Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ХИМИЯ

П. А. АКИШИН и Н. Г. РАМБИДИ

ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ СВЯЗИ C—S В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 I 1955)

В работах ряда авторов ([1–3]) показано, что в спектрах комбинационного рассеяния серусодержащих органических соединений с открытой цепью — меркаптанов и дисульфидов — повторяющиеся интенсивные полосы в области $\Delta\nu$ 600—700 $см^{-1}$ следует отнести к валентному колебанию C — S связи. Это отнесение и экспериментально установленная характеристичность частоты колебания C — S связи подтверждаются расчетом частот простейшей органической молекулы, содержащей атом серы, — метилмеркаптана ([4]).

В спектрах серусодержащих гетероциклов в области $\Delta\nu$ 600—740$см^{-1}$ также наблюдаются интенсивные полосы, с отнесением которых, однако, до сих пор нет ясности — отвечают ли они валентным колебаниям C — S связи или полносимметричным колебаниям циклов; теоретические расчеты колебаний молекул серусодержащих циклов отсутствуют. Между тем, решение этого вопроса представляет существенный интерес для структурного анализа, в частности для выяснения возможности установления строения сернистых соединений, входящих в состав природных нефтей, по спектрам комбинационного рассеяния.

В настоящей работе с использованием методов фотографической фотометрии и единой объективной шкалы измерены интенсивности полос 600—740 $см^{-1}$ в спектрах насыщенных серусодержащих гетероциклов различного строения: 4-, 5- и 6-членных циклов. Полученные данные использованы для отнесения указанных полос в спектрах комбинационного рассеяния серусодержащих гетероциклов к валентным колебаниям C — S связи. Спектры возбуждались линией Hg 22938 $см^{-1}$, имеющей в применяемых нами лампах полуширину ~ 1 $см^{-1}$, и снимались на стеклянном трехпризменном спектрографе с линейной дисперсией 0,017 мм/$см^{-1}$ в области 22938—20336 $см^{-1}$. Ширина щели спектрографа на спектре составляла: при измерениях дифференциальной интенсивности 6 $см^{-1}$, при измерениях интегральной интенсивности около 30 $см^{-1}$. Для выражения интенсивностей линий комбинационного рассеяния в единицах единой объективной шкалы использована методика внутреннего эталона и циклогексановая шкала (интенсивность линии 801 $см^{-1}$ циклогексана принята равной 250 единицам на моль)*. Приводимые экспериментальные данные являются средними из нескольких измерений на разных пластинках; погрешность в измерении интенсивностей не превышает $\pm 10\%$.

В табл. 1 приведены значения дифференциальных (J^0_ω) и интегральных (I^0_ω) интенсивностей полос 600—740 $см^{-1}$ в спектрах 11 изученных серусодержащих гетероциклов. В литературе ([7,8]) было высказано

* Подробно аппаратура, методики измерения и расчета описаны ранее ([5,6]) в работах лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ.

предположение о том, что в спектрах комбинационного рассеяния 5- и 6-членных серусодержащих гетероциклов частоты в области 600—700 $см^{-1}$ могут принадлежать полносимметричным колебаниям этих циклов. Однако подобное отнесение вызывает возражения и в свете полученных экспериментальных данных представляется нам ошибочным. В связи с этим необходимо отметить следующие обстоятельства.

В спектрах полиметиленовых циклических углеводородов, кислород- и азотсодержащих гетероциклов при переходе от 4-членных циклов к 5-членным и 6-членным происходит закономерное снижение частот полносимметричного колебания циклов ([9]). Однако в случае серусодержащих гетероциклов (см. табл. 1) такого закономерного снижения частот при переходе, например, от триметиленсульфида к тиофану и тетрагидротиопирану не наблюдается; „характеристические" линии этих гетероциклов находятся в одной области частот.

При введении в полиметиленовый цикл атома с резко отличающейся массой, каким является атом серы, существенно меняется симметрия цикла и его колебания. Так как упругие постоянные связей C — S значительно меньше, чем связей C — C, а масса колеблющегося атома серы значительно больше, чем группы CH_2 в полиметиленовом цикле, то взаимодействие связей C — S с другими координатами должно значительно уменьшиться, в результате чего возникают условия для проявления характеристичности колебания C — S связей. Как это следует из теории ([8,10]) и ряда экспериментальных исследований ([11–17]), полосы, отвечающие характеристическим колебаниям, в спектрах комбинационного рассеяния должны обладать приблизительно постоянными значениями частот, интенсивности и степени деполяризации. В случае характеристичности колебания C — S связи следует ожидать повторяемости частот и приблизительного постоянства интенсивности для C — S связи в спектрах серусодержащих соединений различного строения.

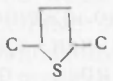
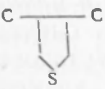
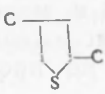
Рассмотрение экспериментальных данных, полученных в настоящей работе (см. табл. 1), приводит к следующим заключениям:

1. В спектрах комбинационного рассеяния различных по числу звеньев серусодержащих циклов имеются довольно устойчиво сохраняющиеся линии (полосы), расположенные в области 600—740 $см^{-1}$, характерной для частот C — S связи в спектрах сернистых соединений с открытой цепью. Повидимому, частоты C — S связей сохраняют характеристичность как в соединениях с открытой цепью, так и в циклических системах. Появление нескольких линий в области частот C — S связей обязано симметричному и антисимметричному валентному колебанию C — S связи, а также возможному их расщеплению (например, за счет ферми-резонанса или цис-транс-изомерии).

2. В спектрах насыщенных серусодержащих соединений сумма интенсивностей линий в области 600—740 $см^{-1}$, относимых нами к C — S связям, сохраняет в пределах ошибок измерений постоянное значение (на 2 связи $I^0_\omega = 225$ ед., $I^0_\omega = 300$ ед.). Обнаруженное постоянство суммарной интенсивности полос 600—740 $см^{-1}$ подтверждает сделанное отнесение и характеристичность валентного колебания C — S связи. В частности, если бы полосы 600—740 $см^{-1}$ отвечали полносимметричным колебаниям серусодержащих циклов, то наблюдалось бы резкое снижение суммарной интенсивности этих полос в спектрах метил- и диметилтиофанов по сравнению с тиофаном, аналогично тому как это наблюдается для циклопентана и его однозамещенных гомологов ([17]). Ранее нами ([15,16]) было отмечено, что при расщеплении полос C = C и C ≡ C связей на 2 или 3 компоненты происходит перераспределение интенсивности между компонентами

Таблица 1

Интенсивность полос валентного колебания связи C—S в спектрах серусодержащих гетероциклов*

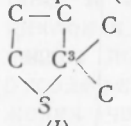
Соединение	Схема строения	Δν	J^0_ω	ΣJ^0_ω	I^0_ω	ΣI^0_ω
Триметиленсульфид		671 702	179 60	239	212 83	295
α-метилтриметилен-сульфид		630 644 700 715	90 20 85 20	215	161 137	298
Тиофан		685	225	225	282	282
α-метилтиофан		635 661 688	68 48 99	215	104 67 128	299
β-метилтиофан		683 717 736	118 46 58	222	— — —	— — —
α, α-диметилтиофан		591 689	158 64	222	214 90	304
α, α′-диметилтиофан		637 656 669	119 30 68	217	165 42 95	302
β, β′-диметилтиофан		619 697 730	11 132 96	239	— — —	— — —
2,4-диметилтиофан		614 635 658 726 742	15 65 60 21 41	202	20 98 70 28 55	271
Тетрагидротиопиран		658 689	173 50	223	209 77	286
1,4-тиоксан		664 693	179 58	237	175 109	284
В среднем на 2 связи S—C				224 ±9		291 ±9

* J^0_ω — дифференциальная интенсивность на моль и см$^{-1}$ по спектру;
I^0_ω — интегральная интенсивность на моль.

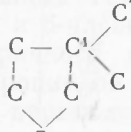
расщепления с сохранением постоянства суммы их интенсивностей и значения, характерного для нерасщепленной полосы. Как видно из настоящей работы, это явление имеет место и в случае C—S связей.

В литературе нет данных по интенсивности полос валентного колебания C—S связи в спектрах соединений с открытой цепью, полученных в единой объективной шкале. Поэтому не представляется возможным сопоставить интенсивность полос циклических и внециклических C—S связей. Очевидно, что необходимы экспериментальные данные по интенсивности полос C—S связей, полученные в единой

объективной шкале, для представителей всех классов серусодержащих соединений. Есть основания ожидать сохранения постоянства интенсивности полос C — S связи (в расчете на одну связь и на моль) в спектрах насыщенных серусодержащих соединений различного строения при отсутствии в молекуле связей C — Cl, C — Br и четвертичного углеродного атома, когда колебания могут потерять характеристичность, вступая в механический резонанс. С этой точки зрения интересно рассмотреть гем-диметилтиофаны: α, α-диметилтиофан (I) и β, β-диметилтиофан (II):



(I)



(II)

У α, α-диметилтиофана (I) суммарное значение интенсивностей полос 591 и 690 $см^{-1}$ хорошо сходится со средним значением интенсивности двух связей C — S. В спектре β, β-диметилтиофана (не приведено в табл. 1) имеются две полосы: 689 (120) и 743 (149), сумма интенсивностей которых завышена по сравнению со средним значением для двух C — S связей. Если в соединении (I) геминальная группа находится у третичного углеродного атома, то в соединении (II) геминальная группа присоединена к четвертичному углеродному атому, полносимметричные колебания относительно которого характеристичны ([17]) и совпадают с областью частот C — S связей. Повидимому, взаимодействие между этими колебаниями (механический резонанс) находит отражение в изменении интенсивности полос в спектре соединения (II).

При наличии в молекуле серусодержащего соединения кратных связей или фенильных групп следует ожидать значительного взаимодействия между ними и C — S связями, проявление которого в спектрах будет зависеть от их взаимного расположения и строения молекулы в целом. Конкретные возможные случаи требуют специального изучения. Один пример — Δ^2-дигидротиопиран — описан нами ранее ([18]).

В заключение следует отметить, что в случае насыщенных серусодержащих гетероциклов при помощи спектров комбинационного рассеяния не представляется возможным установить наличие и идентифицировать такой важный структурный элемент этих соединений, каким является кольцо. Колебания кольца в молекулах серусодержащих гетероциклов, видимо, настолько искажены и их роль в такой степени снижена, что практически они не проявляются в спектрах комбинационного рассеяния.

Авторы приносят глубокую благодарность Ю. К. Юрьеву, Г. Я. Кондратьевой и К. Ю. Новицкому за предоставление сернистых соединений и В. М. Татевскому за внимание к этой работе и ценные указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. И. Гурьянова, ЖФХ, **17**, 65 (1943). [2] Е. И. Гурьянова, Я. К. Сыркин, ЖФХ, **17**, 105 (1943). [3] N. Sheppard, Trans. Farad. Soc., **46**, 6 (1950). [4] С. И. Рыскина, ЖФХ, **22**, 21 (1948). [5] М. Д. Тиличеев, П. А. Акишин, Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, Зав. лаб., **14**, 1080 (1948). [6] Е. Г. Трещова. В. М. Татевский, Вестн. МГУ, № 11, 149 (1948). [7] Ю. К. Юрьев, В. М. Татевский, И. П. Грагеров, ЖФХ, **22**, 783 (1948). [8] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, **2**, 1949, стр. 398. [9] К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, 1952. [10] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика, 1951. [11] М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 341 (1947). [12] П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 456 (1947). [13] Е. Г. Трещова, П. А. Акишин, В. М. Татевский, Журн. аналит. хим., **3**, № 2, 75 (1948). [14] П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 576 (1948). [15] П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, **76**, № 4, 527 (1951). [16] П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, **89**, № 2, 287 (1953). [17] М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, № 5, 608 (1953). [18] П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, К. Ю. Новицкий, Ю. К. Юрьев, Вестн. МГУ, № 3, 77 (1954).