражена уравнением: $\log k_{\text{SO}} = -7,41 \log r_{\text{SO}} + 7,15$.

Такая же зависимость существует между величинами порядок связи — силовой коэффициент. При увеличении кратности связи с 1,5 до 2,0 силовой коэффициент увеличивается вдвое.

Нелинейная зависимость была получена для соотношения величин: порядок связи — длина связи. Эта зависимость не прямая, как утверждалось в работе², а выражается кривой, напоминающей зависимость: кратность связи — длина связи (для связи $\text{C}-\text{C}$ ²⁰).

По Крикшанку и Робинсону²⁴, между константами, характеризующими связь сера — кислород, существуют следующие соотношения:

$$k_{\text{SO}} \cdot r_{\text{SO}}^{7,4} = 1,41 \times 10^7$$

$$n_{\text{SO}} = 1,11 \times 10^{-6} \cdot k_{\text{SO}} + 0,7$$

$$r_{\text{SO}} = 1,70 - \frac{0,30}{1 + 0,46 \left[\frac{2-n}{n-1} \right]}$$

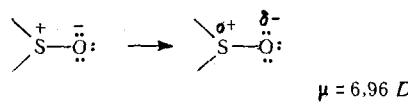
$$r_{\text{SO}} = 1,69 - 0,40 (n_{\text{SO}} - 1)$$

где k_{SO} — силовой коэффициент связи сера — кислород; r_{SO} — межатомное расстояние сера — кислород; $r_{\text{SO}}^{7,4}$ — для силового коэффициента 7,4; n_{SO} — порядок связи сера — кислород.

Вычисленные из этих уравнений величины удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

Для дипольных моментов связей сера — кислород расчет по уравнению⁹ для семиполярной двойной связи дает величину $\mu = 4,80 \times 1,45 = 6,96 \text{ D}$ ($4,80 \cdot 10^{-10}$ — электростатический заряд электрона, 1,45 — экспериментальное расстояние $\text{S}-\text{O}$ в сульфонах).

Эта величина ($6,96 \text{ D}$) должна соответствовать следующему распределению зарядов:



Однако дипольные моменты связей сера — кислород, вычисленные из экспериментальных данных для некоторых сульфонов³⁷, а также рассчитанные путем векторного анализа³⁸, дают величины значительно меньшие (от 2,2 до 2,9 D), это, по-видимому, указывает на то, что связь сера — кислород является двойной.

Возрастание дипольных моментов в ряду

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$
4,46D	4,73D	5,1D	6,09D

может свидетельствовать о том, что взаимодействие SO_2 -группы с заместителем носит донорно-акцепторный характер, причем сера является акцептором электронов¹³.

Данные по дипольным моментам различных сульфопроизводных приводятся в ряде работ: для сульфокислот³⁹, сульфохлоридов^{40, 41}, сульфиновых кислот⁴².

Авторы ряда работ^{2, 9, 15} делают следующий вывод о природе связей S—O: помимо простой σ -связи между серой и кислородом существует дополнительное взаимодействие. Такое дополнительное связывание состоит в том, что $2p$ -орбита атома кислорода взаимодействует в одной из $3d$ -орбит атома серы. $2p$ - $3d$ -Гибридизация, в общем весьма слабая, проявляется всегда и может быть квалифицирована как π -связывание⁴³. Связывание может быть значительно усилено, если сродство серы к электрону возрастает при взаимодействии ее с сильно электроотрицательным атомом (например F), а также при приобретении серой формального положительного заряда (как, например, в сульфогруппе). Допускается также значительное сжатие $3d$ -орбит при такого рода взаимодействии; это, естественно, увеличивает энергию связи.

Иными словами, связь S—O можно считать в значительной степени двойной со смещенным в сторону кислорода электронным облаком.

В силу природы $3d$ -орбит перекрывание их с $2p$ -орбитами кислорода не требует строгого согласования углов, как при $2p$ - $2p$ -связывании.

К таким же выводам приводят и результаты расчета молекул SO_2 и SO_3 и ионов SO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ методом MO^{44, 45}.

б. Геометрия групп XYSO , XYSO_2 , XSOOH , XSO_2OH

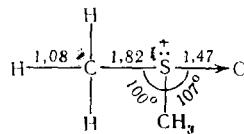
Как было показано выше, в настоящее время можно считать доказанным, что во всех случаях образования связей серы принимают участие ее $3d$ -орбиты. Вклад d -орбитального взаимодействия может быть различным; это зависит от атома, с которым связана сера. Если этим атомом является кислород, то состояние серы может быть описано следующим образом: если сера окружена децетом электронов, то ее состояние будет s^2p^3d , если додецетом⁴⁶, то sp^3d^2 . Первая конфигурация соответствует пирамидальной структуре, вторая — октаэдрической²⁰.

Однако существование октаэдрической конфигурации серы известно только на одном примере — молекулы SF_6 . Для кислородных же соединений серы такая конфигурация не найдена. Так, изучение сульфоксидов, начатое в 1925 г. Филлипсом⁴⁷ на ароматических сульфоксидах (этил-

p -толуолсульфонат — $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^+-\text{O}^-$) и затем работа Кэрпера с сотр.⁴⁸

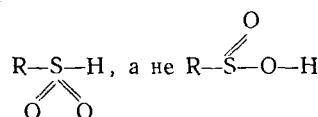
показали, что эти соединения имеют оптическую изомерию. Следовательно, сера в сульфокисиде должна иметь стабильную пирамидальную структуру и может стать центром асимметрии, если все заместители будут различны.

Кристаллографическое изучение диметилсульфоксида⁴⁹ действительно показало, что он имеет пирамидальную структуру, со следующими параметрами



Можно полагать, что в данном случае природа связей атома серы не будет влиять на конфигурацию. В самом деле, если все три связи есть σ -семиполярные связи, то они будут иметь p^3 -пирамидальное расположение (неподеленная пара остается на $3s$ -орбите серы¹⁴). Если же связь S—O рассматривать как ковалентную двойную π -связь, то, как показал Кушман⁵⁰, связи, образованные за счет $2p$ - $3d$ -взаимодействия, также имеют пирамидальное расположение.

Изучение структуры сульфиновых кислот с помощью колебательных спектров и дипольных моментов⁴² привело к выводу, что они построены следующим образом



Сера в группе SO_2H окружена четырьмя атомами и строение группы тетраэдрическое.

В сульфонах сера также имеет строение, близкое к тетраэдру, однако со значительным искажением валентных углов. Так, Сьютер⁸ для дифенилсульфона дает величину угла между плоскостями колец 90° . Другие авторы^{12, 51} на модели дифенилсульфона, которую они построили, заменив один атом кислорода в SO_3 -группе на два бензольных кольца, описывают следующую структуру: одна из каждого из двух связей C—S и S=O лежит в плоскости одного кольца, а другая — другого. Плоскости колец перпендикулярны, угол O—S—O равен 120° . Однако авторы¹² указывают, что величины углов могут меняться, например O—S—O значительно больше тетраэдрического ввиду электростатического отталкивания атомов кислорода. Допускается также отклонение от 90° угла C—S—C*. В одной из последних работ⁹ для p,p' -дигидрофенилсульфона дается структура, представленная на рис. 1.

Для сульфогруппы в сульфокислотах и их производных принята тетраэдрическая структура^{2, 12, 39, 40, 46, 53}. Однако параметры этой пирамиды указывают только Гурьянова⁴⁰ для бензолсульфохлорида (межатомные расстояния), Бабаева и др.⁵⁴ для иона SO_3^- в Na_2SO_4 ($r_{\text{SO}} = 1,39$, $r_{\text{OO}} = 2,24^\circ$, высота пирамиды $0,51$ Å) и Крикшанк² для иона этилсульфата в $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_4$:

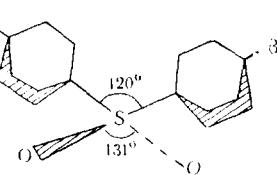
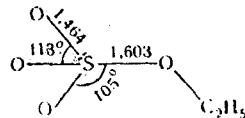


Рис. 1. Схема молекулы p,p' -дигидрофенилсульфона

* Подробнее о величинах валентных углов в этих соединениях см.⁵².

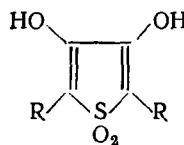
Таким образом, в настоящее время тетраэдрическое строение сульфогруппы с атомом серы в центре тетраэдра является общепринятым. Такая структура сульфогруппы, с учетом полярности связей S—O, хорошо согласуется с химическими свойствами¹⁶, а также с отнесением форм колебаний S—O-связей в КР и ИК спектрах (например⁵⁵).

в. Характер взаимодействия с заместителями

Исходя из неплоского строения сульфогруппы, видимо, нельзя ожидать взаимодействия типа сопряжения указанной сульфогруппы с заместителями. Можно предполагать, что некоторое взаимодействие за счет 2p-3d-орбит связи S—O все же может быть, при условии удобного взаимного расположения их по отношению к ненасыщенным связям заместителей. Должно быть также некоторое взаимодействие заместителей, передаваемое через атом серы сульфогруппы, без участия S—O-связей.

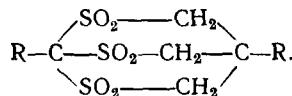
Оба типа взаимодействий действительно имеют место. Так, Леандри и др.¹⁴ на основании данных по УФ спектрам большого числа сульфоксидов в области 200—300 мкм показал, что атом серы описывается в этом случае как 3sp³ с одной неподеленной парой (3s). Но кроме этого, наблюдается слабое сопряжение этой пары с π-оболочкой непредельных заместителей. За счет этого взаимодействия осуществляется весьма слабое дополнительное π-связывание в направлении S—C (заместитель).

Работами Моффита^{11, 13} было показано, что сопряжение по связям S—O в сульфонах проявляется достаточно сильно в случаях, когда этому не препятствует геометрия молекулы, например, в



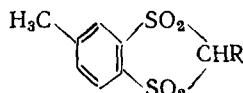
Этот эффект проявляется в понижении SO₂ частот в ИК спектрах и в батохромном сдвиге полос в УФ спектрах⁵⁶.

В пользу такого сопряжения говорят также результаты работ Деринга⁵⁷⁻⁵⁹, изучавшего стабилизирующее действие сульфонной группы на устойчивость карбаниона из бициклического трисульфона типа:



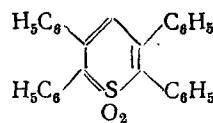
Кох и Моффит¹³ считают также, что сопряжение в сульфонах может проявляться за счет 2p-орбиты атома углерода (заместителя) в том случае, если эти орбиты лежат в плоскости C—S—C-связей.

Это, однако, не согласуется с данными Джонса⁶⁰ и Бреслоу⁶¹. Последние, изучая рK_a для енолят-ионов дисульфоновых эфиров типа:



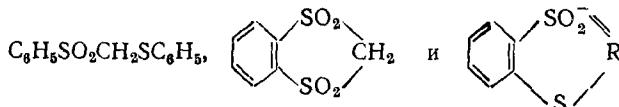
показали, что вследствие геометрической структуры таких соединений в случае R=COOC₂H₅⁵⁷⁻⁵⁹ возможно только сопряжение по типу, предложенному Моффитом¹³. При этом было установлено, что между 2p-орбитами атома углерода и гибридными орбитами сульфона существенного сопряжения нет.

Салд и Прайс⁶² синтезировали соединения типа:

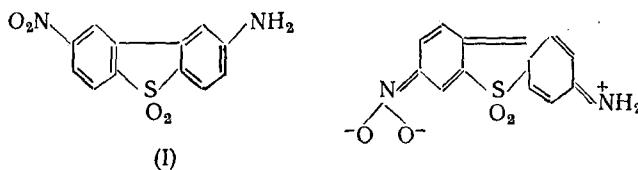


в которых «тиабензольное» кольцо, по их мнению, является сопряженным (ароматическим).

Этого не подтвердил Бреслоу⁶³, который показал, что



имеют одинаковую кислотность и, следовательно, анион не имеет устойчивости, обязанной циклическому сопряжению, т. е. не является ароматическим. О слабой передаче эффекта сопряжения через группу сульфона, даже если два кольца копланарны, говорит сравнение УФ спектров двух сульфонов⁹:



В соединении (I) эффект сопряжения передается через SO_2 -группу, а во втором — помимо нее. УФ спектр второго соединения очень сильно изменен по сравнению с I и с незамещенным сульфоном. На слабое взаимодействие SO_2 -группы в алкилфенил- и дифенилсульфонах указывают также работы^{4, 13, 36, 64–66}. В этих же работах было отмечено, что взаимодействие в *p*-замещенных ароматических сульфонах усиливается при введении электронодонорных заместителей. Авторы объясняли это тем, что формальный положительный заряд серы обуславливает некоторые электроноакцепторные свойства ее.

О наличии положительного заряда на атоме серы в диметилсульфоксиде говорят данные одной из последних спектральных работ⁶⁷.

Оценка силы взаимодействия сульфонной группы по величинам σ -Гамметта⁶⁸ показывает, что способность к сопряжению группы SO_2 очень мала.

Оценивая возможность взаимодействия фенильных колец в дифенилсульфоне за счет $3d$ -орбит серы, т. е. без участия связей $\text{S}-\text{O}$, Прайс⁹ указывает, что такое взаимодействие вполне реально (рис. 2); при этом оба бензольных кольца могут быть некопланарны⁶⁹.

Как видно из рис. 2, ненасыщенные орбиты двух бензольных колец, точнее $2p$ -орбиты атомов углерода, подают электроны на свободные $3d$ -орбиты серы, не затрагивая при этом $\text{S}-\text{O}$ -связи. Энергия такого связывания будет незначительна.

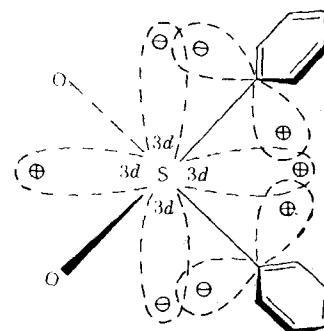


Рис. 2. Схема электронного взаимодействия за счет $3d$ -орбит атома серы в дифенилсульфоне

Взаимодействие сульфогруппы в сульфокислотах с точки зрения характера и силы взаимодействия изучалось в работах^{10, 12}. Авторы пишут, что «сульфогруппа (SO_2OH) не вступает во взаимодействие с сильно сопряженными системами, какими являются, например, бензольные кольца». Этот вывод сделан на основании изучения УФ спектров бензолсульфокислоты. Сравнение спектров бензолсульфокислоты и нитробензола, анилина, бензойной кислоты показало, что SO_2OH -группа вызывает гораздо более слабый батохромный эффект, чем NO_2 , NH_2 или COOH -группы.

В УФ спектрах замещенных бензолсульфокислот сохраняется довольно хорошо колебательная структура полосы поглощения^{10, 64}.

Авторы считают, что сопряжения SO_2OH -группы с кольцом нет, но имеется электроноакцепторное действие серы. Это доказывается тем, что, в ионе *p*-аминобензолсульфокислоты атомы водорода аминогруппы обладают повышенной склонностью к ацилированию. Происходит это потому, что в таком ионе атомы кислорода сульфогруппы несут больший отрицательный заряд и положительный заряд на сере уменьшается. Это уменьшает оттягивание серой электронов из кольца, что, в свою очередь, ослабляет сдвиг неподеленной пары электронов азота к кольцу. Для выяснения характера взаимодействия SO_2R -группы с ароматической системой многое могло бы дать определение констант заместителей для SO_2R -группы^{70, 71}. Экснер⁷¹ приводит величины индукционных констант для *p*- SO_2R -группы (σ_{ind} : SO_2O^- 0,25; SO_2NH_2 0,46; $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 0,63; SO_2Cl 0,86). Можно думать, однако, что величины индукционных констант не отражают действительного характера взаимодействия, поскольку группы SO_2O^- и SO_2R ($\text{R}=\text{OAlk}$, NH_2 , Hal) отличны не только по силе, но и по характеру взаимодействия с π -электронной системой ароматического радикала.

Исходя из вышеизложенного, можно, очевидно, считать, что взаимодействие сульфогруппы с заместителями носит скорее индукционный и электроноакцепторный характер, нежели характер сопряжения. Сила этого взаимодействия сравнительно невелика. При переходе к производным сульфокислот (хлоридам, амидам, эфирам) это взаимодействие значительно усиливается.

III. ИК СПЕКТРЫ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

Изучение колебательных спектров кислородных соединений серы началось сравнительно недавно^{18, 72}, в конце 40-х — начале 50-х годов. Значительное количество известных в настоящее время работ носит все еще описательный характер, и лишь в последние годы были сделаны попытки связать данные, полученные с помощью абсорбционной спектроскопии, со структурой и свойствами кислородных соединений серы.

Далеко не все работы, выполненные в этом плане, увенчались успехом, очевидно, потому, что их авторы строили свои рассуждения на основе аналогий с карбонильной группой (см. например,¹⁸).

Естественно, что эти аналогии (влияние заместителей, участие в сопряжении, влияние растворителя) не могли объяснить особенностей, наблюдавшихся в ИК спектрах сульфосоединений, ввиду существенной разницы этих двух групп как в симметрии, так и в электронном строении.

Сейчас представляется возможным связать некоторые общие закономерности в ИК спектрах со стереохимией сульфогруппы, природой замещающих групп, влиянием растворителя и др.

1. Проявление связи S—O в ИК спектрах

Связи сера—кислород дают сильные полосы в ИК спектре, причем количество полос зависит от того, с каким количеством атомов кислорода соединена сера.

Так, соединения $XSOY$ дают одну полосу валентных колебаний связи S—O, а соединения типа XSO_2Y — две полосы. Кроме того, ковалентно построенные соединения отличаются от ионизированных по положению полос. Таким образом, в принципе можно по ИК спектру отличить SO , SO_2 и SO_3^- -группы.

Этот факт можно легко объяснить, если рассмотреть стереохимию групп $XSOY$ и XSO_2Y с точки зрения возможных колебаний атомов в этих группах. Стереохимия серы и сульфогруппы была рассмотрена в предыдущем разделе. Здесь приводятся лишь те работы, в которых авторы непосредственно рассматривают пространственную структуру с точки зрения возможных форм колебаний.

В ранних работах^{18, 72} было показано, что в ИК спектрах сульфоксидов есть одна сильная полоса, которая по положению может быть отнесена к валентному колебанию связи S—O (по аналогии с моноокисью серы⁷³). Как было показано позже^{14, 74}, сульфоксидная группа имеет квазитетраэдрическую структуру с гибридизацией p^3d или sp^3d . Как видно из рис. 3, место одной из связей серы занимает орбита неподеленной пары электронов серы, и в результате этого тригональная пирамида дополняется до тетраэдра. Естественно, что такая структура, имеющая в своем составе один атом кислорода, должна иметь одно валентное колебание связи S—O.

Лоан⁷⁵ пришел к выводу, что симметрия группы $XSOY$ должна быть C .

Обсуждение структуры молекул состава XSO_2Y (см. предыдущий раздел) привело к выводу, что сульфогруппа в данных соединениях должна быть тетраэдрической^{74, 76, 77} (рис. 4) или близкой к таковой⁷⁸ как в ковалентных, так и в ионных соединениях. Причем, по мнению Робинсона³⁴, пространственная структура иона

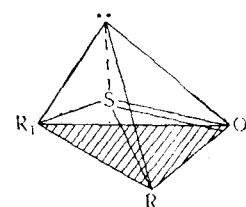


Рис. 3. Структура R_2SO -группы

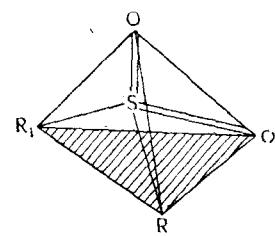
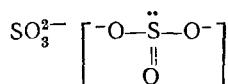
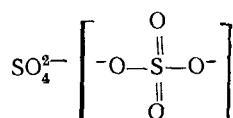


Рис. 4. Структура R_2SO_2 -группы



будет такая же, как у сульфат-иона



с той лишь разницей, что на месте двойной связи в сульфит-ионе находится облако неспаренных электронов серы. Следовательно, и формы колебаний таких ионов будут одинаковы.

Эти формы колебаний были рассмотрены⁷⁹ на примере SO_2F_2 и иона $\text{CH}_3\text{OSO}_2^-$ ⁵⁰. Молекула SO_2F_2 имеет две плоскости симметрии⁸⁰; два кислорода лежат в одной плоскости, два фтора — в другой⁷⁷ (рис. 5).

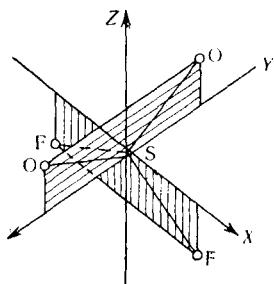


Рис. 5. Схема молекулы SO_2F_2

Было произведено также отнесение всех частот по типам колебаний для простых молекул типа: SO_3 ⁸¹, $(\text{OH})_2\text{SO}_2$ ^{82, 83}, SO_2Cl_2 ⁷⁸, а также для SO_2F_2 и SO_2FCl ⁸⁴. Попытка расчета молекул SO_2Cl_2 и SO_2F_2 ⁷⁷ не была удачной, так как для молекулы SO_2F_2 расчетные частоты не совпадают с экспериментом. Симметрия группы XSO_2Y единодушно принимается C_{2v} ^{79, 80, 82}, такая молекула должна иметь следующие колебания S—O-связей: два валентных колебания (симметричные и антисимметричные) и три деформационных (торзионные колебания S—O запрещены в ИК-спектрах⁷⁹). Всего у молекулы с симметрией C_{2v} должно быть девять нормальных колебаний⁷⁷, описываемых по четырем типам симметрии:

$$C_{2v} = 4a(v_1; v_2; v_3; v_4) + a_2(v_5) + 2b_1(v_6; v_7) + 2b_2(v_8; v_9)$$

a. Полосы валентных колебаний связей S—O

Частоты валентных колебаний связей S—O в соединениях типа X—SO—Y приведены в табл. 1⁸⁵.

Разброс данных разных авторов для каждого класса соединений не превышает $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ от величины, указанной в табл. 1. Как было пока-

ТАБЛИЦА 1

Положение полос валентных колебаний S—O в соединениях типа X—SO—Y

X	Y						
	O-	$\text{C}\backslash$	Cl	OH	OAlk	OC_6H_5	F
$\text{C}\backslash$	1020	1050	1150	1090	1130		
Cl	980	1150	1231		1213		
OAlk		1130	1213		1200		
OC_6H_5						1245	
F							1312

зано выше, соединения XSO_2Y характеризуются полосами антисимметричных и симметричных валентных колебаний S—O-связей.

Данные для этих соединений приводятся в табл. 2 по той же схеме⁸⁵, что и для соединений XSOY .

Как видно из табл. 1 и 2, надежные экспериментальные данные имеются не для всех соединений, а некоторые классы соединений совсем не изучены.

Изучая влияние ближайшего окружения атома X в группах $-\text{X}-\text{O}-\text{O}-$ на связь X=O, Беллами⁸⁶ пришел к выводу, что, по аналогии с карбонильными соединениями⁸⁷, здесь должна существовать корреляция между положениями полос поглощения различных связей, составляю-

ТАБЛИЦА 2
Положение полос валентных колебаний S—O в соединениях типа X—SO₂—Y

X	Y							
	O-	C	SR	Cl	N	OH	OR	F
$\text{C}_{\text{симм.}}$	1190	1325	1340	1380	1350	1350	1365	1400
	1050	1140	1150	1170	1165	1160	1176	1200
Cl		1380		1437				
		1170		1205				
OR	1200	1365					1400	
	1050	1175					1200	
CF ₃	1270	1360	1422	1439	1380			1475
	1030	1120	1235	1239	1200			1240
F		1400						1502
		1200						1269

ющих эту группу. Хотя несколько ранее было показано на примере нитро-соединений⁸⁸, что удовлетворительной связи такого рода в этих соединениях не наблюдается, Беллами⁸⁶ объяснил это наличием взаимодействия C—N валентных колебаний и ν_{NO_2} симметричных, кроме этого, возможны также стericеские взаимодействия заместителя X с атомом кислорода нитрогруппы. В качестве объекта исследования Беллами взял соединения R'R"SO₂ (сульфоны) и другие соединения X—SO₂—Y (взятые из работ^{89—91}). По этим данным был построен график взаимного положения полос валентных колебаний S—O-связей (рис. 6).

Как видно из рис. 6, полосы антисимметричных и симметричных колебаний связей S—O располагаются в двух группах, причем довольно кучно. Некоторый разброс значений может быть вызван тем, что не все вещества снимались в одинаковых условиях: большинство — в растворах, некоторые в парах.

Несколько позже Робинсон⁹² показал, что положение $\nu_{\text{SO}_2, \text{c}}$ и $\nu_{\text{SO}_2, \text{a}}$ в других соединениях типа X—SO₂—Y, ионах XSO_3^- и SO_4^{2-} , а также в тех случаях, когда SO₂-группа находится в кольце или цепи, полностью укладывается в эту зависимость. Эта корреляция оказалась очень полезной, так как, зная положение в ИК спектре одной полосы, можно без труда найти другую. Для этой цели была предложена следующая формула⁸⁶: $\nu_a = 1,470$, $\nu_c = 359$.

В дальнейшем оказалось возможным оперировать или положением одной лишь полосы⁹³ или полусуммой полос $1/2(\nu_a + \nu_c)^*$, так как эта

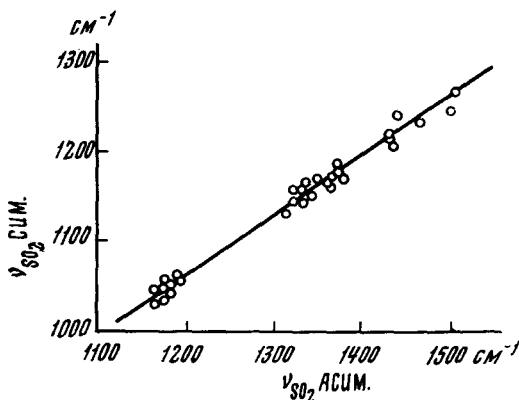
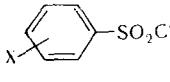


Рис. 6. Взаимное положение полос поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний связей S—O

* Впервые это было предложено в 1949 г.¹⁸.

ТАБЛИЦА 3
Положение полос деформационных колебаний δ_{SO}

Соединение	Частота, см^{-1}	Форма колебания	Ссылки на литературу
SOF_4	481	веерное	
	640	веерное	
SO_2Cl_2	586	ножничное	80
SO_2F_2	544	деформац.	84
	539	маятниковое	
SO_2FCl	480	деформац.	84
	505	маятников.	
$\text{SO}_2(\text{OH})_2$	563	деформац.	84
	563	маятников.	
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$	480	веерное	
	501	маятниковое	101*
	534	ножничное	
$\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$	482	деформац.	84
	513	маятниковое	
$\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$	556	веерное	101*
	545	или ножничное	
	568	маятниковое	
	556		
SO_2	519	деформац.	
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	528	То же	76
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$	534	» »	
ArSO_2OH	860	» »	102
ArSO_2OH	900	» »	98
$\text{PhSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	788	» »	98
$\text{TolylSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	778	» »	98
AlkSO_2Cl	565	» »	103
	590	ножничное	
	545	маятниковое	
	532—570	маятниковое	97**
	565—610	ножничное	
	570	деформац.	104
AlkSO_2O^-	620	деформац.	
	530	антисимм.	
AlkSO_2O^-	590	деформац.	104
		симм. деформ.	
SO_3^{2-}	615—660	То же	105
SO_4^{2-}	580—670	» »	
HSO_4^-	570—600	» »	
SO_3^{2-}	494	деформац.	
	632	симм. деформ.	54
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	616—655	симм. деформ.	106

* Небольшие различия в частотах наблюдаются для жидких и газообразных образцов.

** Для соединений типа $\text{R}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ авторы указывают на раздвоение полос.

величина практически постоянна для всех соединений^{27, 94}. Постоянство этой величины, по-видимому, свидетельствует о том, что между связями $\text{S}-\text{O}$ в соединениях $\text{X}-\text{SO}_2-\text{Y}$ или существует очень слабое взаимодействие, или такового нет совсем¹⁵.

Систематического исследования, посвященного вопросу формы и ширины полос ν_{SO} , не производилось. Имеются лишь указания на то, что

полосы эти, как правило, симметричны^{95, 96}. Полоса антисимметричных валентных колебаний S—O в соединениях X—SO₂—Y почти всегда широкая и часто расщеплена на несколько максимумов^{97, 98}, полоса симметричных колебаний проявляется в виде одиночного пика (за исключением RSO₂NR'R''⁹⁹), что очень удобно для определения интенсивностей¹⁰⁰.

б. Деформационные колебания связей S—O

Сведения о других формах колебаний связей S—O еще более скучны, чем о валентных колебаниях и часто менее надежны. Систематических исследований с целью поисков этих колебаний не производилось.

Как было показано выше, у молекулы X₂SO₂ среди девяти нормальных колебаний должно быть четыре деформационных с участием связей S—O; ν₃(A₁) — ножничное, ν₇(B₁) — маятниковое, ν₉(B₂) — маятниковое, ν₅(A₂) — торзионное.

Как видно из табл. 3, большая часть исследованных соединений — это сульфохлориды различного состава; сульфокислоты и их производные, а также ионы представлены гораздо меньше. Диапазон частот: 500—600 см⁻¹ для галоидангидридов; 775—900 см⁻¹ для сульфокислот и их эфиров; 530—670 см⁻¹ для ионов различного состава. Из имеющихся данных пока нельзя сделать каких-либо определенных выводов, ни о точном значении δ_{SO}, ни, тем более, о влиянии на них различных факторов.

в. Другие полосы в спектрах соединений X—SO—Y и XSO₂Y

Относительно существования в ИК спектрах кислородных соединений серы других колебаний с участием связей S—O литературные данные крайне скучны, и все они относятся к сульфохлоридам. Так, для бензолсульфохлорида была найдена полоса 800 см⁻¹ и отнесена к колебаниям S—OR-группы¹⁰³. Группе S—OH приписываются¹⁰⁷ полосы 407 см⁻¹ или 413 см⁻¹⁷⁸ в молекуле HOSO₂Cl и полоса 412 см⁻¹ в молекуле HOSO₂OH¹⁰⁷.

Для соединений X—SO₂—Y в области 1100 см⁻¹ часто обнаруживается полоса средней интенсивности. Отнесение этой полосы до сих пор является предметом обсуждения. Эту полосу в ионе SO₄²⁻, в водном растворе и твердом состоянии (соответственно 1104 и 1108 см⁻¹) Герцберг⁷³ относит к одному из основных скелетных колебаний тетраэдра. В сульфонатах MeSO₄·nH₂O ее положение 1105—1090 см⁻¹^{108, 109}.

В ковалентных соединениях эта полоса проявляется почти всегда: в пропансульфокислоте и ее ангидриде¹¹⁰ она имеет частоту 1063—1072 см⁻¹. В сульфиновых кислотах Детони и Хаджи¹⁰³ нашли ее при 1000 см⁻¹ и отнесли к колебаниям S—O в соответствующих структурах. По их данным эта полоса в эфирах более интенсивна, чем в самих кислотах. Ослабление интенсивности и некоторое понижение частоты ее в свободных кислотах объясняется межмолекулярной водородной связью.

Изучение ароматических сульфохлоридов^{76, 98, 103} показало, что в области 1095—1099 см⁻¹ есть полоса средней интенсивности. По мнению авторов, она характерна для ароматически связанный сульфохлоридной группы (ArSO₂Cl). Было высказано предположение^{91, 111}, что эта полоса может принадлежать либо колебаниям связи S—N в сульфонамидах*,

* Однако в некоторых работах, посвященных исследованию ИК спектров ароматических сульфохлоридов, эта полоса не обнаружена (см. например, ^{112, 113}). В соединениях RSO₂N=CH—R' Тосилини¹¹⁴ приписал колебанию связи S—N частоту 829—910 см⁻¹.

либо первому обертону SO_2 деформационных колебаний, не исключалась также принадлежность ее к C—H плоским деформационным колебаниям.

Как показали Детони и Хаджи⁹⁸, на большом числе соединений полоса 1060—1100 cm^{-1} проявляется во всех случаях: в сульфокислотах (кроме этансульфокислоты), их эфирах, хлоридах и амидах. Поэтому авторы считают, что эта полоса есть первый обертон деформационного колебания O—SO, аналогичный обертону OSO в SO_2Cl ⁹⁹.

Беллами¹¹⁵, обнаруживший эту полосу в дифенилсульфокисиде при 1096 cm^{-1} , изучил ее сдвиги под влиянием растворителя. Он приписал эту полосу колебаниям фенильного кольца. Смещение ее при переходе к полярным растворителям он объяснил наличием резонанса Ферми. Некоторая доля полярного характера связей S—O переносится при этом на поглощение ароматического кольца. Это подтверждается тем, что в сильно полярном растворителе, где полосы S—O сдвигаются более всего, интенсивность полосы 1096 cm^{-1} резко падает.

Таким образом, сейчас еще, по-видимому, преждевременно делать окончательные выводы об отнесении полосы 1100 cm^{-1} .

2. Факторы, влияющие на положение полос валентных колебаний связей S—O

При рассмотрении различных факторов, влияющих на положение полос валентных колебаний S—O, решающее значение имеет геометрия групп, включающих эти связи. Как было показано выше, стереохимия серы в различных валентных состояниях приводит к структуре тетраэдрической или близкой к таковой как для соединений X—SO—Y, так и для X—SO₂—Y. Поэтому можно полагать, что влияние как заместителей, так и других факторов на положение полос валентных колебаний S—O в обоих классах соединений объясняется одними и теми же причинами. Исходя из этого, весь материал, касающийся влияния различных факторов на положение полос валентных колебаний S—O, рассмотрен совместно для соединений X—SO—Y и X—SO₂—Y. Целесообразно, однако, ковалентные соединения рассматривать отдельно от ионных, поскольку частоты S—O в последних гораздо менее чувствительны к влиянию различных факторов.

A. Ковалентные соединения

Началом систематического изучения влияния заместителя на положение полос валентных колебаний связи S—O следует считать, по-видимому, работу Беллами и Вильямса⁸⁶. На основании немногих литературных данных (например⁹⁰) и собственного эксперимента авторы показали, что симметричные и антисимметричные колебания S—O-связей в соединениях R'R''SO₂ зависят от природы замещающих групп.

Ниже мы рассмотрим положение полос валентных колебаний SO в зависимости от различных констант заместителей X и Y, а также влияние растворителя.

a. Влияние заместителей

Электроотрицательность заместителей. Связь между положением частот ν_{SO_2} и электроотрицательностью заместителей впервые была показана Шмантом и Эмерсоном⁹³. По их данным (рис. 7) видно, что с ростом электроотрицательности заместителя Y в соединениях CH_3SOY и $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—Y}$ частоты S—O-связей повышаются (для соединений, имеющих SO₂-группу, они откладывали по оси абсцисс значение полосы антисимметричного колебания, а по оси ординат — величину эффек-

тивной электроотрицательности по данным Кагарайзе¹¹⁶). Из рис. 7 видно, что группа SO_2 гораздо более чувствительна к изменению электроотрицательности заместителя, чем сульфоксидная группа $\text{S}-\text{O}$.

Робинсон⁸² показал на большом числе соединений, что с ростом электроотрицательности заместителей происходит сдвиг полос $\text{S}-\text{O}$ антисимметричных и симметричных в высокие частоты (табл. 4).

Таким образом, между этими двумя величинами существует линейная зависимость, причем повышение частоты ν_{SO} точно соответствует росту электроотрицательности заместителя:



Этот ряд в основном повторяет ряд электроотрицательности Полинга¹¹⁷. Самое высокое значение $\text{S}-\text{O}$ валентных колебаний, по-видимому, найдено¹¹⁸ для соединения $\text{SF}_5\text{O}-\text{OSF}_5$.

Алифатические, ароматические и сопряженные заместители X и Y.

Как было показано, для сульфоксидов⁹⁶ в неполярных растворителях частота ν_{SO} значительно понижается при замене алифатических заместителей на ароматические (cm^{-1}):

CH_3SOCH_3	1069
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1056
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1054
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_3$	1055
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SOC}_6\text{H}_5$	1052

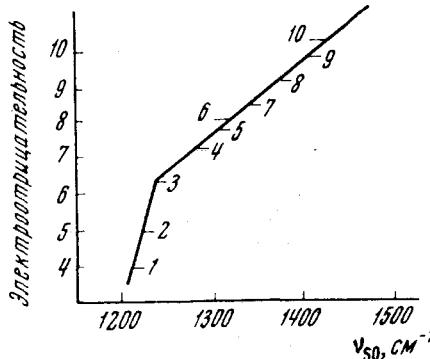


Рис. 7. Корреляция электроотрицательности заместителей и положения полос валентных колебаний связей $\text{S}-\text{O}$ в соединениях R_2SO и R_2SO_2 .
 1 — $(\text{RO})_2\text{SO}$; 2 — ROSOCl ; 3 — SOCl_2 ; 4 — $(\text{RO})_2\text{SO}_2$; 5 — RSO_2OR ; 6 — SOF_2 ; 7 — RSO_2 ; 8 — RSO_2Cl ; 9 — SO_2Cl_2 ; 10 — RSO_2F .

ТАБЛИЦА 4

Положение полос ν_{SO_2} в соединениях X— SO_2 —Y

Группа	Тип соединения	ν_{SO_2} , cm^{-1}	
		симметричные	антисимметричные
$\text{C}-\text{SO}_2-\text{F}$	Сульфонилфториды	1203—1210	1401—1412
$\text{C}-\text{SO}_2-\text{Cl}$	Сульфонилхлориды	1169—1185	1365—1390
$\text{C}-\text{SO}_2-\text{O}$	Сульфокислоты и их эфиры	1165—1185	1360—1375
$\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}$	Сульфонамиды	1152—1169	1336—1358
$\text{C}-\text{SO}_2-\text{S}$	Тиосульфонаты	1144—1154	1331—1342
$\text{C}-\text{SO}_2-\text{C}$	Сульфоны	1136—1160	1307—1334
$\text{O}-\text{SO}_2-\text{F}$; $\text{F}-\text{SO}_2-\text{F}$ и др. HSO_2F		1230—1260	1445—1510
$\text{O}-\text{SO}_2-\text{Cl}$; HSO_2Cl и др. $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$		1205—1225	1408—1452
$\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}$	Ковалентные сульфаты	1137—1195	1390—1415
$\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}$	Сульфамиды	1163	1350

Для соединений $X-SO_2-Y$, вопреки представлениям Беллами⁸⁵, наблюдаются некоторые различия в положении частот поглощения диарил- и диалкилсульфонов. Это хорошо заметно в спектрах сульфонов и гораздо хуже — в спектрах других соединений¹¹⁹ (табл. 5). По данным

ТАБЛИЦА 5

Влияние природы заместителя на положение полос ν_{SO_2}

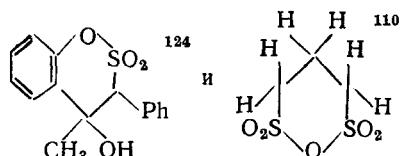
Соединения	ν_{SO_2} , cm^{-1}		Ссылки на литературу
	симметричные	антисимметричные	
Сульфоны			
Метилэтилсульфон	1145	1330	72
Фенилметилсульфон	1160	1334	18
Дифенилсульфон	1158	1319	120
Метилвинилисульфон	1139	1312	121
Метилаллилсульфон	1136	1307	121
Эфиры сульфокислот $R-SO_2-OR'$			
Метилэтансульфонат	1165	1356	122
Метил- <i>p</i> -толилсульфонат	1185	1375	72
Фенил- <i>p</i> -толилсульфонат	1170	1375	123
Сульфонамиды $R-SO_2-NH_2$			
Метансульфонамид	1169	1336	123
Бензолсульфамид	1167	1358	72
Сульфонилхлориды $R-SO_2-Cl$			
Метансульфонилхлорид	1175	1370	76
Бензолсульфохлорид	1185	1390	72

табл. 5 видно, что если SO_2 -группа связана с двумя алкильными радикалами, то ν_{SO_2} симметричные лежат в интервале $1136-1145\text{ }cm^{-1}$, в диарильных производных или алкил-арилзамещенных эта полоса смещена в область $1150-1160\text{ }cm^{-1}$. Полоса антисимметричных валентных колебаний менее чувствительна — в обоих случаях она лежит в интервале $1312-1334\text{ }cm^{-1}$.

Сопряженные заместители несколько понижают частоты обеих полос (см. табл. 5), хотя и не всегда; в соединениях $RSO_2N=CH-R'$ частоты SO_2 -группы оставались практически постоянными при любых R и R' .

Изучение⁹³ циклических сульфитов $(C)_n$  показало, что положение полос почти не зависит от того, включает ли цикл 5, 6 и 7 атомов углерода.

Более поздние работы показали, что и в соединениях



положение полос валентных колебаний связей $S-O$ не зависит от величины цикла.

Изучение ИК спектров алкан-1-сульфонатов от C_1 до C_{13} не показало никакой зависимости частот ν_{SO_2} от длины углеродной цепи. Так,

значения симметричных валентных колебаний S—O были найдены: для $C_1 = 1060 \text{ см}^{-1}$; $C_3 = 1055 \text{ см}^{-1}$; $C_6 = 1062 \text{ см}^{-1}$; $C_{12} = 1063 \text{ см}^{-1}$ и т. п.¹²⁵.

Влияние природы и строения заместителя на положение полос валентных колебаний связей S—O было также исследовано в работе, посвященной изучению влияния степени замещения у атома азота в сульфонамидной группе¹¹⁴ на частоты ν_{S-O} . Автором было показано, что в N-алкильных замещенных сульфонамидах частоты S—O практически одинаковы: $\nu_c = 1150-1170 \text{ см}^{-1}$; $\nu_a = 1310-1350 \text{ см}^{-1}$ и лишь в четвертичной сульфонамидной группе они повышаются до $\nu_c = 1180 \text{ см}^{-1}$; $\nu_a = 1388 \text{ см}^{-1}$.

Были изучены комплексы сульфоксидов¹¹⁴ состава $\{M[OS(CH_3)_2]_2\} [MX_4]$, и было показано, что частота ν_{SO_2} не зависит от металла и находится при $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$.

В работе¹²⁶ было показано, что полосы группы SO_2 не зависят ни от цис-транс-изомерии в соединениях $ArSO_2CR' = CR''-R''$, ни от природы R' , R'' , R''' .

Были изучены ИК спектры 27 тиосульфонов ($R'SSO_2R''$)¹²⁷. Показано, что на свойства группы SO_2 заместитель не влияет — на положение полос ν_{SO_2} не сказываются ни природа радикала (SR'), ни стерические затруднения в орто-замещенных SAr -заместителях. Положение полос симметричных и антисимметричных валентных колебаний SO_2 в тиосульфонах ($R'SSO_2R''$) аналогично таким в соответствующих сульфонах ($R'SO_2R''$).

В последнее время была сделана попытка количественно выразить влияние заместителей на положение S—O валентных колебаний⁹⁴. Автор этой работы пользовался формулой

$$\frac{1}{2}(\nu_c + \nu_a) = \nu^0 + x_i \cdot x_j$$

где ν^0 — универсальная константа; x_i , x_j — эмпирические константы, характеризующие индивидуальные заместители, связанные с сульфогруппой. $\nu^0 = 907 \text{ см}^{-1}$, а значения x_i и x_j были определены графически (рис. 8). Этот график построен по литературным данным, рассчитанные значения x_i и x_j даны в табл. 6.

Экснер скомбинировал свое уравнение с уравнением Беллами⁸⁶ и получил два уравнения, по которым можно рассчитывать значения ν_c и ν_a колебаний SO_2 : $\nu_c = 880 + 0,810 x_i x_j$; $\nu_a = 934 + 1 \cdot 190 x_i x_j$; эмпирические константы x в этих уравнениях см. табл. 6.

Он считает, что эти эмпирические константы (табл. 6) выражают в основном индукционное влияние заместителей и что линейная зависимость величины σ Тафта и значения x для разных заместителей являются достаточным тому подтверждением (рис. 9).

Экснер утверждает, что величина $\nu^0 = 907 \text{ см}^{-1}$ имеет физический смысл, однако пока неизвестно какой. Несколько неожиданным является

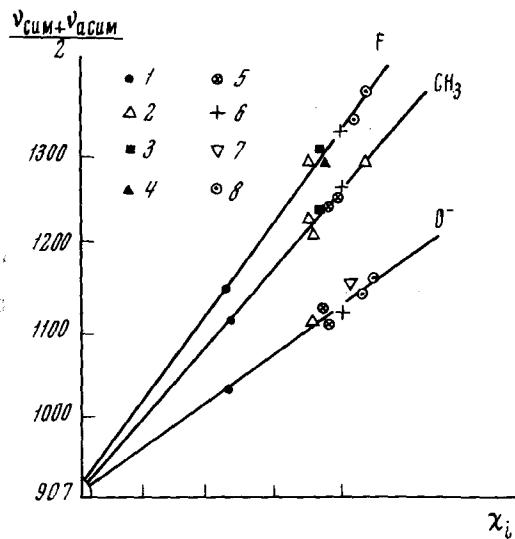


Рис. 8. Пояснения в тексте. 1 — O^- ; 2 — R; 3 — C_6H_5 ; 4 — NH_2 , 5 — OR, 6 — Cl, 7 — CF_3 , 8 — F

ТАБЛИЦА 6

Значения констант x_i и x_j для различных заместителей

Заместитель	Величина x	Заместитель	Величина x
F	21,7	C_6H_5 и <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - $CH_3C_6H_4$	18,5
CF_3	21	Эфиры сульфокислот	18,2
Cl	20,1	<i>Цикло</i> - C_6H_{11}	17,8
OR (Alk)	19,7	$-CH=CH_2$	17,8
OH	19,5	$-CH_2CH=CH_2$	17,7
NH_2	19,0	O^-	11,4

ся вывод о том, что влияние заместителей на характеристические частоты $S-O$ валентных колебаний неаддитивно. Как видно, из данных Робинсона (табл. 4 в⁹²), во влиянии заместителей на частоты наблюдается строгая аддитивность:

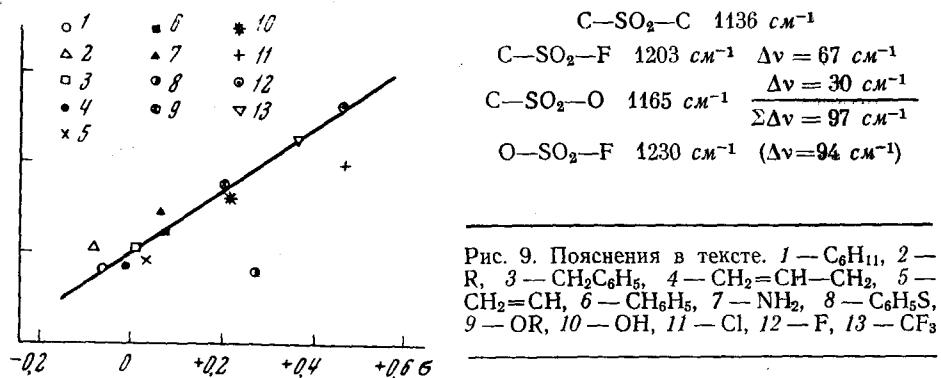


Рис. 9. Пояснения в тексте. 1 — C_6H_{11} , 2 — R , 3 — $CH_2C_6H_5$, 4 — $CH_2=CH-CH_2$, 5 — $CH_2=CH$, 6 — CH_3H_5 , 7 — NH_2 , 8 — C_6H_5S , 9 — OR, 10 — OH, 11 — Cl, 12 — F, 13 — CF_3

6. Влияние растворителя

Систематическое изучение влияния растворителей на положение полос ν_{SO_2} было проведено лишь для простых трехатомных молекул COS и SO_2^{128} . Было изучено положение полос поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний SO_2 в 15 алифатических и 10 ароматических растворителях. Наименьшие величины сдвигов (относительно газовой фазы) для $\nu_{SO_2,c}$ ($\sim 6 \text{ см}^{-1}$) найдены для растворов в *n*-гексане и нитробензоле; наибольшие — в CH_2I_2 и мезитилене ($\sim 11 \text{ см}^{-1}$). Для $\nu_{SO_2,a}$: наименьшие сдвиги в *n*-гексане ($\sim 14,5 \text{ см}^{-1}$) и фторбензоле (21 см^{-1}), наименьшие — в ацетоне ($28,5 \text{ см}^{-1}$) и мезитилене ($29,5 \text{ см}^{-1}$).

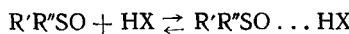
Установлено, что в любом растворителе сдвиги полос $\nu_{SO_2,c}$ всегда много меньше, чем $\nu_{SO_2,a}$.

Сравнительно мало данных и для более сложных соединений. Как было показано Барнардом и др.¹⁸, а также в ряде более поздних работ^{115, 126, 128, 130}, сульфоксиды показывают некоторый сдвиг полосы ν_{SO} в низкие частоты в полярных (CH_3NO_2) или способных к образованию водородных связей растворителях (спирты, хлороформ). Это видно на примере диметилсульфоксида²⁷ (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7
Влияние растворителя на частоту ν_{SO} в диметилсульфоксиде

Растворитель	ν_{SO}	Растворитель	ν_{SO}
Циклогексан	1083	Дихлорэтан симм.	1061
Тетрахлорэтилен	1074	Дибромэтан	1061
Сероуглерод	1070	Ацетонитрил	1058
Четыреххлористый углерод	1069	Нитрометан	1057
Бензол	1068	Хлористый метилен	1054
Ацетон	1064	Иодистый метилен	1051

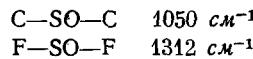
Бискарини⁹⁵ показал, что для сульфоксидов в смесях полярного и неполярного растворителя существует равновесие:



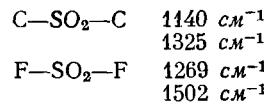
Соединения $X-SO_2-Y$ с этой точки зрения систематически не изучались. Немногочисленные данные, разбросанные в различных работах, не дают материала для обобщений, можно лишь сказать, что в протонодонорных растворителях полосы ν_{SO_2} незначительно смещаются в низкие частоты.

Таким образом, частоты валентных колебаний S—O-связей в ковалентных соединениях претерпевают существенные сдвиги лишь под влиянием изменения электроотрицательности заместителей.

Сульфоксиды

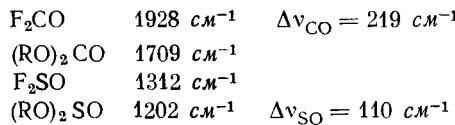


Сульфоны, сульфокислоты и их производные:



Все другие факторы оказывают гораздо меньшее влияние на сдвиги полос.

Следует отметить также, что «чувствительность» сульфосоединений примерно в два раза меньше, чем их карбонильных аналогов⁹³:



Б. Ионные соединения

Для ионизированных соединений характерно сильное понижение частот валентных колебаний S—O связей; $\nu_{SO_{2,c}}$ 986—1082 см^{-1} ; $\nu_{SO_{2,a}}$ 1090—1218 см^{-1} ⁹². В этих интервалах лежат органические и неорганические сульфиты и сульфаты как в растворах, так и в твердом состоянии. Такое понижение частоты обычно принято объяснять уменьшением «двойсвязности» сера — кислород. Что касается структуры иона $X-SO_2-O^-$, то она считается тетраэдрической^{34, 54, 104, 106, 108, 109, 131} симметрии C_{3v} . Имеются указания на то, что этот тетраэдр не является правильным¹⁰⁸.

Влияние различных факторов (в первую очередь природы заместителя) на частоты S—O колебаний в ионах проявляется значительно слабее, чем в ковалентных соединениях. Так, Хасцельдин⁸⁹ указывает, что введение фтора в анион RSO_2O^- не оказывается на положении полосы симметричных колебаний S—O, а полосы антисимметричных колебаний S—O незначительно повышаются.

Робинсон⁹² показал, что повышение электроотрицательности заместителя X в ионе XSO_3^- повышает симметричные и не оказывается на антисимметричных полосах; ν_{SO_2} : HSO_4^- 1040 cm^{-1} ; $ClSO_3^-$ 1054 cm^{-1} ; FSO_3^- 1080 cm^{-1} .

Как показали Гамо¹⁰⁸, Росс¹⁰⁹ и Накамото¹³², в кристаллогидратах сульфатов металлов и металлических комплексах, содержащих сульфогруппу ($—SO_2OH$), полосы валентных колебаний лежат в интервалах: $\nu_{SO_2,c}$ 1100—1090 cm^{-1} (дублет); $\nu_{SO_2,a}$ 1140—1145 cm^{-1} и не зависят ни от металла в солях, ни от состава комплекса.

Лау и Дамен¹⁰⁴ изучали ионизированные органические сульфонаты в виде солей соответствующих кислот с циклогексиламином. Они показали, что полосы ν_{SO_2} лежат: $\nu_{SO_2,c}$ 1040—1050 cm^{-1} ; $\nu_{SO_2,a}$ 1180 cm^{-1} . При этом оказалось, что положение полос не зависит от природы радикала. Полоса антисимметричных колебаний обычно бывает широкой, часто расщепляется на несколько максимумов.

Что касается других областей ИК спектра, то, как показал Миллер¹⁰⁵, имеется несколько полос, которые можно приписать ионизированной сульфогруппе: SO_3^{2-} — сульфит 615—660 cm^{-1} ; SO_4^{2-} — сульфат 580—670 cm^{-1} ; HSO_4^- — бисульфат 570—600 cm^{-1} . Что касается ИК спектров серной кислоты, то хотя в последние годы и появились работы, специально этому посвященные (см. напр. ^{82, 83, 133—135}), отнесение полос в этих спектрах встречает большие трудности, в первую очередь вследствие того, что серная кислота и ее водные растворы сильно ассоциированы. Кроме того, на спектр самой серной кислоты накладывается спектр H_3O^+ (гидроксоний катиона), что также сильно затрудняет отнесение.

Перевод ковалентного соединения в ионное существенно понижает частоты валентных колебаний (например¹³⁶). Это свидетельствует о большом отрицательном заряде, делокализующемся на кислородных атомах, и удлинении связей S—O, которые при этом становятся более «одинарными», простыми. Соответственно уменьшается доля 3d-орбитально-го взаимодействия с атомом серы и затрудняется передача влияния заместителя на связь S—O в ионе.

3. Связь частот S—O валентных колебаний с величинами, характеризующими связь сера — кислород

Корреляции величин, характеризующих связь сера — кислород с частотами валентных колебаний S—O, посвящена единственная работа Джиллеспи и Робинсона¹⁵, в которой собран практически весь известный экспериментальный материал.

а. Длины и углы связей

Сравнив длины связей S—O, определенные различными методами как для ковалентных, так и для ионных соединений, с положением полос валентных колебаний S—O, авторы получили четкую зависимость (рис. 10). Они считают это соотношение универсальным, его можно

использовать для предсказания длины связи S—O в молекулах в тех случаях, когда она непосредственно не может быть измерена. Точность предсказания $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

Показано также, что существует линейная корреляция между углами связей O—S—O и частотами валентных колебаний S—O-связей (рис. 11).

Далее Джиллеспи и Робинсон показали, что величины углов могут быть определены из уравнения $\frac{v_{SO_2,c}}{v_{SO_2,a}} = [(1 + \cos^2 \alpha)/(1 + \sin^2 \alpha)] \frac{1}{2}$, если

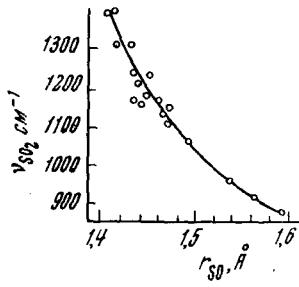


Рис. 10. Корреляция положения полос поглощения валентных колебаний связей S—O и длины связи S—O

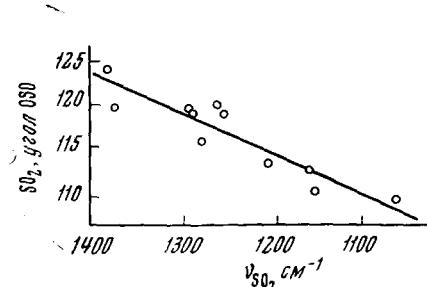


Рис. 11. Корреляция между частотами валентных колебаний S—O и углами связей O—S—O

известны частоты $v_{\text{сим.}}$ и $v_{\text{антисим.}}$ SO_2 . Как в случае расчета, так и в случае интерполяции (рис. 8), получаются величины, хорошо совпадающие с экспериментом.

б. Силовые коэффициенты связи S—O

Джиллеспи и Робинсон полагают, что между колебаниями S—O в группе SO_2 нет никакого взаимодействия, как нет его и с другими колебаниями в молекуле *. Тогда значение силового коэффициента может быть выведено из рассмотрения SO_2 -группы как простой трехатомной молекулы:

$$k_{\text{SO}} = \frac{5.889 \cdot v_{\text{SO}_2} \cdot 10^{-2}}{\left(\frac{1}{mS} + \frac{1}{mO} \right)} = 0,6282 v_{\text{SO}_2},$$

где mS и mO — атомные веса серы и кислорода. Значения k_{SO} , рассчитанные по этому уравнению, хорошо совпадают с результатами, полученными другими методами. Для соотношения частота v_{SO} — порядок связи авторы получили такую же зависимость, как и для случая частот v_{SO} — длина связи, поскольку существует линейная зависимость порядка связи от ее длины.

в. K_a сульфокислот

Частоты колебаний $v_{\text{S—O}_2}$ были сопоставлены с силой соответствующей сульфокислоты, критерием которой служила константа диссоциации этой кислоты в серной кислоте ⁹².

* Это, однако, не всегда так ¹¹⁵.

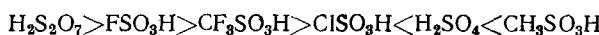
При этом было показано, что чем больше значение K_a , тем выше частота симметричного валентного колебания (табл. 8). Таким образом,

ТАБЛИЦА 8

Корреляция ν_{SO_2} , с с константой кислотности сульфокислоты
в серной кислоте

Соединения	ν_{SO_2} , $\text{с}, \text{см}^{-1}$	K_a , $\text{моль}\cdot\text{кг}^{-1}$ (25°)
Дисерная кислота	1240	0,014
Фторсульфоновая кислота	1230	0,002
Хлорсульфоновая кислота	1209	0,001
Серная кислота	1195	—
Бензолсульфокислота	1182	Основание
<i>p</i> -Толуолсульфокислота	1170	Основание

по частотам SO_2 валентных колебаний автор оценил силу различных сульфокислот по отношению к серной кислоте:



4. Интенсивность полос ν_{SO_2}

Опубликовано очень мало работ, касающихся изучения интенсивностей полос ν_{SO_2} . В 1961 г. Герсетти⁹⁷ измерил интенсивность ν_{SO} пяти сульфокислот и показал, что эта величина зависит от растворителя, не объясняя, однако, этого факта (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Интенсивность полосы ν_{SO} в некоторых сульфокислотах
(раствор в CCl_4)

Сульфокислоты	Частота ν_{SO}	$\epsilon^a \cdot 10^{-2}$	$\Delta\nu^{1/2}$	$A \cdot 10^{-4}$
Диметил-	1069	7,7	15,5	1,87
Дибензил-	1056	7,0	14,0	1,60
Фенилбензил-	1054	8,2	10,2	1,26
Фенилметил-	1055	7,1	9,5	1,01
Дифенил-	1052	7,8	9,0	1,00

В неполярном растворителе (CCl_4) диметилсульфоксид образует межмолекулярные димеры⁶⁷, что показано по изменениям интенсивности полосы 1060 см^{-1} .

Для диметилсульфокислоты при переходе к полярным растворителям наблюдалось повышение интенсивности ($A \cdot 10^{-4}$): циклогексан — 1,62; CCl_4 — 1,87; ацетонитрил — 1,90.

Пять сульфонов были исследованы Роджерсом¹³⁷, который показал, что интегральная интенсивность полосы ν_{SO_2} повышается при переходе к сопряженным заместителям (табл. 10).

Интегральная интенсивность полосы симметричных валентных колебаний SO_2 -группы может быть скоррелирована с константами Тафта (σ_{ind} и σ_R) для различных сульфонов¹³⁸.

Флэтт¹⁰⁰ исследовал уже гораздо большее число соединений (табл. 11).

ТАБЛИЦА 10

Интенсивность полос ν_{SO_2} , с
в некоторых сульфонах

Соединение	$A \cdot 10^{-4}$
Дибутилсульфон	$1,38 \cdot 10^{-4}$
Метилвинилсульфон	$1,57 \cdot 10^{-4}$
Фенилметилсульфон	$2,1 \cdot 10^{-4}$
<i>m</i> -Метоксифенилметилсульфон	$2,1 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -Метоксифенилметилсульфон	$3,1 \cdot 10^{-4}$

ТАБЛИЦА 11

Интенсивность полос ν_{SO_2}
в соединениях XSO_2Y

Соединение	Колебание	$B \cdot 10^{-2}$	Отклонение, с
Сульфоны:	ν_{SO_2} , вал. с	64,5	20,4
	ν_{SO_2} , вал. а	66,5	10,7
Сульфонамиды:	ν_{SO_2} , вал. с	91,3	18,4
	ν_{SO_2} , вал. а	92,0	18,0
Сульфокислоты:	ν_{SO} , вал.	238	50,5
	ν_{SO} , вал.	46,0	14,6

По данным Флетта интенсивность полос в ароматических соединениях, как правило, выше, чем в алифатических.

Была сделана попытка¹³⁹ провести количественные определения сульфосоединений, используя интенсивность полос ν_{SO_2} .

ЛИТЕРАТУРА

1. D. P. Craig, E. A. Magnusson, J. Chem. Soc., **1956**, 4895.
2. D. W. J. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
3. G. M. Phillips, J. E. Hunter, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1945**, 146.
4. E. A. Fehnel, M. Cormack, J. Am. Chem. Soc., **71**, 231 (1949).
5. F. Arndt, B. Eistert, Ber., **74**, 451 (1941).
6. A. J. Vogel, J. Chem. Soc., **1948**, 1833.
7. A. F. Wells, Там же, **1949**, 55.
8. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ИЛ, М., 1950.
9. C. C. Price, Sh. Oae, Sulfur Bonding, The Ronald Press Comp., N. Y., 1962.
10. H. A. Валяшко, Н. П. Рамазанович, ЖХХ, **26**, 2509 (1956).
11. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc. (London), **A200**, 409 (1950).
12. Gy. Varsányi, J. Ladnák, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **3**, 343 (1953).
13. H. P. Koch, W. E. Moffitt, Trans. Faraday Soc., **47**, 7 (1951).
14. G. Leandri, A. Mangini, R. Passerini, J. Chern. Soc., **1957**, 1386.
15. R. J. Gillespie, E. A. Robinson, Canad. J. Chem., **41**, 2074 (1963).
16. P. B. Визгерт, Усп. химии, **32**, 3 (1963).
17. G. M. Phillips, J. Chem. Soc., **1945**, 146.
18. D. Barnard, G. M. Fabian, H. P. Koch, Там же, **1949**, 2442.
19. A. Simon, H. Kriegsmann, Ztschr. Physik. Chem., **204**, 369 (1955).
20. P. W. Allen, L. Sutton, Acta Cryst., **3**, 46 (1950).
21. H. Toyuki, K. Shimizu, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2364 (1966).
22. C. A. Coulson, Valence, Oxford, Univ. Press, 1964.
23. W. H. Baur, Acta Cryst., **17**, 1361 (1964).
24. D. W. J. Cruickshank, E. A. Robinson, Spectrochim. Acta, **22**, 562 (1966).
25. D. W. J. Cruickshank, Acta Cryst., **17**, 682 (1964).
26. G. E. Pringle, T. A. Broadbent, Там же, **19**, 426 (1965).
27. R. B. Harvey, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **76**, 859 (1954).
28. H. Lynton, M. R. Truter, J. Chem. Soc., **1960**, 5112.
29. R. J. Gillespie, E. A. Robinson, Spectrochim. Acta, **19**, 741 (1963).
30. R. C. Ferguson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 850 (1954).
31. W. D. Horrocks, F. A. Cotton, Spectrochim. Acta, **16**, 358 (1960).
32. H. Siebert, Ztschr. anorg. Chem., **275**, 210 (1954).
33. E. A. Robinson, M. W. Lister, Canad. J. Chem., **41**, 2988 (1963).
34. E. A. Robinson, Там же, **42**, 1494 (1964).
35. E. A. Robinson, Там же, **41**, 3021 (1963).
36. E. Vinkler, F. Klivenyi, Acta Chern. Acad. Sci. Hung., **7**, 307 (1955).
37. C. W. N. Cumper, J. F. Read, A. I. Vogel, J. Chem. Soc., **1965**, 5323.
38. C. W. N. Cumper, J. F. Read, A. I. Vogel, Там же, **1965**, 5860.
39. R. P. Bell, G. A. Wright, Trans. Faraday Soc., **57**, 1377 (1961).
40. Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, **21**, 411 (1947).

41. Ю. А. Колесник, В. В. Козлов, Е. Н. Гурьянова, *ЖФХ*, **41**, 1946 (1967).
42. Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин, *ЖФХ*, **23**, 104 (1949).
43. A. J. Banister, L. F. Moore, J. S. Padley, *Spectrochem. Acta*, **23A**, 1705 (1967).
44. С. П. Ионов, Канд. диссертация, Кишиневский гос. унив., 1965.
45. D. M. Bishop, M. Radnic, J. R. Morton, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1880 (1966).
46. D. P. Craig, T. Thirunamachandran, *J. Phys. Chem.*, **45**, 3355 (1966).
47. H. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2552 (1925).
48. P. Karrer, N. J. Antia, R. Schwyziger, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1392 (1950).
49. O. Bastiansen, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, **2**, 702 (1948).
50. A. Kuсzman, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 47 (1953).
51. A. Kiss, *Acta chim. et Phys. Univ. Szeged*, **11**, 11, 1948.
52. S. C. Abrahams, *Quart. Rev.*, **10**, 407 (1956).
53. Е. Н. Гурьянова, *ЖФХ*, **17**, 65 (1943).
54. А. В. Бабаева, Ю. А. Харитонов, З. М. Новоженюк, *Ж. неорг. химии*, **6**, 2263 (1961).
55. A. Simon, H. Kriegsmann, H. Dutz, *Chem. Ber.*, **89**, 2378 (1956).
56. N. Mazziano, G. Montaudo, *Gazz. Chim. Ital.*, **91**, 587 (1961).
57. W. v. E. Doering, L. K. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 509 (1955).
58. W. v. E. Doering, K. Schreiber, *Там же*, **77**, 514 (1955).
59. W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *Там же*, **77**, 521 (1955).
60. H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.*, **58**, 185 (1954).
61. R. Breslow, E. Mohacs, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4100 (1961).
62. G. Suld, C. C. Price, *Там же*, **83**, 1770 (1961).
63. R. Breslow, E. Mohacs, *Там же*, **84**, 684 (1962).
64. D. W. Kumler, L. A. Strait, *Там же*, **65**, 2349 (1943).
65. H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 408.
66. П. П. Шорыгин, М. А. Гейдерих, Т. И. Амбруш, *ЖФХ*, **34**, 335 (1960).
67. R. H. Figueiroa, E. Roig, H. H. Szmant, *Spectrochim. Acta*, **22**, 587 (1966).
68. L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Org. Chem.*, **21**, 811 (1956).
69. G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940).
70. В. В. Орда, М. К. Ягупольский, В. Ф. Быстров, А. У. Степанянц, *ЖХХ*, **35**, 1628 (1965).
71. O. Exner, *Chem. Listy*, **9**, 1047 (1965).
72. K. C. Schreiber, *Analyt. Chem.*, **21**, 1168 (1949).
73. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, N. Y., 1945.
74. A. Mangini, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **18**, 191 (1960).
75. J. K. O'Loane, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1313 (1955).
76. H. S. Hum, N. N. Hambley, *Austr. J. Chem.*, **6**, 33 (1953).
77. G. R. Hunt, M. K. Wilson, *Spectrochim. Acta*, **18**, 959 (1962).
78. R. Savoie, P. Giguere, *Canad. J. Chem.*, **42**, 277 (1964).
79. W. D. Perkins, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1791 (1952).
80. D. E. Martz, R. T. Lagemann, *Там же*, **22**, 1193 (1954).
81. E. C. M. Grigg, G. R. Johnson, *Austr. J. Chem.*, **19**, 931 (1966).
82. G. E. Walrafen, D. M. Dodd, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1286 (1961).
83. P. Giguere, R. Savoie, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 287 (1963).
84. T. Birchall, R. J. Gillespie, *Spectrochim. Acta*, **22**, 681 (1966).
85. L. J. Bellamy, в кн. *Organic Sulfur Compounds*, в. 1, Pergamon Press, N. Y., 1961.
86. L. J. Bellamy, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 863.
87. L. J. Bellamy, R. L. Williams, *Там же*, **1956**, 2753.
88. J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6341 (1955).
89. R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4228.
90. R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *Там же*, **1955**, 2901.
91. J. N. Baxter, J. Cymmerman-Craig, J. B. Willis, *Там же*, **1955**, 669.
92. E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, **39**, 247 (1961).
93. H. H. Szmant, W. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 454 (1956).
94. O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 935 (1963).
95. P. Biscarini, S. Gheretti, *Cazz. Chim. Ital.*, **92**, 61 (1962).
96. S. Gheretti, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **19**, 83 (1961).
97. G. Malewski, H. J. Weig, *Spectrochim. Acta*, **18**, 725 (1962).
98. S. Detoni, D. Hadzi, *Там же*, **10**, 601 (1957) Suppl.
99. H. Dorn, G. Hilgetag, A. Rieche, *Angew. Chemie*, **1961**, N 16, 32.
100. M. St. C. Flett, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1537 (1962).
101. S. M. Chackalackal, F. E. Stafford, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4815 (1966).
102. S. Detoni, D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3163.
103. D. E. Freeman, A. N. Hambley, *Austr. J. Chem.*, **10**, 227 (1957).
104. C. la Lau, E. A. M. F. Dahmen, *Spectrochim. Acta*, **10**, 594 (1957).

105. F. A. Miller, G. L. Garson, F. F. Bently, W. H. Jones, Там же, **16**, 135 (1960).
106. Ю. Я. Харитонов, Ж. неорг. химии, **6**, 2101 (1961).
107. P. A. Giguere, R. Savoie, J. Am. Chem. Soc., **85**, 287 (1963).
108. I. Gamo, C. r., **253**, 1429 (1961).
109. S. D. Ross, Spectrochim. Acta, **18**, 1575 (1962).
110. G. Geissler, R. Kuschmiers, Chem. Ber., **91**, 1887 (1958).
111. T. Mamoso, Y. Ueda, T. Shoji, Chem. Pharm. Bull. (Japan), **7**, 734 (1959).
112. A. R. Katritzky, R. A. Jones, J. Chem. Soc., **1960**, 4497.
113. E. Merian, Helv. Chim. Acta, **43**, 1122 (1960).
114. G. Tosilini, Chem. Ber., **94**, 2731 (1961).
115. L. J. Bellamy, C. P. Conduit, R. J. Pace, R. L. Williams, Trans. Faraday Soc., **55**, 1677 (1959).
116. R. E. Kagarise, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1377 (1955).
117. Л. Полинг, Природа химической связи, М.—Л., ГХИ, 1947.
118. G. Pass, J. Chem. Soc., **1963**, 6047.
119. T. Mamoso, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **6**, 415 (1958).
120. J. Cymermann, I. B. Willis, J. Chem. Soc., **1956**, 1332.
121. C. C. Price, H. Mosita, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4747 (1953).
122. A. Simon, H. Kriegsmann, Chem. Ber., **89**, 2390 (1956).
123. R. S. Tipson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1354 (1952).
124. E. M. Philbin, E. K. Stuart, R. F. Timoney, T. S. Wheeler, J. Chem. Soc., **1956**, 4414.
125. K. Fujimori, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 850 (1959).
126. P. Biscarini, S. Ghergetti, G. Modena, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, **19**, 59 (1961).
127. S. Ghergetti, Там же, **21**(4), 232 (1963).
128. J. G. David, H. E. Hallam, Spectrochim. Acta, **23A**, 593 (1967).
129. R. S. Drago, D. Meck, J. Phys. Chem., **65**, 1446 (1961).
130. L. J. Bellamy, R. L. Williams, Proc. Roy. Soc. (London), **A255**, 22 (1960).
131. А. Б. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, Ж. неорг. химии, **7**, 217 (1962).
132. K. Nakamoto, J. Fujita, M. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4904 (1957).
133. P. A. Giguere, R. Savoie, Canad. J. Chem., **38**, 2467 (1960).
134. G. Fabbri, S. Roffia, Adv. Molec. Spectrosc. v. 3, Pergamon, Press. 1962, т. 3, стр. 963.
135. K. J. Gillespie, E. A. Robinson, Non aqueous solvents. Ed. by T. C. Waddington, London, New York, Acad. Press, 1965, стр. 117—210.
136. Ю. А. Колесник, В. В. Козлов, Л. А. Казицяна, Теор. и экспер. химия, т. II, 471 (1966).
137. M. T. Rogers, G. M. Borrow, F. G. Bordwell, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1790 (1956).
138. S. Ghergetti, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, **21**(4), 237 (1963).
139. A. R. Katritzky, R. G. Sheppard, J. Waring, Rec. trav. chim., **81**, 443 (1962).

Институт народного хозяйства
им. Г. В. Плеханова, Москва