

УДК 541.571.9 : 547.308

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ

И. В. Зуйка и Ю. А. Банковский

Изложено современное состояние вопроса о протонодонорной способности сульфгидрильной группы и протоноакцепторной способности атома серы в серусодержащих соединениях при образовании водородной связи. Рассмотрено влияние водородной связи на различные физико-химические свойства серусодержащих соединений. Проведено также сопоставление способности серусодержащих соединений и их кислородсодержащих аналогов к образованию водородной связи.

Библиография — 306 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	39
II. Протонодонорная способность сульфгидрильной группы в органических соединениях при образовании водородных связей ($S-H \leftarrow S$, $S-H \leftarrow O$, $S-H \leftarrow N$, $S-H \leftarrow Hal$).	39
III. Протоноакцепторная способность атома серы в органических и неорганических соединениях при образовании водородных связей ($O-H \leftarrow S$, $N-H \leftarrow S$, $C-H \leftarrow S$)	45
IV. Сравнение способности серу- и кислородсодержащих соединений к образованию водородных связей	53

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время опубликован ряд обзоров, посвященных рассмотрению общих вопросов водородной связи (ВС) $X-H \leftarrow Y$, ее свойствам в различных классах соединений и методам исследования¹⁻⁹. Наибольшее количество таких данных относится к ВС типа $O-H \leftarrow O$, $O-H \leftarrow N$, $N-H \leftarrow O$. Однако обзоров, посвященных способности сульфгидрильной группы и атома серы к образованию ВС, т. е. ВС типа $S-H \leftarrow Y$, $X-H \leftarrow S$ ($Y=O, N, S, F, Cl, Br$; $X=O, N$) в литературе нет, и весь до настоящего времени накопленный материал по этому вопросу разбросан по отдельным статьям.

Настоящая работа представляет собой обзор имеющихся в литературе (включая 1970 г.) данных о ВС $S-H \leftarrow Y$ и $X-H \leftarrow S$ ($X, Y=O, N, S$) в различных классах органических соединений.

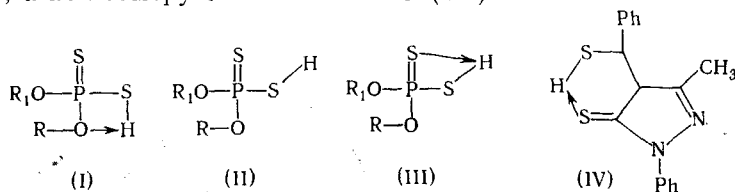
II. ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДРИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ($S-H \leftarrow S$, $S-H \leftarrow O$, $S-H \leftarrow N$, $S-H \leftarrow Hal$)

1. Водородная связь $S-H \leftarrow S$

Способность алифатических и ароматических меркаптанов к образованию ВС $S-H \leftarrow S$ долгое время оставалась спорной. До пятидесятых годов, несмотря на проведенные обширные исследования различных физико-химических свойств меркаптанов¹⁰⁻³³ существовало мнение об отсутствии автоассоциации в подобных системах.

В 1956 г. Менефи, Алфорд и Скотт³⁴ на основании расщепления полосы ν_{SH} в ИК-спектрах растворов *o,o'*-диэтил- и *o,o'*-диметилдитиофос-

формных кислот в CCl_4 высказали предположение об автоассоциации молекул этих соединений посредством ВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$. Такого же рода автоассоциация допускается в дитиофосфорной^{35, 36}, дифенилдитиофосфиновой³⁷ и дитиобензойной кислотах³⁵. Однако криоскопические исследования, выполненные в последнее время, показали, что дитиофосфорные кислоты в бензольном растворе существуют в виде мономеров³⁸. Наблюдаемое расщепление полосы ν_{SH} в колебательных спектрах диалкилдитиофосфорных кислот ($\sim 2550 \text{ см}^{-1}$ и 2590 см^{-1})^{38–43} объясняется существованием поворотных изомеров с внутримолекулярной водородной связью (ВВС) $\text{S—H} \leftarrow \text{O}$ (I) между SH-группой и эфирным кислородом^{38, 42, 43}. Полоса в более высокочастотной области ($\sim 2590 \text{ см}^{-1}$), по-видимому, соответствует поворотному изомеру со свободной SH-группой (II), а не изомеру с ВВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$ (III)⁴²:



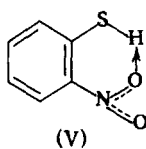
В молекуле дитиобензойной кислоты (разбавленные растворы в циклогексане) Исслейб и Грюндлер⁴⁴ допускают хелатирование посредством ВВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$, которая обуславливает появление двух энергетически неравноценных $n \rightarrow \pi^*$ переходов в CSS-группе. Наличием ВВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$ обусловлено также отсутствие концентрационной зависимости частоты колебаний ν_{SH} (2400 см^{-1}) в ИК-спектрах растворов 3-метил-1-фенил-4-сульфгидрилбензилиден-5-тиопиразола (IV) в CCl_4 ⁴⁵. Согласно^{46, 47}, ассоциация этилентрителиокарбоната и тиофенхона с тиофенолом, *p*-тиокрезолом, *p*-хлортиофенолом, *p*-бромтиофенолом и *n*-бутилмеркаптаном посредством ВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$ сопровождается голубым сдвигом $n \rightarrow \pi^*$ полосы поглощения тиокарбонильной группы.

Спур и Байерс⁴⁸ на основании расщепления полосы ν_{SH} в ИК-спектрах (2580 и 2560 см^{-1}) установили способность алифатических тиоспиртов и тиофенола к автоассоциации посредством ВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$. Расщепление ν_{SH} полосы поглощения, обусловленное ВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$, наблюдалось также в ИК-спектрах растворов *p*-хлортиофенола (2583 и 2569 см^{-1}) и *p*-метилтиофенола (2584 и 2571 см^{-1}) в CCl_4 ⁴⁹. Данные других работ, полученные в результате исследования ИК- и ЯМР-спектров тиофенола^{49–54}, ИК-спектров галогенпроизводных тиофенола⁵², ЯМР-спектров *o*- и *m*-метилтиофенолов⁵⁵, ИК- и ЯМР-спектров алифатических тиоспиртов^{53, 54, 56–62}, ИК-спектров дитиокарбаминовой кислоты⁶³, ЯМР-спектров сульфонов H_2S_x ($x=1–9$)⁶⁴, также подтверждают способность меркаптанов к автоассоциации посредством ВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$. В молекуле H_2S_3 , согласно данным ЯМР-спектров, допускают существование ВВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$ ⁶⁴. На основе кристаллографических данных существование ВС $\text{S—H} \leftarrow \text{S}$ допускается в сероводороде⁶⁵. Образование димеров и тримеров сероводорода (матрично-изолированных в твердом азоте) недавно было показано также методом ИК-спектроскопии⁶⁰.

2. Водородные связи $\text{S—H} \leftarrow \text{O}$ и $\text{S—H} \leftarrow \text{N}$

Согласно данным, полученным при изучении физико-химических свойств, в растворах меркаптанов в протоноакцепторных растворителях образуются ассоциаты посредством межмолекулярных ВС $\text{S—H} \leftarrow \text{O}$ и $\text{S—H} \leftarrow \text{N}$ ^{15, 67–72}, что подтверждается, несмотря на ряд возражений^{29, 33},

^{73, 74}, также результатами спектроскопических исследований. Кливленд, Марри и Саундерс ⁷⁵ обнаружили в спектрах КР растворов тиюфенола в диоксане расщепление полосы ν_{SH} (2536 и 2569 cm^{-1}), объясняемое ВС $S-H \leftarrow O$. Это подтверждается данными исследования ассоциации тиюфенола с диоксаном и ацетоном методом ИК-спектроскопии ⁵¹. Энергию ВС $S-H \leftarrow O$ ассоциатов тиюфенола, его производных, а также β -тионафтола с ацетоном определили Грагеров и Погорелый ⁷⁶. Аналогичное расщепление полосы ν_{SH} наблюдается в ИК-спектрах растворов тиюфенола в диэтил-, этилфенил- и дифенилсульфоксиде ⁷⁷ и *p*-нитротиюфенола, *o*-нитротиюфенола в CCl_4 ⁷⁸. В случае *o*-нитротиюфенола допускается хелатирование посредством ВВС $S-H \leftarrow O_2N$ (V). ВС $S-H \leftarrow O_2N$ приводит к расщеплению как $\nu_S(NO_2)$, так и $\nu_{AS}(NO_2)$ полос поглощения ⁷⁸. Как было отмечено в разделе II, 1, ВВС $S-H \leftarrow O$ существует также в алкилдитиофосфорных кислотах:



Ассоциация тиюфенола, *p*-нитротиюфенола и *o*-нитротиюфенола с диоксаном посредством ВС $S-H \leftarrow O$ сопровождается также некоторым увеличением дипольного момента этих меркаптанов по сравнению с величиной дипольного момента, измеренного в бензоле (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Дипольные моменты тиюфенола и его производных в бензоле (Б) и диоксане (Д) ⁷⁹

Соединение	μ_B, D	μ_D, D	$\Delta\mu = \mu_D - \mu_B$
C_6H_5SH	1,19—1,23	1,28	0,10—0,06
<i>o</i> - $NO_2C_6H_4SH$	4,69	4,81	0,12
<i>p</i> - $NO_2C_6H_4SH$	3,77	4,07	0,30

Показано, что скорость протонного обмена увеличивается пропорционально прочности ВС $S-H \leftarrow O$ ассоциатов тиюфенола или его производных с ацетоном ⁷⁹.

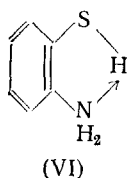
ТАБЛИЦА 2

Константы равновесия и энергии ВС ассоциатов тиюфенол—протоноакцепторный растворитель

Растворитель	$K_{26}, л/моль$	$-\Delta H, ккал/моль$	Ссылки на литературу
Ацетон	0,29	3,2	76
Пиридин	0,22	2,4	81
N-метилпирразол	0,14	2,1	81
Трибутилфосфат	0,43	2,0	81
Диметилформамид	0,24	1,8	81
Бензол	0,04	0,5	81
N-Метилацетамид		0,9	80

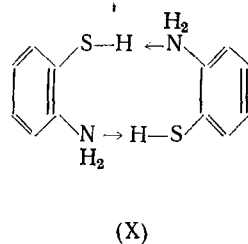
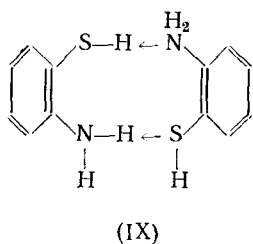
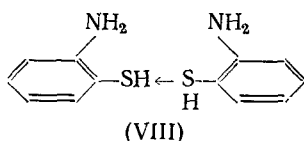
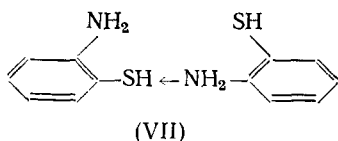
Способность тиофенола к ассоциации с протонакцепторными растворителями посредством ВС была показана в ряде других работ с помощью методов ЯМР-^{46, 80–82}, ИК-^{83, 84} и УФ-спектроскопии⁴⁶. Аналогичного рода взаимодействие с протонакцепторными растворителями осуществляется также в случае метилмеркаптана, *n*-пропилмеркаптана и сероводорода^{56, 85–87}. В табл. 2 приведены константа равновесия (K_{26}) при 26° и энергия ($-\Delta H$) ВС $S-H \leftarrow Y$ ($Y=O, N$) для некоторых ассоциатов тиофенол — протонакцепторный растворитель состава 1:1.

Обстоятельное исследование способности *o*-амино- и *o*-гидрокситиофенола к образованию ВС выполнили Дейвид и Хеллем⁴⁹. В *o*-аминотиофеноле в CCl_4 , по-видимому, существует BBC $S-H \leftarrow N$ (VI)^{49, 88}, хотя величина дипольного момента в бензоле не согласуется с *цис*-конфигурацией⁸⁹:

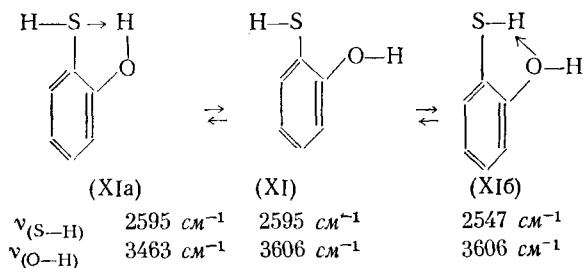


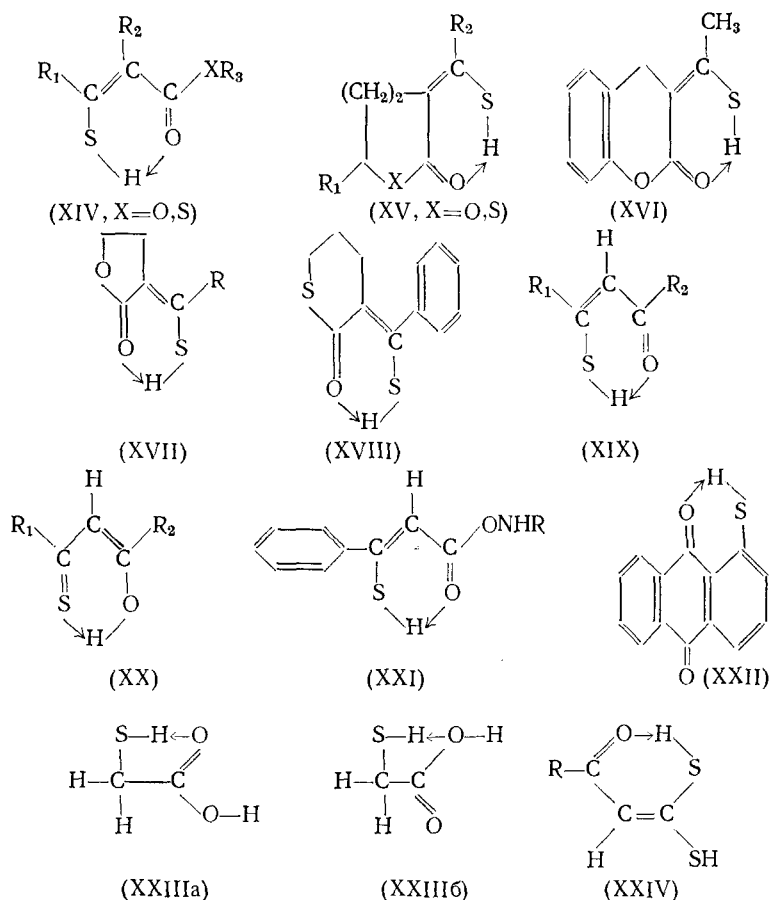
Однако необходимо учитывать, что в бензоле BBC $S-H \leftarrow N$ может разрушаться с образованием ассоциатов бензол-*o*-аминотиофенол.

В концентрированных растворах в CCl_4 *o*-аминотиофенол существует в виде димеров открытого (VII или VIII) или циклического строения (IX или X)⁴⁹:



Сложная концентрационная зависимость частоты и интенсивности полос ν_{OH} и ν_{SH} в ИК-спектрах растворов *o*-окситиофенола в CCl_4 обусловлена образованием различного рода ВС между OH - и SH -группами. С увеличением концентрации BBC (XIa) и (XIb) разрушается и образуются димеры *o*-окситиофенола (XIв) и (XIг).

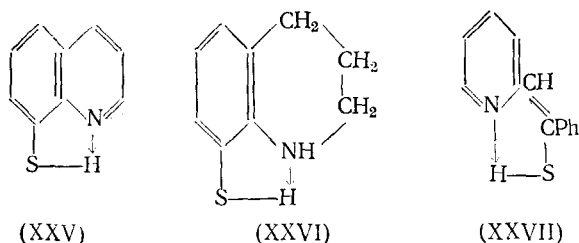




Возможно, что anomalно низкая частота колебаний $\nu_{C=O}$ (1560 см^{-1}) в димеркаптопропенонах обусловлена образованием шестичленного квазиароматического цикла (XXIV), что по данным Шигорина¹²³ в кислородсодержащих соединениях приводит к наиболее прочным ВВС.

Методами ИК-спектроскопии и дипольных моментов нами^{91, 92, 124-126} было доказано существование 8-меркаптохинолина, его метильных и галогенпроизводных в растворах и в жидкой фазе в *цис*-конфигурации с ВВС $S-H \leftarrow N$ (XXV), что подтвердило ранее высказанное допущение о хелатировании в молекулах 8-меркаптохинолина^{127, 128} и его 2-метилпроизводного¹²⁹. $-\Delta H$ ВВС $S-H \leftarrow N$ для различных производных 8-меркаптохинолина составляет $2,4-3,2 \text{ ккал/моль}$. В полярных органических растворителях ВВС $S-H \leftarrow N$ в этих соединениях не разрушается с образованием ассоциатов посредством межмолекулярных ВС $S-H \leftarrow Y$.

Молекула 1,2,3,4-тетрагидро-8-меркаптохинолина также содержит цикл с ВВС $S-H \leftarrow N$ (XXVI), энергия которой равна $1,5 \text{ ккал/моль}$ ¹³⁰. Однако, в отличие от 8-меркаптохинолина, в данном случае образуются автоассоциаты посредством ВС $S-H \leftarrow S$ или $S-H \leftarrow N$, а также ассоциаты с протоноакцепторными растворителями посредством ВС $S-H \leftarrow Y$. Более высокая прочность ВВС $S-H \leftarrow N$ в 8-меркаптохинолине, чем в 1,2,3,4-тетрагидро-8-меркаптохинолине обусловлена различной гибридизацией атомов азота в этих соединениях¹²⁵. Согласно данным ИК-спектров, ВВС $S-H \leftarrow N$ существует в 2-пиколилфенилтиокетоне (XXVII)¹³¹:



3. Водородная связь S—H←Hal

Относительно ВС S—H←Hal имеется мало данных. Предположение, основанное на измерениях дипольного момента, о существовании *o*-хлор- и *o*-бромтиофенола в *цис*-конфигурации с BBC S—H←Hal⁷⁸ находится в хорошем согласии со значительным понижением частоты колебаний ν_{SH} (2552 и 2545 $см^{-1}$, соответственно) по сравнению с тиофенолом (2587 $см^{-1}$)⁵².

Хелатирование посредством BBC S—H←Hal согласно данным ИК-спектров и дипольных моментов можно допустить также в 6-фтор-, 6-хлор-, 6-бром-5-меркаптохинолине и 7-фтор-, 7-хлор-, 7-бром-8-меркаптохинолине^{90, 92, 125}. Прочность BBC S—H←Hal в случае этих соединений увеличивается от бром- к фторпроизводным.

III. ПРОТОНОАКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ АТОМА СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ (O—H←S, N—H←S, C—H←S)

1. Водородные связи O—H←S и N—H←S

Вследствие наличия неподеленных электронных пар, атом серы в органических соединениях может участвовать в образовании ВС также как акцептор протона (т. е. донор электронов), что в частности подтверждается существованием ВС S—H←S в алифатических и ароматических меркаптанах (см. раздел II).

Считают, что надежным критерием образования ассоциатов в случае соединений, содержащих тиокарбонильную группу, посредством ВС

ТАБЛИЦА 3

Голубой сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ полосы C=S-группы, константа ассоциации и энергия ВС S→H←O ассоциатов ЭТТК—протонодонорный растворитель

Растворитель	46, 135, 136 ρ_{KOH}	σ^{*137}	ЭТТК		
			K_{26}^{132} л/моль	Δn^{133} , ккал/моль	$\Delta\nu (n \rightarrow \pi^*)^{46}$, $см^{-1}$
H ₂ O	7,05	—	—	6,5	—
CH ₃ OH	15,50	0,000	—	2,4	825
C ₂ H ₅ OH	15,93	−0,100	0,286	2,0	705
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	16,10	−0,115	0,245	—	—
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	16,10	−0,130	0,198	—	—
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	17,10	−0,190	0,137	1,9	585
<i>tert</i> -C ₄ H ₉ OH	19,20	−0,300	0,038	1,7	585
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	15,40	+0,215	0,620	—	—
CF ₃ HCF ₂ CH ₂ OH	12,74	+0,600	—	—	2404
CF ₃ CH ₂ OH	12,40	+0,920	—	—	2275
CHCl ₃	—	—	—	1,9	—

$C=S \rightarrow H-X$ служит голубой сдвиг полосы поглощения этой группы. Допущение образования ВС $C=S \rightarrow H-O$ на основе этого эффекта между этилентриотиокарбонатом (ЭТТК, XXVIII) и спиртами^{46, 132, 133} полностью согласуется с данными ИК-спектров систем ЭТТК — протонодонорный растворитель¹³⁴. Голубой сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ полосы тиокарбонильной группы, константа ассоциации при 26°¹³² и $-\Delta H$ ВС $C=S \rightarrow H-O$ ассоциатов ЭТТК — протонодонорный растворитель¹³³ сведены в табл. 3. Согласно приведенным данным (табл. 3), имеет место отчетливая корреляция между K_{26} и кислотными свойствами (pK_{OH}), т. е. протонодонорной способностью спиртов, которая характеризуется индуктивной константой углеводородного радикала спирта (σ^*).

Замечается также тенденция к увеличению голубого сдвига $n \rightarrow \pi^*$ полосы $C=S$ -группы с увеличением протонодонорной способности молекул в рядах спиртов (табл. 3, 4) и фенолов (табл. 5). Однако такая же

ТАБЛИЦА 4

Голубой сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ полосы $C=S$ -группы в спиртах⁴⁶

Соединения	$\Delta\nu (n \rightarrow \pi^*), \text{ см}^{-1}$			
	CH_3OH	C_2H_5OH	$i-C_3H_7OH$	$трет.-C_4H_9OH$
Тиозолидинтион	2100	1770	1600	1600
ЭТТК	825	705	585	585
Тиофенхон	430	440	300	270

ТАБЛИЦА 5

Голубой сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ полосы $C=S$ -группы ЭТТК в фенолах ($R-C_6H_4OH$)⁴⁶

R	σ	pK_{OH}	$\Delta\nu (n \rightarrow \pi^*), \text{ см}^{-1}$
<i>p</i> -Cl	0,23	9,38	1020
H	0,00	9,95	390
<i>p</i> -CH ₃	-0,17	10,19	380
<i>p</i> -OCH ₃	-0,27	10,20	235

корреляция между протонодонорной способностью (pK_a или σ^*) соединений различных классов (спирты, фенолы) и голубым сдвигом полосы $C=S$ -группы (ЭТТК) не выполняется.

Недавно было сообщено об отсутствии корреляции также между $-\Delta H$ ВС $C=S \rightarrow H-O$ ассоциатов ЭТТК — фенолы и кислотными свойствами фенолов¹³⁸. Однако достоверность результатов и выводов данной работы¹³⁸ сомнительна (например, $\Delta\nu (n \rightarrow \pi^*)$ в случае растворов ЭТТК в феноле, *p*-хлорфеноле и *m*-крезоле совпадают). В литературе на многочисленных примерах показано, что в случае однотипных соединений $RX \rightarrow H (X=O, S)$ наблюдается отчетливая корреляция между их кислотными свойствами и спектральными, а также термодинамическими характеристиками ВС $RX \rightarrow H \leftarrow Y$ с одним и тем же акцептором протона Y (табл. 3, 4, 5, 6 и гл. IV).

Нами была обнаружена отчетливая корреляция между протонодонорной способностью нормальных алифатических спиртов и $-\Delta H$ ВС $S \rightarrow H-O$ ассоциатов цвиттерионная форма (8-меркаптохинолин, 5-меркаптохинолин, их производные) — спирт (табл. 6)¹³⁹⁻¹⁴².

ТАБЛИЦА 6

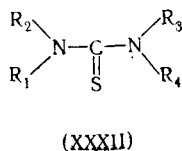
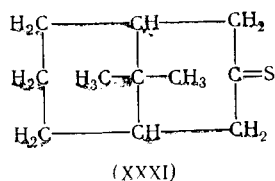
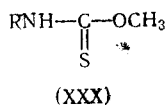
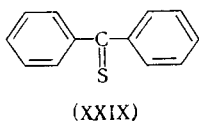
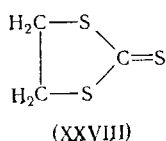
Энергия ВС $S \rightarrow H-O$ ассоциатов цвиттерийной формы 8-меркаптохинолина (R), его метильных производных (CH_3-R) и 5-меркаптохинолина (R_1) с алифатическими спиртами

Растворитель	σ^*	$-\Delta H$, ккал/моль					
		R	$2CH_3-R$	$4CH_3-R$	$6CH_3-R$	$7CH_3-R$	R_1
CH_3OH	0,000	1,40	1,45	2,17	1,56	1,52	2,00
C_2H_5OH	0,100	0,80	0,85	1,56	0,90	0,86	1,60
$n-C_3H_7OH$	0,115	0,76	0,70	1,45	0,82	0,75	1,54
$n-C_4H_9OH$	0,130	0,73	0,65	1,26	0,71	0,65	1,50

Уменьшение $-\Delta H$ ВС $S \rightarrow H-O$ в случае 8-меркаптохинолина по сравнению с 5-меркаптохинолином обусловлено наличием в молекуле первого ВВС $S \rightarrow H-N$ ^{141, 142}.

Голубой сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ полосы $C=S$ -группы в случае растворов тиобензофенона (XXIX) в этаноле ^{143, 144}, метил- ($R=CH_3$, XXX), изопропилтиокарбамата ($R=i-C_3H_7$, XXX), тиокамфоры (XXXI), ЭТТК (XXVIII) в феноле ¹⁴⁵, алкилтиомочевины (XXXII) в феноле и этаноле ¹⁴⁶ и 2-меркаптобензотиазола (LIX) в уксусной кислоте ¹⁴⁷ также обусловлен ВС $C=S \rightarrow H-O$.

Ассоциация алкилтиомочевины и тиокамфоры с фенолом посредством ВС $S \rightarrow H-O$ ^{146, 148, 149} подтверждается также смещением полосы ν_{OH} фенола в низкочастотную область спектра. Аналогичного рода взаимодействие допустимо и в случае ассоциации фенола с $N \equiv CSN(CH_3)_2$ ¹⁵⁰. $-\Delta H$ ВС $S \rightarrow H-O$ для некоторых из этих систем приведены в табл. 7.



Энергия ВС $S \rightarrow H-O$ ассоциатов тиокамфоры с пропанолом и тетрафторпропанолом по данным ⁴⁶ составляет 1,8 ккал/моль ($\Delta\nu_{OH}=120 \text{ см}^{-1}$) и 3,6 ккал/моль ($\Delta\nu_{OH}=170 \text{ см}^{-1}$), соответственно.

Сильная ВС $S \rightarrow H-O$, согласно рентгеноструктурным данным, существует в кристаллическом гидрате 6-тиопурин-рибозиды ¹⁵¹ и тригидрате натриевой соли N,N -диэтилдитиокарбамината ¹⁵². Аналогичное взаимо-

ТАБЛИЦА 7

Энергия ВС ($-\Delta H$) между соединениями, содержащими тиокарбонильную группу, и фенолом

Соединение	$-\Delta H$, ккал/моль	Ссылки на литературу	Соединение	$-\Delta H$, ккал/моль	Ссылки на литературу
Алкилтиомочевина	4—4,8	146	Тиокамфора	5,0	145
Тиокарбаматы	4,0	145	Этилендитиокарбонат (ЭТТК)	3,2	145

действие осуществляется также в кристаллических моногидратах бис-(изохинолин-1-карбоксальдегидтиосемикарбозаната)-никеля¹⁵³, 6-меркаптопурина^{154, 155}, тритиокарбоната калия¹⁵⁶ и цезия¹⁵⁷, тиосульфата бария¹⁵⁸.

Спектроскопическое исследование взаимодействия сульфидов с протоноакцепторными растворителями показывает, что в этих системах ассоциация также осуществляется посредством ВС $S \rightarrow H-O$. Расщепление полосы ν_{OH} в ИК-спектрах систем *p*-хлорфенол — сульфид^{159, 160}, фенол — сульфид^{160, 166} и фенол — арилсульфид¹⁶⁷ обусловлено возмущением ОН-группы ВС $S \rightarrow H-O$ с сульфидной серой (табл. 8).

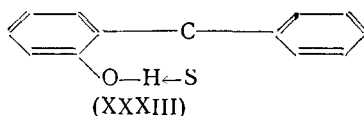
ТАБЛИЦА 8

Смещение полосы ν_{OH} и энергии ВС $S \rightarrow H-O$ фенола и *p*-хлорфенола с сульфидами

Соединение	Фенол				<i>p</i> -хлорфенол			
	$\Delta\nu$, cm^{-1}	ссылка на литературу	$-\Delta H$, ккал/моль	ссылка на литературу	$\Delta\nu$, cm^{-1}	ссылка на литературу	$-\Delta H$, ккал/моль	ссылка на литературу
Дибутилсульфид	254	162	4,26	162	280	159	3,7	159
Диэтилсульфид	250	161	4,60	164	274	159	3,5	159
То же	210	163	3,40	163	—	—	—	—
Фенилметилсульфид	170	161	3,40	161	—	—	—	—
Этилпропилсульфид	—	—	—	—	276	159	3,7	159
Этиленсульфид	210	160	2,38	160	—	—	—	—
Пропиленсульфид	222	160	2,42	160	—	—	—	—
Триметиленсульфид	248	160	2,91	160	—	—	—	—
Тетрагидротиопиран	244	160	2,99	160	282	159	3,9	159
Тетрагидротиофен	262	160	3,39	160	—	—	—	—

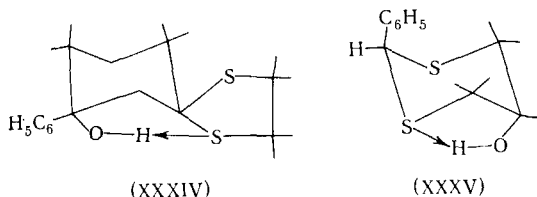
Значения $-\Delta H$ ВС $S \rightarrow H-O$ ассоциатов дибутилсульфид — фенол и диэтилсульфид — фенол (табл. 8), приведенные в^{162, 164}, по-видимому, несколько завышены. Согласно табл. 8, $-\Delta H$ ВС $S \rightarrow H-O$ в случае этих ассоциатов больше, чем в случае ассоциатов соответствующих сульфидов с *p*-хлорфенолом. Однако, принимая во внимание более высокие кислотные свойства *p*-хлорфенола ($pK_{OH}=9,38$ ¹⁶⁸) по сравнению с таковыми для фенола ($pK_{OH}=9,98$ ¹⁶⁹), можно предполагать упрочнение ВС $S \rightarrow H-O$ при переходе от фенола к *p*-хлорфенолу. На более высокую устойчивость ассоциатов *p*-хлорфенол — сульфид, по сравнению с таковой для ассоциатов сульфид — фенол указывает также большее смещение полосы ν_{OH} в низкочастотную область в первом случае. Как известно, $\Delta\nu$ и $-\Delta H$ в случаях однотипных соединений изменяются симбатно¹, что, например, наблюдается для систем тетрагидротиопиран — фенол и тетрагидротиопиран — *p*-хлорфенол (табл. 8). Следовательно, величина $-\Delta H=3,40$ ккал/моль¹⁶³ для ассоциатов диэтилсульфид — фенол более правдоподобна, чем $-\Delta H=4,60$ ккал/моль¹⁶⁴.

На основе пространственного расположения функциональных групп в 2-окситиобензофеноне можно предполагать образование ВВС $S \rightarrow H-O$ (XXXIII), чем, по-видимому, объясняется отсутствие голубого сдвига $n \rightarrow \pi^*$ полосы поглощения в протонодонорных растворителях (этанол)¹⁷⁰:



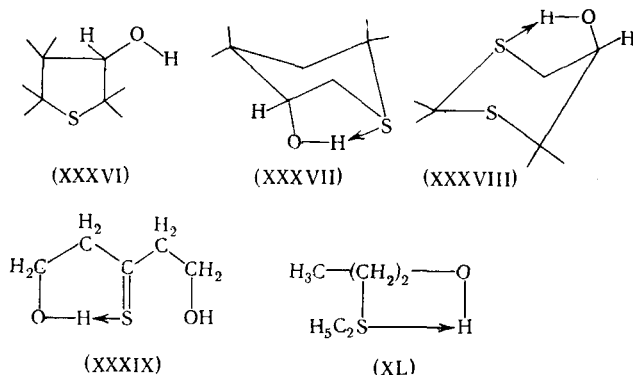
Установление наличия ВВС $S \rightarrow H-X$ часто применяется в конформационном анализе. Мертес^{171, 172} приписывает поглощение при 3446 см^{-1}

(по данным ¹⁷³, при 3500 см^{-1}) и 3478 см^{-1} в ИК-спектрах фенолмеркапто-инданола (XXXIV) и 5-окси-2-фенил-1,3-дитиона (XXXV) колебаниям ν_{OH} *цис*-конфигурации, возмущенным ВВС $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{O}$:



Согласно данным Сманта и Ригау, — ΔH ВВС $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{O}$ в XXXIV равна $2,5\text{ ккал/моль}$ ¹⁷³.

Смещение полосы ν_{OH} в низкочастотную область спектра вследствие образования ВВС типа $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{O}$ было обнаружено также в ИК-спектрах тиоциклопентанола-3 (XXXVI) ¹⁷⁴, некоторых его производных ¹⁷⁵, тиоциклогексанола (XXXVII) ¹⁷⁴, 1,3-дитиоциклогексанола-5 (XXXVIII) ¹⁷⁴, его 2-фенилпроизводного ¹⁷⁶, 3-тиопентандиола-1,5 (XXXIX) ¹⁷⁷, ω -этилмеркаптоалканолов (XL) ^{165, 178}, 2,2'-тиодифенола ¹⁷⁹, его производных ¹⁸⁰, 2,2'-тио-бис-(3,4,6-трихлорфенола) и 2,2'-тио-бис-(4,6-дихлорфенола) ¹⁷⁹:

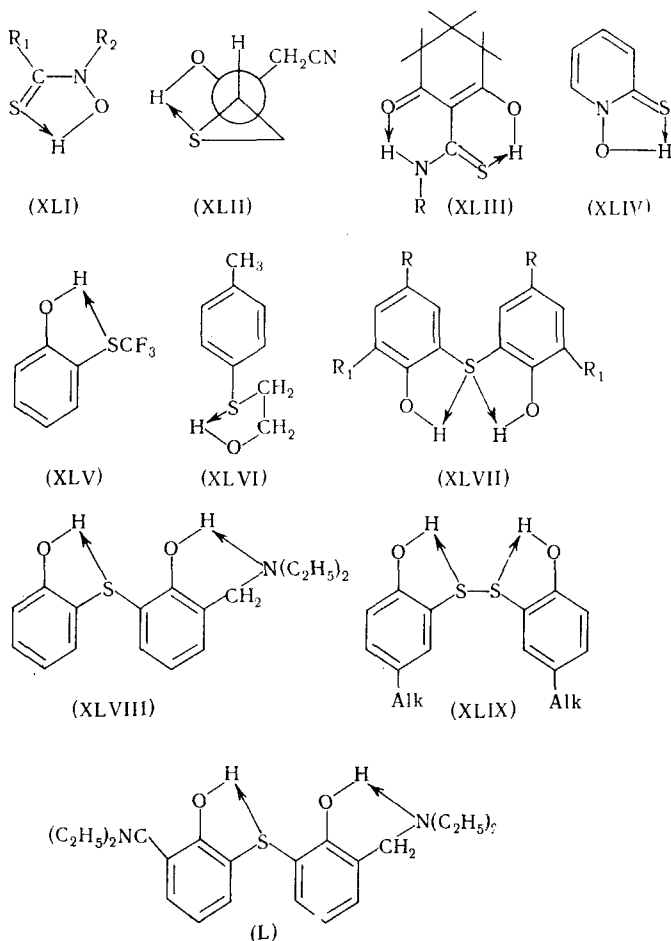


В *o*-(*S*-метил)феноле, 2-метил-6-(*S*-метил)феноле, *o*-(*S*-изопропил)феноле ^{181, 182, 183}, тиоацетилгидроксамовой кислоте (XLI) ¹⁸⁴, 1-циан-2-окси-3,4-эпителибутане (XLII) ¹⁸⁵ методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, в 4,4-диметил-2,6-диоксотииоциклогексанкарбоксанилиде (XLIII) ¹⁸⁶, в моно- β -дикетонах (XX) ¹¹⁵ методом ЯМР, в 1-окси-2-тиопиридоне (XLIV) ¹⁸⁸, *o*-(*S*-трифторметил)феноле (XLV) ¹⁸³ методом ИК-спектроскопии и в соединениях типа (XLVI) — (L) методами дипольных моментов ИК-спектроскопии ^{180, 188, 189} и ЯМР ^{190, 191} также было установлено хелатирование посредством ВВС $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{O}$.

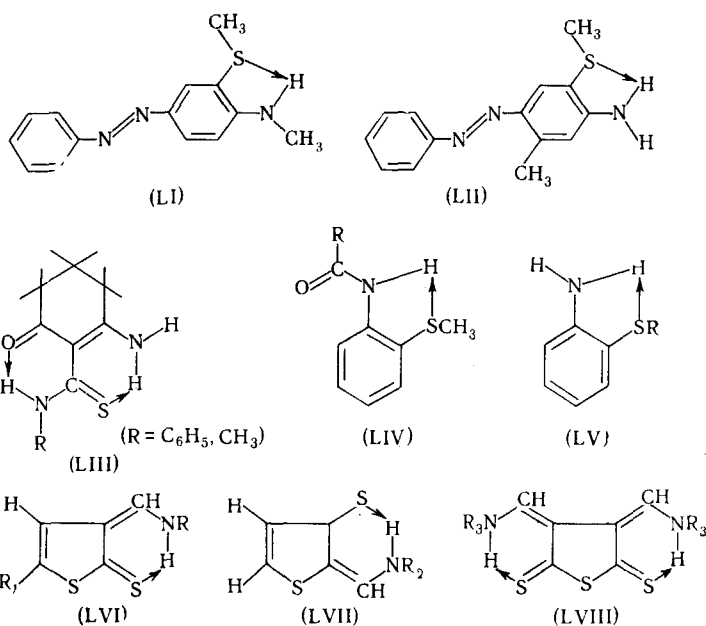
Однако вопрос о наличии ВВС $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{O}$ в XLVII (когда $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$), а также в XLVIII и XLIX, по-видимому, нельзя считать решенным. Согласно результатам недавно проведенных исследований, предполагается, что ВВС $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{O}$ может образоваться только в соединениях (XLVII) с достаточно объемистыми заместителями R_1 (*трет*-бутил и др.) ¹⁹⁰.

Надо отметить также, что предположение о наличии ВВС $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{O}$ в соединениях (XX), основанное на появлении в спектрах ЯМР сигнала OH -группы, не согласуется с данными ряда других работ ^{100, 109–113} (раздел II, 2).

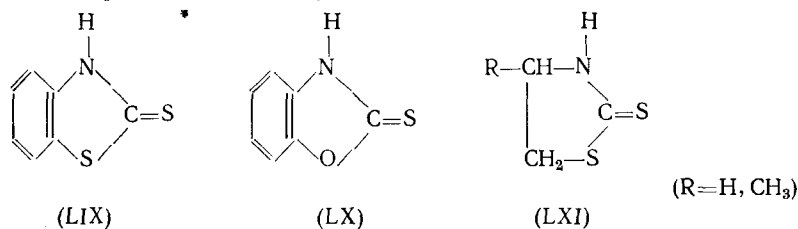
Хелатирование посредством ВВС типа $\text{S} \rightarrow \text{H} - \text{N}$ на основе расщепления в ИК-спектрах полосы ν_{NH} была установлена в диметоате ¹⁹², в соединениях (LI), (LII) ¹⁹³, а методом ЯМР-спектроскопии в соединениях



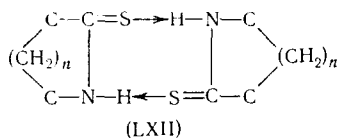
(LIII)¹⁸⁶ и (LIV)¹⁹⁴. Согласно данным ЯМР- и ИК-спектроскопии, ВВС $S \rightarrow H-N$ существует в *o*-аминотиофенолах (LV)¹⁹⁵ и меркаптоальдимидах тиофенового ряда (LVI) — (LVIII)^{196, 197}:



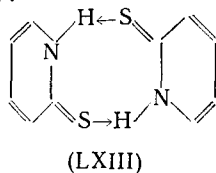
Ассоциацию посредством ВС типа $S \rightarrow H-N$ впервые доказали Хопкинс и Хантер⁷¹ на основании криоскопических измерений молекулярных весов тиамидов. Это позднее было подтверждено спектроскопическими данными¹⁹⁸⁻²⁰⁴. Широкая полоса в ИК-спектрах 2-меркаптобензотиазола (LIX), 2-меркаптобензоксазола (LX), 2-меркаптотиазолина (LXI, $R=H$), 2-меркапто-4-метилтиазола ($R=CH_3$) при 3050 см^{-1} обусловлена колебаниями ν_{NH} ассоциированных молекул посредством ВС $S \rightarrow H-N$ ¹⁹⁸:



Протоноакцепторная способность тиокарбонильной группы этих соединений при образовании ВС подтверждается голубым сдвигом $n \rightarrow \pi^*$ полосы $C=S$ -группы в случае растворов 2-меркаптобензотиазола в протонодонорных растворителях¹⁴⁷. Согласно²⁰⁵, расщепление полосы ν_{NH} в ИК-спектрах растворов тиолактамов в бензоле обусловлено образованием димеров строения **LXII**:



Значение $-\Delta H$ ВС $S \rightarrow H-N$ тиобутиролактама составляет $5,8\text{ ккал/моль}$, тиовалеролактама $3,1\text{ ккал/моль}$, тиокапролактама $3,3\text{ ккал/моль}$. Аналогичный вывод об автоассоциации тиокапролактама в бензоле на основе данных ИК-спектров и дипольных моментов сделан в работе²⁰⁶. Димеризация **LXII** приводит к значительному уменьшению μ ($2,78 D$) по сравнению с μ мономера ($4,59 D$). Надо отметить значительное расхождение величины константы димеризации тиокапролактама ($K_D=370\text{ л/моль}$ ²⁰⁵; $K_D=93\text{ л/моль}$ ²⁰⁶). По-видимому, $K_D=370\text{ л/моль}$ слишком высока, если учесть, что в случае капролактама $K_D=270\text{ л/моль}$, а $-\Delta H$ ВС $O \rightarrow H-N$ димеров капролактама составляет $5,5\text{ ккал/моль}$ ²⁰⁶. Криоскопические^{207, 208} и диэлектрические²⁰⁹ измерения, а также исследования ИК-спектров¹⁸⁷ показали, что 2-тиопиридон в бензоле и хлороформе димеризуется аналогично тиокапролактамам посредством ВС $S \rightarrow H-N$ (LXIII):



Димеризация 2-тиопиридона в бензоле приводит, так же, как в случае тиокапролактама, к значительному уменьшению μ ($2,78 D$) по сравнению с μ мономера ($5,26 D$ для N-метильного производного). Согласно^{207, 208}, димеры тиокапролактама и 2-тиопиридона в диоксане разрушаются.

На основе данных ИК-спектров была установлена ассоциация N-метиланилина с тиокамфорой посредством ВС $S \rightarrow H-N$, энергия которой составляет $5,7\text{ ккал/моль}$ ⁴⁶.

ТАБЛИЦА 9

Смещение полосы ν_{NH} и $-\Delta H$ ВС S \rightarrow H—N тиоциановой кислоты с сульфидами ²⁰⁹

Растворитель	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$-\Delta H$, ккал/моль	Растворитель	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$-\Delta H$, ккал/моль
Диметилсульфид	380	3,48	Трет.-дибутилсульфид	440	4,48
Этилметилсульфид	390	3,47	Тетрагидропиран	400	3,69
Диэтилсульфид	400	3,49	Тетрагидротиофен	420	3,62
n-Дибутилсульфид	400	3,59	Триметиленсульфид	383	3,28

Межмолекулярная ассоциация посредством ВС S \rightarrow H—N осуществляется также в системе сульфид — тиоциановая кислота (табл. 9) ²⁰⁹.

Предполагается, что противоопухолевое действие 6-тиогуанина ²¹⁰ обусловлено образованием ВС S \rightarrow H—N между атомом серы в этом аналоге гуанина и аминогруппой цитозина, которая расположена против атома серы в ДНК ²¹¹. Аналогичное взаимодействие допускается также между тиокарбонильной группой тионикотинамида и аминогруппой аденина в серусодержащем аналоге дигидрофосфопиридинового нуклеотида ²¹².

Образование ВС S \rightarrow H—N в кристаллах обсуждается в ^{213–215}. В кристаллическом 2-меркаптобензотиазоле значительное уменьшение расстоя-

ТАБЛИЦА 10

Межмолекулярное расстояние N...S

Расстояние, Å	Соединение	Ссылки на литературу
3,366	Пиридаз-3-тион	213, 223
2,48	2-Меркаптобензотиазол	216
3,26	2-Тиопиридон	217
3,400—3,484	Диамидотиофосфат аммония	218
3,312—3,478	Амидотиофосфат диаммония	219
3,34; 3,39	Тиосемикарбазид	220
3,359; 3,409		221, 222
3,24	3-Окси-5-тиол-1,2,4-триазол	224
3,396—3,504	Тиоацетамид	225
3,40	1-Тиокарбамил-имидазолдин-2-тион	226
3,40	2,5-Диамино-4-меркапто-6 метилпиримидин	227
3,35	Гидрид ксантена	228
2,75; 2,93	Триэтилендиаминкадмотиосульфат	229
3,32—3,54	Бис-(тиосемикарбазон)-2-кето-3-этоксипутираль-дегид	230
3,315; 3,335	2,4-Дитиоурацил	231
3,312	Тиомочевина—парабановая кислота	232
3,39	2-Пропил-тиокарбамоил-4-пиридин	233
3,44	Тиокарбамоил-4-пиридин	234
3,496	4-Формилпиридинтиосемикарбазон	235
3,348; 3,360	2-Формилтиофентиосемикарбазон	236
3,34	Тиоцитозин	237
3,48	Медь—аммоний тиомолибдат	238
3,48; 2,29; 2,67	2,2'-Диаминодифенилдисульфид	239
3,406	Тиокарбогидразид	240
3,43; 3,46	Дитиооксамид	241
3,37	2-Меркапто-6-метилпурин	98
3,60	1,2,4-тритиолан-3,5-дион	242
3,327; 3,303	6-Тиогуанин	243
3,35—3,43	Тиомочевина	244, 245
3,31	Триметилентиомочевина	246
3,36	Аллилтиомочевина	247
3,44	Этилентиомочевина	1

ния $N\cdots S$ (2,48 Å), по сравнению с расстоянием $N\cdots S$, обусловленным ван-дер-ваальсовским взаимодействием, связано с ВС $S\rightarrow H-N$ ²¹⁶. Пенфольд²¹⁷ допускает наличие ВС $S\rightarrow H-N$ в кристаллическом 2-тиопиридоне, прочность которой значительно меньше, чем в кристаллическом 2-меркаптобензотиазоле (расстояние $N\cdots S$ в случае 2-тиопиридона равно 3,26 Å). На основе кристаллографических данных (табл. 10) аналогичного рода межмолекулярное взаимодействие можно допустить в кристаллическом диамидотиофосфате аммония²¹⁸, амидотиофосфате диаммония²¹⁹, тиосемикарбазида^{220–222}, пиридаз-3-тионе^{213, 223}, 3-окси-5-тио-1,2,4-тиазоле²²⁴, тиацетамиде²²⁵, 1-тиокарбамил-имидазолин-2-тионе²²⁶, 2,5-диамино-4-меркапто-6-метилпиримидине²²⁷, гидриде ксантена²²⁸, триэтилендиаминкадмотиосульфате²²⁹, бис-(тиосемикарбазон)-2-кето-3-этоксипутиральдегиде²³⁰, 2,4-дифторурациле²³¹, комплексе тиомочевина — парабаиновая кислота (оксалилмочевина)²³², 2-пропил-тиокарбамоил-4-пиридине²³³, тиокарбамоил-4-пиридине²³⁴, 4-формилпиридинитиссемикарбазо-не²³⁵, 2-формилтиофентиссемикарбазо-не²³⁶, тирозине²³⁷, медь-аммоний тиомолибдате²³⁸, 2,2'-диаминодифенилдисульфиде²³⁹, тиокарбогидразиде²⁴⁰, дитиооксамиде²⁴¹, 2-меркапто-6-метилпурине⁹⁸, 1,2,4-третиолан-3,5-дионе²⁴², 6-тиогуанине²⁴³, тиомочевине^{244, 245}, триметилентиомочевине²⁴⁶, аллилтиомочевине²⁴⁷, а также, несмотря на некоторые возражения²⁴⁸, в этилентиомочевине¹.

Существование ВС $S\rightarrow H-N$ в кристаллической тиомочевине и ее третичных производных было показано также методом ИК-спектроскопии^{249, 250}.

2. Водородная связь $S\rightarrow H-C$

Отмечается также возможность образования ВС типа $S\rightarrow H-C$. Недавно на основе данных ЯМР предположение о таком взаимодействии между α -диазосульфами (RSO_2CHN_2) и тиофеном высказал Энгберт²⁵¹. Согласно¹³⁴, допускается ассоциация хлороформа с ЭТТК посредством ВС $S\rightarrow H-C$. Допущение о способности хлороформа к образованию ВС $S\rightarrow H-C$ с 8-меркаптохинолином, его производными, их цвиттерийными формами и алифатическими тиоспиртами имеется в работах^{56, 125, 141, 252}. Аналогичное взаимодействие, судя по межатомным расстояниям, по-видимому, можно допустить в кристаллическом 2,4-дифторурациле²³¹, тиокарбамоил-4-пиридине²³⁴ и этионамиде²⁵³.

Однако из-за недостаточного экспериментального материала вопрос о ВС типа $S\rightarrow H-C$ в настоящее время остается открытым.

IV. СРАВНЕНИЕ СПОСОБНОСТИ СЕРУ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ К ОБРАЗОВАНИЮ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Протонодонорную способность группы $X-H$ при образовании ВС $X-H\leftarrow Y$ обычно связывают с кислотными свойствами соединений $RX-H$ ($X, Y=O$ или S)^{254–262}. С увеличением кислотных свойств $X-H$ увеличивается прочность ВС $X-H\leftarrow Y$ с одним и тем же акцептором протона. Эта корреляция выполняется также в ряду производных тиофенола²⁶³ (табл. 11). С этой точки зрения следовало ожидать большей, чем для гидроксильной группы, склонности меркаптогруппы к ассоциации с одной и той же протоноакцепторной молекулой. Однако в действительности при сопоставлении протонодонорных молекул, у которых атомы $X(X-H)$ находятся в разных периодах системы Менделеева, пропорциональная зависимость между способностью группы $X-H$ выступать в роли донора протона при образовании ВС и силой ее как кислоты не выполняется. Напри-

ТАБЛИЦА 11

Частотные характеристики полосы ν_{SH} тиофенола и его *p*-замещенных в протонноакцепторных растворителях²⁶³

Заместитель	pK_a	CCl ₄		Бензол		Ацетонитрил		Ацетон	
		ν_{SH}	$\Delta\nu$	ν_{SH}	$\Delta\nu$	ν_{SH}	$\Delta\nu$	ν_{SH}	$\Delta\nu$
NH ₂	9,7	2559	0	2551	3,1	2547	4,7	2541	7,0
OCH ₃	8,8	2572	0	2565	2,7	2561	4,3	2548	9,3
H	8,3	2590	0	2574	6,2	2565	9,7	2558	12,4
Cl	7,3	2588	0	2567	8,1	2557	12,0	2544	17,0
NO ₂	5,8	2589	0	2562	10,4	2547	16,2	2519	27,0

мер, в случае галоидоводородных кислот кислотные свойства которых уменьшаются в ряду $HI > HBr > HCl > HF$, энергия ВС с одной и той же протонноакцепторной молекулой изменяется в обратном порядке^{264, 265}.

Аналогичный эффект наблюдается также в случае соединений, содержащих SH- и OH-группы. Как известно, соединения, содержащие SH-группу, всегда обладают большими кислотными свойствами, чем их гидроксилсодержащие аналоги. Однако при прочих равных условиях соединения типа RSH образуют менее прочную ВС, по сравнению с соединениями типа ROH. Например, тиофенол ($pK_{SH} = 6,5$ ²⁶⁶) с протонноакцепторными растворителями образует менее прочные ВС, чем фенол ($pK_{OH} = 9,98$ ¹⁶⁹) (табл. 12).

Аналогичный эффект наблюдается также в случае автоассоциации фенола и тиофенола, для которых $\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^2$ (относительное смещение максимума полосы ν_{HN} при образовании ВС) составляет 3,4²⁷³ и 0,73⁴⁹, соответственно. Влияние ВВС $S-H \leftarrow O_2N$ в *o*-нитротииофеноле на смещение полос $\nu_s(NO_2)$ и $\nu_{as}(NO_2)$ ($\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^2 = 1,54$) также значительно меньше,

ТАБЛИЦА 12

Спектральные и термодинамические характеристики водородных связей, образуемых тиофенолом и фенолом с протонноакцепторными растворителями

Акцептор протона	Тиофенол					Фенол				
	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^{-2}$	$A, \text{ см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$	$K_{вв}, \text{ л/моль}$	$-\Delta H, \text{ ккал/моль}$	ссылки на литературу	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^{-2}$	$A, \text{ см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$	$K_{вв}, \text{ л/моль}$	$-\Delta H, \text{ ккал/моль}$	Ссылки на литературу
Пиридин	4,45	—	0,22	2,4	44,81	12,9	—	77	6,0	263, 267
Диметилформамид	—	—	0,24	1,8	44,81	6,3	—	42	6,5	4
Диоксан	1,43	—	—	—	—	—	—	70	6,1	268
Ацетон	0,97	—	—	—	44	6,85	3,34	64	—	46
Тетрагидрофуран	2,5	0,68	—	—	44,76	6,5	—	4,1	5,5	269, 270
Бензол	0,81	0,35	0,039	0,5	78	8,3	3,49	—	5,7	263
—	—	—	—	—	78,81	1,32	0,97	0,37	1,56	269, 271
Диэтилсульфоксид	3,75	—	—	—	—	—	—	0,20	1,60	46
Этилфенилсульфоксид	2,70	—	—	—	77	10,0	—	—	—	77
Дифенилсульфоксид	1,85	—	—	—	77	9,5	—	—	—	77
Дибутыловый эфир	0,73	—	—	—	32	8,3	—	—	—	77
—	—	—	—	—	—	7,5	—	—	—	269, 272

ТАБЛИЦА 13

Константы ассоциации (K) алифатических спиртов и тиоспиртов

Вещество	K , л/моль	Ссылки на литературу	Вещество	K , л/моль	Ссылки на литературу
Этанол	0,64	276	Тиоэтанол	0,021	48
<i>n</i> -Пропанол	0,89	277	<i>n</i> -Тиопропанол	0,052	48
<i>n</i> -Бутанол	0,78	277	<i>n</i> -Тиобутанол	0,016	48

чем в случае ВВС $O-H \leftarrow O_2N$ *o*-нитрофенола $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^2 = 9,6^{78} \right)$. В ряде работ было показано, что скорость обмена протонов в SH-группах на несколько порядков ниже, чем в OH-группах, что обусловлено меньшей прочностью ВС $S-H \leftarrow S$, по сравнению с таковой для ВС $O-H \leftarrow O$ ^{76, 274, 275}. Более слабая способность меркаптогруппы к образованию ВС подтверждается также более низкими константами ассоциации алифатических тиоспиртов по сравнению с таковыми для алифатических спиртов (табл. 13).

Это хорошо согласуется с исследованиями хелатирования в тиосалициловой кислоте ⁹⁹ и 8-меркаптохинолине ¹²⁵. Энергия ВВС $S-H \leftarrow O$ в тиосалициловой кислоте ($-\Delta H = 0,9$ ккал/моль) значительно меньше, чем ВВС $O-H \leftarrow O$ в салициловой кислоте ($-\Delta H = 5$ ккал/моль ^{278, 279}) несмотря на более низкую кислотность последней.

Прочность ВВС $S-H \leftarrow N$ в 8-меркаптохинолине ($-\Delta H = \sim 3$ ккал/моль) значительно понижена по сравнению с прочностью ВВС $O-H \leftarrow N$ в 8-оксихинолине ($-\Delta H = \sim 6$ ккал/моль) ¹²⁵. Кислотные же свойства 8-меркаптохинолина ($pK_{SH} = 8,48$ ²⁸⁰) значительно превосходят таковые 8-оксихинолина ($pK_{OH} = 9,89$ ²⁸¹).

Наблюдаемая на опыте обратная зависимость между способностью сульфгидрильной и гидроксильной группы к образованию ВС и их кислотными свойствами связана с различием природы химической связи $S-H$ и $O-H$.

С точки зрения ковалентного характера ВС $X-H \leftarrow Y$ ^{282, 283} предполагается наличие определенной связи между протонодонорной способностью $X-H$ -групп и склонностью атома H этой группы к приему электронов атома Y ²⁸⁴. Возможны, по-видимому, два механизма смещения электронов к атому H : на вакантную (антисвязывающую ^{250, 250-285}) орбиталь $X-H$ или на $1s$ -орбиталь связанного атома H ^{283, 286} с использованием при этом ее остаточной перекрывающей способности. Последняя должна расти с уменьшением S -интеграла перекрывания $X-H$ связи ²⁸⁷. Величина S -интеграла зависит от природы остальной части молекулы (R) и электроотрицательности (ЭО) атома X . С увеличением индуктивного характера R и увеличением ЭО атома X уменьшается вероятность пребывания электронов в области перекрывания, что снижает S и увеличивает протонодонорную способность $X-H$. Следовательно, прочность ВС $X-H \leftarrow Y$ при данном доноре электронов Y зависит от степеней «протонизации» атома водорода ²⁸⁸. При одном и том же атоме X степень «протонизации» и кислотные свойства молекул, обусловленные влиянием на связь $X-H$ радикалом R , симбатны друг другу.

Сопоставляя протонодонорные молекулы, содержащие различные атомы X , необходимо также учитывать различия в величине S -интеграла перекрывания ²⁸⁹. Для многих соединений протонодонорная способность $X-H$ -групп хорошо коррелируется с ЭО атома X ²⁸⁹, а также с размером элек-

тронной оболочки (главным квантовым числом валентных электронов атома $X^{99, 288, 290}$). Эти корреляции являются, очевидно, отражением указанной зависимости протонодонорной способности от S^{289} , поскольку S является функцией как разницы ЭО, так и размера связываемых атомов $^{291, 292}$. Корреляция протонодонорной способности $X-H$ -групп с ЭО атомов X выполняется при значительном различии ЭО или при близких размерах атомов X . В случае же соединений с близкими ЭО атомов X должен приниматься во внимание размер электронных оболочек (например, $N-H$ и $Cl-H$ или $C-H$ и $I-H$) 289 .

В соединениях с $S-H$ -группой по сравнению с их кислородными аналогами, валентные орбитали атома серы делокализованы в пространстве значительно больше, чем в случае атома кислорода. Это связано с большим главным квантовым числом валентных электронов атома серы. Вследствие этого величина S -интеграла перекрывания связи $S-H$ значительно больше, чем связи $O-H$. В соответствии с вышеизложенным увеличение S -интеграла приводит к уменьшению «протонизации» атома H , т. е. к уменьшению протонодонорной способности группы $S-H$ и следовательно, к уменьшению прочности ВС $S-H \leftarrow Y$ по сравнению с прочностью ВС $O-H \leftarrow Y$. Однако прочность связи $S-H$, вследствие большей делокализации в пространстве валентных орбиталей атома серы, по сравнению с орбиталями атома кислорода, значительно меньше прочности связи $O-H$. Более низкая энергия связи атома водорода в группе $S-H$ служит причиной более высокой кислотности соединений, содержащих группу $S-H$, по сравнению с кислотными свойствами их кислородных аналогов. Следовательно, замена атома кислорода на атом серы в группе $X-H$ ($X=O, S$) вызывает, с одной стороны, уменьшение степени «протонизации» атома водорода, ведущей к ослаблению ВС с протоноакцепторной молекулой и, с другой стороны, — к разрыхлению связи $X-H$, увеличивая ее способность к ионизации.

Представляет интерес также сравнение протоноакцепторной способности атома серы и кислорода при образовании ВС.

2-Тиопиридон (гл. III) в растворах в бензоле, также как 2-пиридон, димеризуется 208 . В растворах в диоксане, согласно данным измерения дипольных моментов 2-тиопиридола, 2-пиридола и их N -метильных производных, димеры 2-тиопиридола, в отличие от 2-пиридола разрушаются (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14

Дипольные моменты 2-тиопиридола, 2-пиридола и их N -метильных производных в диоксане (μ_D) 208

Соединение	μ_D, D
2-Пиридон	2,94
(N -метил-)2-пиридон	4,07
2-Тиопиридон	5,29
(N -метил-)2-тиопиридон	5,49

ТАБЛИЦА 15

$\Delta\nu_{OH}$ и $-\Delta H$ ВС $O-H \leftarrow Y$ ассоциатов $(C_4H_9)_2Y-C_6H_5OH$ 162

Y	$\Delta\nu_{OH}, cm^{-1}$	$-\Delta H, ккал/моль$
O	278	5,98
S	254	4,26
Se	210	3,72

Согласно данным, полученным при исследовании ассоциатов $(C_4H_9)_2Y-C_6H_5OH$ ($Y=O, S, Se$), энергия ВС $O-H \leftarrow Y$ и смещение полосы ν_{OH} в низкочастотную область спектра уменьшается в ряду $O > S > Se$ (табл. 15).

Исследования взаимодействия эфиров и тиоэфиров, триэтилфосфата и триэтилфосфоротрионата с протонодонорными растворителями (фенолом и его производными) также показали, что прочность ВС $O-H \leftarrow Y$,

ТАБЛИЦА 16

Смещение полосы ν_{OH} , константы ассоциации (K_{20}) и энергия образования ассоциатов ($-\Delta H$) эфиров и тиоэфиров с фенолом и его производными

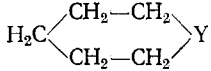
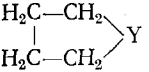
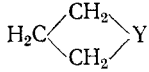
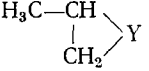
Соединения	Y	Фенол ^{160,163}			p-Хлорфенол ¹⁵⁹		
		$\Delta\nu$, см ⁻¹	K_{20} , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль	$\Delta\nu$, см ⁻¹	K_{20} , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль
(C ₄ H ₉) ₂ Y	O	—	—	5,71	305	13,6	5,4
	S	—	—	4,19	280	3,2	3,7
C ₂ H ₅ YC ₃ H ₇	O	—	—	—	300	16,2	5,3
	S	—	—	—	276	3,4	3,7
(C ₂ H ₅) ₂ Y	O	270	9,6	4,6	300	12,1	5,0
	S	165	4,7	3,4	274	3,0	3,5
	O	290	9,36	4,32	—	—	—
	S	244	1,38	2,99	—	—	—
	O	295	9,83	4,25	316	34,5	5,8
	S	262	2,49	3,39	282	8,3	3,9
	O	299	13,3	4,97	—	—	—
	S	248	1,37	2,91	—	—	—
	O	220	5,95	3,75	—	—	—
	S	222	1,08	2,42	—	—	—

ТАБЛИЦА 17

Смещение полосы ν_{OH} , константа ассоциации (K_{20}) и энергия образования ассоциатов ($-\Delta H$) триэтилфосфата и триэтилфосфотионата с фенолом и пентахлорфенолом¹⁶³

Соединение	Y	Фенол			Пентахлорфенол		
		$\Delta\nu$, см ⁻¹	K_{20} , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль	$\Delta\nu$, см ⁻¹	K_{20} , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль
(C ₂ H ₅ O) ₃ P=Y	O	345	350,5	6,7	484,1	153,1	5,2
	S	172	4,5	3,2	202	2,9	3,3

образуемой серусодержащими соединениями (Y=S), значительно понижена по сравнению с прочностью таковой в случае их кислородсодержащих аналогов (Y=O) (табл. 16 и 17).

В случае ВВС аналогичное соотношение прочности ВС О—Н←S и О—Н←О было показано на примерах ω -этилмеркаптоалканолол и ω -метоксиалканолол¹⁷⁸. Исключением, по данным^{181, 183, 184}, является более высокая прочность ВВС О—Н←S по сравнению с прочностью ВВС О—Н←О в пятичленных циклах. Можно допустить, что в пятичленных циклах ВВС N—Н←S также значительно прочнее ВВС N—Н←О¹⁹⁵. Это объясняется большим размером атома серы, чем кислорода, что приводит к большему перекрыванию орбитали с неподеленной парой с 1s-орбиталью атома водорода в случае серы.

В литературе протоноакцепторную способность молекулы при образовании ВС Х—Н←Y обычно коррелируют с первым потенциалом ионизации этого соединения^{159, 285, 293–295}. При этом, однако, считается, что такая корреляция хорошо выполняется в ряду однотипных соединений, например в ряду кетонов или эфиров^{296–299}.

С этой точки зрения, учитывая более слабую связь валентных электронов атома серы, чем атома кислорода, можно было бы ожидать более высокой электронодонорной способности в случае серосодержащих соединений. В случае типичных донорноакцепторных комплексов с переносом заряда способность к комплексообразованию обыкновенно, за некоторыми исключениями³⁰⁰, выше у серосодержащих соединений^{145, 163, 301–304}. Однако такое соотношение между электронодонорной способностью SR_2 и OR_2 и прочностью образуемой ими ВС с одним и тем же $RX-H$ не соблюдается.

Наблюдаемую на опыте более высокую способность кислородсодержащих соединений к образованию ВС, по сравнению с их серосодержащими аналогами, нужно рассматривать с точки зрения различий электронного строения атомов серы и кислорода.

Шнейдер²⁹⁰ объясняет различие в протоноакцепторной способности серы и кислорода при образовании ВС степенью s -характера орбиталей их необобщенных электронов. Неподеленные пары электронов атома серы и кислорода занимают гибридные sp -орбитали. Согласно литературным данным, прочность ВС зависит от величины s -характера sp -гибридной орбитали неподделенной пары. Так, например, эфиры (sp^3 -гибридизация, 25% s -характера) образуют более прочные ВС, чем кетоны (sp^2 -гибридизация, 33% s -характера)^{159, 305}. Однако прочность ВС образующейся неподделенной парой возрастает с уменьшением s -характера ее орбитали лишь до определенного предела. Например, окись этилена, неподделенные пары которой занимают чистые s - и p -орбитали (гибридизация отсутствует), образует менее прочные ВС, чем эфиры¹⁵⁹.

Таким образом, прочность ВС зависит от величины атомного диполя и степени пространственной локализации неподделенной пары: увеличение s -характера в sp -гибридной орбитали приводит к уменьшению асимметрии облака неподделенной пары относительно ядра и размазыванию его в пространстве, что понижает энергию взаимодействия с атомом водорода. В эфирах (табл. 10) валентный угол $C-O-C$ близок к 109° , а в соответствующих тиоэфирах угол $C-S-C$ всегда на $7-12^\circ$ меньше³⁰⁶, т. е. орбитали неподделенных пар в тиоэфирах обладают значительно большим s -характером, чем в эфирах, вследствие чего тиоэфиры образуют менее прочные ВС^{159, 160}. В триэтилфосфате кислород имеет sp^2 -гибридизацию, а в случае серы в триэтилфосфотионате неподделенные пары практически занимают чистые s - и p -орбитали (это имеет место также в группе $C=O$ по сравнению с группой $C=S$), что также приводит к более слабой ВС $P=S \rightarrow H-O(C=S \rightarrow H-O)$, по сравнению с ВС $P=O \rightarrow H-O(C=O \rightarrow H-O)$.

Гинзбург¹⁵⁹ считает, что низкое значение энергии образования ВС с участием атома серы в роли акцептора протона возможно частично и обусловлено большим s -характером орбиталей неподделенных пар. По его мнению, главная причина заключается в том, что при переходе от атома кислорода к атому серы увеличивается главное квантовое число электронов внешней оболочки, что сопровождается увеличением симметрии орбиталей неподделенных пар и уменьшением их пространственной локализации. Известно, например, что сера образует с одним и тем же атомом менее прочные ковалентные связи, чем кислород. Следовательно, степень перекрывания электронных облаков в связи $C-S$ меньше, чем в связи $C-O$, т. е. ослабление связи происходит за счет меньшей локализации в пространстве орбиталей атома серы. Большая «размазанность» орбиталей атома серы с неподделенными парами, чем соответствующих орбиталей атома кислорода и определяет, в основном, уменьшение способности атома серы к образованию ВС в серосодержащих соединениях, по сравнению с атомом кислорода в их кислородсодержащих аналогах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь, «Мир», 1964.
2. L. Henry, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, 1959.
3. Водородная связь, Сб. ст. «Наука», М., 1964.
4. I. C. Dearden, Rev. Univ. ind. Santander, **4**, 229 (1962).
5. Borovski, Biol. Wojsk. akad. techn. J. Dombrowskiego, **15**, 165 (1966); РЖХим., (1968) 16B265.
6. I. N. Murrell, Chem. Brit., **5**, 107 (1969).
7. I. Marechal, Thes. Doct. sci. Fac. sci. Univ. Grenoble, 1968, Rapp. CEA, 1969, No 3683, стр. 191. РЖХим., **1969**, 16B388.
8. S. Bratoz, Advances Quantum Chem. New York, London, Acad. Press, 1967, 209—237.
9. Н. П. Борисова, Д. Н. Глебовский, А. А. Крашенников. Вестн. Ленингр. ун-та, **1970**, № 10, 134.
10. I. A. A. Ketelaar, Chemical constitution, 1955.
11. K. Auwers, Ztschr. physik. Chem., **12**, 689 (1893).
12. K. Auwers, Там же, **30**, 529 (1889).
13. E. N. Lassetre, Chem. Rev., **20**, 259 (1937).
14. W. S. Fufe, J. Chem. Soc., **2**, 21 (1953).
15. T. G. Heafield, G. Hopkins, L. Hunter, Nature, **149**, 218 (1942).
16. B. D. N. Rao, P. Venkateswarlu, A. S. Murthy, C. N. Rao, Canad. J. Chem., **40**, 963 (1962).
17. С. С. Бацанов, В. И. Пахомов, ЖФХ, **30**, 142 (1956).
18. С. С. Бацанов, В. И. Пахомов, Там же, **31**, 170 (1957).
19. А. Е. Луцкий, Там же, **29**, 983 (1955).
20. А. Е. Луцкий, Там же, **30**, 396 (1956).
21. А. Е. Луцкий, Там же, **26**, 2289 (1956).
22. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, ЖОХ, **31**, 1596, 2702 (1961).
23. A. Giacomo, Ch. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2032 (1956).
24. G. F. Zellhoefer, M. I. Copley, C. S. Marvel, Там же, **60**, 1337 (1938).
25. H. Lumbroso, M. G. Dumas, Bull. soc. chim. France, **1955**, 651.
26. H. Lumbroso, R. Passerini, Там же, **1957**, 311.
27. H. Lumbroso, Ch. Marschall, J. chim. phys., **49**, 385 (1952).
28. S. Kondo, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 527 (1965).
29. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, B. D. N. Rao, P. Venkateswarlu, Trans. Faraday Soc., **58**, 855 (1962).
30. R. H. Saunders, M. J. Murray, F. F. Cleveland, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1230 (1942).
31. G. M. Murphy, I. E. Vance, J. Chem. Phys., **6**, 428 (1938).
32. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Am. Chem. Soc., **62**, 497 (1940).
33. D. Plant, D. S. Tarbell, C. Whitemann, Там же, **77**, 1572 (1955).
34. A. Menefee, D. Alford, C. B. Scott, J. Chem. Phys., **25**, 370 (1956).
35. G. Allen, R. O. Colclough, J. Chem. Soc., **1957**, 3912.
36. L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1958.
37. Е. В. Ракитина, Н. Т. Лосева, ДАН Тадж.ССР, **13**, 28 (1970).
38. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маянц, Усп. химии, **30**, 846 (1961).
39. R. M. McIvar, G. A. Grant, C. E. Hybly, Canad. J. Chem., **34**, 1611 (1956).
40. D. Alford, A. Menefee, C. B. Scott, Chem. a. Ind., **1**, 514 (1959).
41. Н. И. Землянский, Л. К. Клиновская, ЖОХ, **30**, 4056 (1960).
42. Р. А. Булгакова, Р. Р. Шагидуллин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 672.
43. R. A. Nyquist, Spectrochim. acta, **A25**, 47 (1969).
44. K. Issleib, W. Grundler, Ztschr. Chem., **6**, 318 (1966).
45. R. F. Langer, Canad. J. Chem., **49**, 481 (1971).
46. S. Singh, A. S. Murthy, C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc., **62**, 1056 (1966).
47. S. Mukherjee, S. R. Palit, S. K. De, J. Phys. Chem., **74**, 1389 (1970).
48. R. A. Spurr, H. F. Byers, Там же, **62**, 425 (1958).
49. I. G. David, H. E. Hallam, Spectrochim. acta, **21**, 841 (1965).
50. A. R. H. Cole, L. H. Little, A. I. Mitchell, Там же, **21**, 1169 (1965).
51. M. L. Iosien, P. Dizabo, P. Saumagne, Bull. soc. chim. France, **1957**, 423.
52. M. L. Iosien, C. Castinelli, P. Saumagne, Там же, **1957**, 648.
53. S. H. Marcus, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3719 (1966).
54. L. D. Colebrook, D. S. Tarbell, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **47**, 993 (1961).
55. B. R. Kanekar, G. Govil, C. L. Knetropal, H. H. Dhingru, Proc. Natl. Acad. Sci. India, **65A**, 265 (1967).
56. М. О. Буланин, Г. С. Денисов, Р. А. Пушкина. Оптика и спектроскоп., **6**, 754 (1954).

57. S. Forsen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1472 (1959).
58. M. M. Rousselot, M. I. Lecomte, *C. r.*, **C262**, 26 (1966).
59. M. M. Rousselot, Там же, **C263**, 649 (1966).
60. K. Krynicki, I. G. Powles, *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 983 (1964).
61. N. F. Chamberlain, *Anal. Chem.*, **31**, 56 (1959).
62. S. H. Marcus, S. I. Miller, *J. Phys. Chem.*, **68**, 331 (1964).
63. G. Gattton, V. Hahnkamm, *Ztschr. anorg. allgem. chem.*, **354**, 161 (1969).
64. E. Muller, I. B. Hynes, *Canad. J. Chem.*, **46**, 3587 (1968).
65. I. Harada, N. Kitamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 328 (1964).
66. J. Anthony, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.*, **53**, 518 (1970).
67. M. I. Copley, C. S. Marvel, E. Ginsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3161 (1939).
68. R. L. Denyer, A. Gulchrist, J. A. Pegg, J. Smith, T. E. Tomlinson, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3889.
69. R. Benesch, R. Benesch, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4367 (1953).
70. C. S. Marvel, J. Harkema, M. J. Copley, Там же, **63**, 1609 (1941).
71. G. Hopkins, L. Hunter, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 638.
72. A. Burrows, L. Hunter, Там же, **1952**, 4118.
73. M. Gerbier, J. Gerbier, *C. r.*, **C248**, 669 (1959).
74. G. Schwal, K. Lorensen, *Ann. Phys.*, **4**, 36 (1959).
75. R. H. Saunders, M. J. Murray, F. F. Cleveland, *Phys. Rev.*, **61**, 386 (1942).
76. П. И. Грагеров, В. К. Погорелый, *ДАН*, **185**, 1052 (1969).
77. A. Wagner, H. J. Becher, K. G. Kottenhahn, *Chem. Ber.*, **89**, 1708 (1956).
78. А. Е. Луцкий, А. К. Кульчицкая, Е. М. Обухова, С. А. Волченко, Г. И. Шереметьева, *ЖОХ*, **36**, 1577 (1966).
79. И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, А. И. Бродский, *ДАН*, **178**, 880 (1968).
80. R. Marthur, S. M. Wang, N. C. Li, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2140 (1964).
81. R. Marthur, E. D. Becker, R. B. Bradley, N. C. Li, Там же, **67**, 2190 (1963).
82. C. R. Kanekar, C. L. Khetrapal, K. V. Ramiach, C. C. A. Indira, *Proc. Indian. Acad. sci.*, **A66**, 189 (1967).
83. K. V. Ramiach, C. C. A. Indira, P. U. Bai, Там же, **A66**, 279 (1967).
84. H. E. Hallam, *J. Molec. Struct.*, **3**, 43 (1969).
85. M. L. Josien, P. Saumagne, *Bull. soc. chim. France*, **6**, 937 (1956).
86. P. Saumagne, P. Dorwal, *C. r.*, **B263**, 963 (1966).
87. M. M. Rousselot, M. Martin, Там же, **C262**, 1445 (1966).
88. P. G. Puranik, V. Kumar, *Current. Sci. (India)*, **31**, 179 (1962).
89. C. Pigenet, A. Arcoria, M. Lumbroso, *C. r.*, **C266**, 664 (1968).
90. Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, *Изв. АН Латв. ССР, сер. хим.* (в печати).
91. Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, Там же, **1969**, 412.
92. Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, Там же, **1968**, 245.
93. А. П. Килимов, М. А. Свечникова, Б. М. Гладштейн, Б. Л. Захаров, Ю. П. Руднев, Р. Н. Пушкина, М. Л. Генусов, *ЖОХ*, **37**, 768 (1967).
94. N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 693 (1949).
95. M. Cefola, P. S. Simon, P. S. Gentile, A. V. Celiano, *Talanta*, **9**, 537 (1962).
96. R. Mecke, H. Spiesecke, *Chem. Ber.*, **89**, 1110 (1956).
97. И. М. Гинзбург, Л. А. Логинова, *Оптика и спектроск.*, **20**, 241 (1966).
98. R. Srikivason, R. Chandrasekharan, *Acta crystallogr.*, **B24**, 1698 (1968).
99. И. М. Гинзбург, Л. А. Логинова, *ДАН*, **156**, 1382 (1964).
100. F. Duus, S. O. Lawesson, *Ark. Kemi*, **29**, 127 (1968).
101. Z. Reyes, R. M. Silverstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6373 (1958).
102. Z. Reyes, R. M. Silverstein, Там же, **80**, 6367 (1958).
103. K. Hartke, L. Peshkar, *Ark. Pharmaz.*, **301**, 601 (1968).
104. F. Duus, P. Jakobsen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **24**, 5323 (1968).
105. A. Yokoyama, H. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, **12**, 683 (1964).
106. A. Yokoyama, H. Tanaka, Там же, **15**, 290 (1967).
107. A. Yokoyama, S. Kawanishi, M. Chikuma, H. Tanaka, Там же, **15**, 640 (1967).
108. F. Duus, E. B. Pedersen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **25**, 5703 (1969).
109. H. H. Chaston, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Picles, S. Shannon, *Austral. J. Chem.*, **18**, 673 (1965).
110. H. H. Chaston, S. E. Livingstone, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 111.
111. P. K. J. Ho, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, *Austral. J. Chem.*, **18**, 1927 (1965).
112. R. K. J. Ho, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, Там же, **19**, 1179 (1966).
113. G. Close, H. Miller, E. Uhlemann, *Naturforsch.*, **19b**, 952 (1964).
114. A. Yokoyama, K. Ashida, H. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, **12**, 690 (1964).

115. K. Arnold, G. Close, P. H. Thomas, E. Uhlemann, *Tetrahedron*, **25**, 2957 (1969).
116. S. Hauptmann, E. Uhlemann, L. Widmann, *J. prakt. Chem.*, **38**, 101 (1968).
117. E. Uhlemann, Ph. Thomas, Там же, **34**, 180 (1966).
118. G. Close, Ph. Thomas, E. Uhlemann, J. Märki, *Tetrahedron*, **22**, 2695 (1966).
119. E. Uhlemann, U. Eckelmann, Proc. of XIII-th Intern. Conference on Coordination Chemistry, Cracow-Zakopane, September, 14—22 (1970).
120. H. Hoyer, *Koll. Ztschr.*, **122**, 142 (1951).
121. B. D. Saksena, P. H. Trevedi, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2082 (1962).
122. P. Saumagne, P. Dorwal, J. Peron, *C. r.*, **C264**, 27 (1967).
123. Д. Н. Шигорин, Водородная связь, Сб. «Наука», М., 1964.
124. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Изв. АН Латв.ССР, сер. хим., **1968**, 242.
125. Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, Там же, **1971**, 650.
126. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Там же, **1968**, 243.
127. A. A. Albert, G. B. Barlin, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2384.
128. E. Spinner, Там же, **1960**, 1237.
129. D. Kealey, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **38**, 1577 (1966).
130. А. К. Стурис, И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Изв. АН Латв.ССР, сер. хим., **1968**, 750.
131. E. Uhlemann, G. Close, H. Miller, *Naturforsch.*, **19b**, 962 (1964).
132. S. Kumar De, S. R. Palit, *J. Phys. Chem.*, **71**, 444 (1967).
133. A. Balasubramanian, C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1338 (1962).
134. L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2218.
135. A. K. Ballinger, L. M. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 795 (1960).
136. J. Murto, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1043 (1964).
137. R. W. Taft, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4231 (1953).
138. S. Mukherjee, A. K. Ghosh, S. R. Palit, S. K. De, *J. Indian Chem. Soc.*, **47**, 1053 (1970).
139. Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, А. Ф. Иевиньш, Изв. АН Латв.ССР, сер. хим., **1968**, 241.
140. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Там же, **1968**, 246.
141. Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, Там же, **1971**, 259.
142. Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, Там же, **1971**, 268.
143. W. A. Lees, A. Burawoy, *Tetrahedron*, **20**, 1527 (1964).
144. S. G. Dutta, C. Mihir, B. S. Chandra, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1293 (1970).
145. K. R. Bhaskar, S. N. Bhat, A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 126 (1964).
146. K. R. Bhaskar, R. K. Gosavi, C. N. R. Rao, Там же, **62**, 29 (1966).
147. B. Ellis, P. J. F. Griffiths, *Spectrochim. acta*, **22**, 2005 (1966).
148. S. Singh, *Ind. J. Chem.*, **6**, 254 (1968).
149. B. Antoine, J. Lauranson, P. Saumagne, *J. Chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **66**, 645 (1969).
150. T. Gramstad, J. Sandström, *Spectrochim. acta*, **A25**, 31 (1969).
151. E. Shefter, *J. Pharmac. Sci.*, **57**, 1157 (1968).
152. M. Colapietro, A. Domenicano, A. Vaciago, *Chem. Commun.*, **1968**, 572.
153. M. Mathen, J. G. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 6210 (1969).
154. E. Sletten, J. Sletten, L. H. Jensen, *Acta crystallogr.*, **B25**, 1330 (1969).
155. G. M. Brown, Там же, **B25**, 1338 (1969).
156. E. Philippot, O. Lindqvist, Там же, **B26**, 877 (1970).
157. E. Philippot, O. Lindqvist, *C. r.*, **C272**, 877 (1970).
158. M. Manojlović-Muir, *Nature*, **224**, 686 (1969).
159. И. М. Гинзбург, *Оптика и спектроск.*, **17**, 57 (1964).
160. E. Lippert, H. Prigge, *Lieb. Ann. Chem.*, **659**, 81 (1962).
161. R. J. Niedzielski, R. S. Drago, R. L. Middaugh, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1694 (1964).
162. R. West, D. L. Powell, L. S. Whatley, M. K. T. Lee, P. R. Schleyer, Там же, **84**, 3221 (1962).
163. T. Gramstad, W. J. Fuglevik, *Acta chem. Scand.*, **16**, 2368 (1962).
164. H. Tsubomura, R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2085 (1961).
165. P. R. Schleyer, R. West, Там же, **81**, 3164 (1959).
166. R. West, D. L. Powell, M. K. T. Lee, L. S. Wheatley, Там же, **86**, 3228 (1964).
167. И. Дзэньити, М. Хирочи, Когё какаку дзаси, Кодуо какаку дзаси, **72**, 1297 (1969); РЖХим, **1970**, 3Ж55.
168. C. M. Judson, M. Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3110 (1949).
169. F. Borwell, G. Cooper, Там же, **74**, 1058 (1952).

170. W. A. Lees, A. Burawoy, *Tetrahedron*, **20**, 1533 (1964).
171. M. P. Mertes, *J. Org. Chem.*, **26**, 5236 (1961).
172. M. P. Mertes, Там же, **28**, 2320 (1963).
173. H. M. Szmant, J. J. Rigau, Там же, **31**, 2288 (1966).
174. A. Lüttringhaus, S. Kabuss, H. Prinzbach, F. Langenbucher, *Ann. Chem.*, **653**, 195 (1962).
175. C. H. Eugster, K. Allner, *Helv. chim. acta*, **45**, 1750 (1962).
176. R. J. Abraham, W. A. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 335.
177. W. F. Baitinger, P. R. Schleyer, 14th Meeting of Amer. Chem. Soc., N. Y., September, 8 — 13, Abstract 36Q, 1963.
178. N. Mori, J. Takahashi, J. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2720 (1967).
179. A. W. Baker, A. T. Shulgin, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5358 (1958).
180. А. Д. Гарновский, Х. И. Исмаилов, О. А. Осипов, *Азерб. хим. ж.*, **1965**, № 6, 87.
181. E. A. Allan, L. W. Reeves, *J. Phys. Chem.*, **66**, 613 (1962).
182. L. J. Bellamy, R. J. Pace, *Spectrochim. Acta*, **A25**, 319 (1969).
183. Е. В. Коновалов, Л. М. Ягупольский, *Ж. прикл. спектроск.* **14**, 484 (1971).
184. W. Walter, E. Schaumann, *Lieb. Ann. Chem.*, **743**, 154 (1971).
185. K. D. Karlson, D. Weisleder, M. E. Daxenbichler, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6232 (1970).
186. E. P. Dudek, G. Dudek, *J. Org. Chem.*, **32**, 823 (1967).
187. A. R. Katrizky, R. A. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2950.
188. Н. С. Рустамова, О. А. Осипов, *Азерб. хим. ж.*, **1968**, № 2, 25.
189. О. А. Осипов, Х. М. Исмаилов, А. Д. Гарновский, Л. В. Орлова, О. Е. Каширеников, *ЖОХ*, **35**, 265 (1965).
190. Я. А. Гурвич, А. Е. Гинзбург, Г. А. Сандул, В. С. Куц, В. Д. Походенко, Там же, **40**, 2691, (1970).
191. Л. Н. Курковская, А. М. Кулиев, Б. Ягишев, Н. Н. Шапетько, Ф. Н. Мамедов, А. Г. Байрамова, *ДАН*, **197**, 842 (1971).
192. J. D. Schribner, J. A. Miller, *J. Org. Chem.*, **32**, 2348 (1967).
193. О. Наобуми, Н. Осаку, И. Эйди, Бунсеку Караку, **17**, 364 (1967); *РЖХим.*, **1968**, 19Б459.
194. B. D. Andrews, J. D. Raeh, D. E. Reichert, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 1859.
195. P. J. Krueger, *Tetrahedron*, **26**, 4753 (1970).
196. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, *Химия гетероциклических соединений*, **1970**, 1323.
197. В. С. Богданов, М. А. Калик, И. П. Яковлев, Я. И. Гольдфарб, *ЖОХ*, **40**, 2102 (1970).
198. M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 347.
199. H. P. Koch, Там же, **1949**, 401.
200. L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, *Proc. Roy. Soc.*, **A257**, 98 (1960).
201. P. P. Singh, R. Rivest, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2361 (1968).
202. S. K. Madan, M. Sulich, *Inorg. Chem.*, **5**, 1662 (1966).
203. W. Walter, H. P. Kubersky, *Ann. Chem.*, **694**, 56 (1966).
204. R. Mecke, R. Mecke, *J. Chem. Ber.*, **89**, 343 (1956).
205. N. Kulevsky, P. M. Froehlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4839 (1967).
206. J. Hurwic, W. Wacławek, M. Wejroch, *Roczn. Chem.*, **43**, 1063 (1969).
207. H. G. Mautner, S. H. Chu, C. M. Lee, *J. Org. Chem.*, **27**, 3671 (1962).
208. M. H. Krackow, C. M. Lee, H. G. Mautner, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 892 (1965).
209. T. M. Karakat, J. Nelson, S. M. Nelson, A. D. E. Pullin, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 41 (1969).
210. G. H. Hitching, C. P. Rhoads, *Ann. N. J. Acad. Sci.*, **60**, 183 (1954).
211. H. G. Mautner, J. J. Jaffe, *Biochem. Pharmacol.*, **5**, 343 (1961).
212. S. Shifrin, N. O. Kaplan, *Light and Life*, W. D. McElroy and B. Glass, Ed., The Jonst Hopkins Press, Baltimore, 1961, 145.
213. M. B. Hossain, C. H. Carlisle, *Abstracts American Crystallographic Association*, Austin, Texas, **1966**, 49.
214. J. Donohue, *J. Mol. Biol.*, **45**, 231 (1969).
215. W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen bonding in solids*, New York — Amsterdam, Benjamin, 1968.
216. Ю. Ташпуланов, З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, *Ж. структ. химии*, **2**, 33 (1957).
217. B. R. Penfold, *Acta crystallogr.*, **6**, 707 (1953).
218. D. Mootz, W. Look, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **358**, 358 (1968).
219. D. Mootz, J. Goldmann, *Acta crystallogr.*, **B25**, 1256 (1969).
220. F. Hansen, R. G. Hazell, *Acta chem. Scand.*, **23**, 1359 (1969).
221. G. D. Andreotti, P. Dominicano, G. F. Gasparri, M. Nardelli, P. Sgarabotto, *Acta crystallogr.*, **B26**, 1005 (1970).

222. P. Domiano, G. F. Gasparri, M. Nardelli, P. Sgarabotto, Там же, **B25**, 343 (1969).
223. C. H. Carlisle, M. B. Hossain, Там же, **21**, 249 (1966).
224. M. E. Senko, D. H. Templeton, Там же, **11**, 808 (1958).
225. M. R. Truter, J. Chem. Soc., **1960**, 997.
226. G. Valle, G. Cojazzi, V. Buseti, Acta crystallogr., **A16**, 53 (1963).
227. E. W. Malsen, D. E. Jukes, C. J. Clews, Там же, **11**, 115 (1958).
228. R. H. Stanford мл., Там же, **A16**, 1157 (1963).
229. Н. В. Подберезская, В. В. Баканин, С. В. Борисов, Ж. структ. химии, **10**, 847 (1969).
230. F. J. Gabe, M. R. Taylor, P. J. Glusker, J. A. Minkin, A. L. Patterson, Acta crystallogr., **B25**, 1620 (1969).
231. E. Scheffter, H. G. Mautner, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1249 (1967).
232. P. M. Colman, E. H. Medlin, Acta crystallogr., **B26**, 1553 (1970).
233. J. C. Colleter, M. Gadret, Там же, **B26**, 1510 (1970).
234. J. C. Colleter, M. Gadret, Bull. soc. chim. France, **1967**, 3463.
235. R. Restivo, G. J. Palenik, Acta crystallogr., **B26**, 1396 (1970).
236. M. Mathew, G. J. Palenik, Там же, **B27**, 59 (1971).
237. S. Furberg, L. H. Jensen, Там же, **B26**, 1260 (1970).
238. P. P. Binnie, M. J. Redman, W. J. Mallio, Inorg. Chem., **9**, 1449 (1970).
239. J. D. Lee, M. W. R. Bryant, Acta crystallogr., **B26**, 1729 (1970).
240. A. Braibanti, A. Tiripicchio, C. M. Tiripicchio, Там же, **B25**, 2286 (1969).
241. P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1965**, 396.
242. G. Cassalone, A. Mugnoli, Там же, **1971**, 415.
243. S. Bugg, U. Thewalt, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7441 (1970).
244. H. Takahashi, B. Schrader, M. Meier, K. Gottlieb, J. Chem. Phys., **47**, 3842 (1967).
245. M. M. Elcombe, J. C. A. Taylor, Acta crystallogr., **A24**, 410 (1968).
246. H. W. Dias, M. R. Truter, Там же, **17**, 937 (1964).
247. K. S. Dragonette, J. L. Karle, Там же, **19**, 978 (1965).
248. P. J. Wheatley, Там же, **6**, 369 (1953).
249. V. Lorenzelli, C. r., **C255**, 2747 (1962).
250. Л. В. Хажакян, Г. Р. Овсисян, Арм. хим. ж. **22**, 389 (1969).
251. I. B. F. N. Engberts, Rec. trav. chim., **87**, 992 (1968).
252. T. J. Findlay, J. S. Keniry, A. D. Kidman, V. A. Picles, Trans. Faraday Soc., **63**, 846 (1967).
253. J. C. Colleter, M. Gadret, Acta crystallogr., **B24**, 519 (1968).
254. J. D. S. Goulden, Spectrochim. acta, **6**, 129 (1954).
255. E. A. Cutmore, H. E. Hallam, Trans. Faraday Soc., **58**, 40 (1962).
256. Р. С. Денисов, ДАН, **134**, 1139 (1960).
257. J. Gordon, J. Org. Chem., **26**, 738 (1961).
258. В. В. Bhowik, S. Basu, Trans. Faraday Soc., **58**, 48 (1962).
259. В. В. Bhowik, S. Basu, Там же, **59**, 813 (1963).
260. S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3070 (1954).
261. A. K. Chandra, S. Basu, Trans. Faraday Soc., **56**, 632 (1960).
262. G. J. Brealey, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4462 (1955).
263. H. Dunken, H. Fritzsche, Ztschr. Chem., **1**, 249 (1961).
264. Д. Н. Щелкин, Докл. на VII Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии, Будапешт, 1963.
265. И. М. Арефьев, В. И. Малышев, Оптика и спектроск., **13**, 206 (1962).
266. М. М. Креевой, Е. Т. Harper, R. E. Duvall, H. S. Wilguan, L. T. Ditsch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4899 (1960).
267. A. K. Chandra, S. Banerjee, J. Phys. Chem., **66**, 952 (1962).
268. H. Dunken, H. Fritzsche, Ztschr. Chem., **2**, 345 (1962).
269. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Ж. прикл. спектроск., **6**, 492 (1967).
270. M. St. C. Flett, J. Soc. Dyers Colourists, **68**, 59 (1952).
271. N. Fuson, P. Pineau, M. L. Josien, J. chim. phys., **55**, 454 (1958).
272. J. G. David, H. E. Hallam, Trans. Faraday Soc., **60**, 2013 (1964).
273. Ch. Hyggings, G. Pimentel, J. Phys. Chem., **60**, 1615 (1956).
274. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, ДАН, **186**, 610 (1969).
275. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, Усп. химии, **39**, 1856 (1970).
276. А. И. Губанов, ЖЭТФ, **16**, 523 (1946).
277. N. D. Coggeshall, E. L. Saier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5414 (1951).
278. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, М. Н. Колосов, Ф. А. Менделевич, ДАН, **108**, 672 (1956).
279. J. Hermans, S. J. Leach, H. A. Scheraga, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1390 (1963).

280. Ю. А. Банковский, Л. М. Чера, А. Ф. Иевиньш, Ж. аналит. хим., **18**, 668 (1963).
281. A. Albert, J. N. Phillips, J. Chem. Soc., **1956**, 1294.
282. T. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 445 (1954).
283. K. Nukasava, J. Tanaka, S. Nagakura, J. Phys. Soc. Japan, **8**, 792 (1953).
284. Н. Д. Соколов, Водородная связь, Сб. «Наука», М., 1964.
285. P. Puranik, V. Kumar, Proc. Indian Acad., **58**, 29 (1963).
286. C. Cannon, Spectrochim. acta, **10**, 341 (1958).
287. А. Е. Луцкий, ЖОХ, **32**, 4099 (1962).
288. В. М. Чулановский, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1103 (1958).
289. А. Е. Луцкий, Теорет. и эксп. хим., **1965**, 815.
290. J. Schneider, J. Chem. Phys., **23**, 26 (1953).
291. R. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4493 (1954).
292. R. Mulliken, C. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, J. Chem. Phys., **17**, 1248 (1949).
293. А. Е. Луцкий, Ж. структ. химии, **7**, 453 (1966).
294. S. Nagakura, M. Gouterman, J. Chem. Phys., **26**, 881 (1957).
295. И. М. Гинзбург, М. А. Абрамович, Л. А. Палевич, Водородная связь. Сб. «Наука», М., 1964.
296. D. Cook, J. Chem. Phys., **25**, 788 (1956).
297. D. Cook, J. Am. Chem. Soc., **80**, 49 (1958).
298. Г. С. Денисов, ДАН, **134**, 1131 (1960).
299. И. М. Гинзбург, М. А. Абрамович, Оптика и спектроскопия. Сб. Молекулярная спектроскопия, «Наука», Л., 1963.
300. Е. Н. Гурьянова, Усп. химии, **37**, 1981 (1968).
301. С. А. Шукарев, Л. С. Лилич, А. В. Шейнин, ДАН, **85**, 1333 (1952).
302. J. Lindqvist, M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., **14**, 453 (1960).
303. M. Zackrisson, Там же, **15**, 1785 (1961).
304. R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular complexes, N. Y., Wiley-Interscience, 1969.
305. S. Searles, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3704 (1951).
306. Tables of Interatomic distances and configuration in molecules and ions. London, 1958.

Институт неорганической химии Латв. ССР, Рига