

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+542.123.23

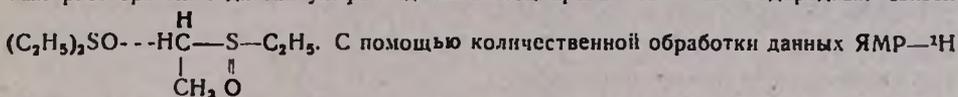
ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИИ ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДА
МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ш. А. МАРКАРЯН, В. С. ДАВТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 I 1984

На основании данных ЯМР- ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии показано, что в апротонных растворителях диэтилсульфоксид самоассоциирован за счет водородных связей



ассчитаны термодинамические характеристики ΔH , ΔS и K процесса димеризации диэтилсульфоксида в CCl_4 . Концепция существования межмолекулярных водородных связей распространена и на сульфоксиды, содержащие подвижный атом водорода.

Рис. 3, библиографических ссылок 14.

Одним из замечательных свойств диалкилсульфоксидов является их способность к самоассоциации в жидком состоянии и растворах [1—11]. При этом образование ассоциатов, доказанное различными физико-химическими методами, специфично не только для широко распространенного растворителя—ДМСО [1—8], но и для других алкилсульфоксидов [9—11]. Однако вопрос о характере взаимодействия (водородная связь или диполь-дипольное взаимодействие) между молекулами сульфоксидов остается до сих пор спорным. Хотя часть исследователей отдает предпочтение диполь-дипольному взаимодействию между SO группами сульфоксидов [2—5], однако во многих случаях такое объяснение неприменимо. В частности, данные ИКС, полученные для ряда диалкилсульфоксидов [10, 11], а также данные ЯМР- ^1H , полученные нами для диэтилсульфоксида (ДЭСО) [12], не могут быть объяснены с этой точки зрения.

В данной работе методами ЯМР- ^1H , ^{13}C и ИКС изучена самоассоциация ДЭСО в ряде апротонных растворителей.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР- ^1H большинства растворов ДЭСО сняты на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B», 60 МГц. ЯМР- ^1H спектры для растворов с малым содержанием ДЭСО (до 0,001 моль/л), а также спектры ЯМР- ^{13}C получены на спектрометре «Varian XL-200», рабочая частота 200 и 50 МГц, соответственно, в импульсном режиме, с преобразованием Фурье. Графические зависимости протонных химических сдвигов этильной группы $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ от мольной доли ДЭСО приведены в Гц (60 МГц). Величина $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ измерена относительно центра мульт-

триплета CH_2 группы и центральной линии триплета CH_3 группы. Ошибка измерений меньше 0,5 Гц. Использованные реактивы, в том числе дейтерорастворители тщательно очищены и высушены. ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре UR-20. Расчет термодинамических величин процесса димеризации (K_d , ΔH и ΔS) произведен на ЭВМ «Электроника ДЗ-28».

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены зависимости изменения химических сдвигов CH_2 и CH_3 групп ($\Delta\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$) ДЭСО от его мольной доли ($m_{\text{ДЭСО}}$) в апротонных растворителях: бензоле, тетрахлоруглероде, ацетоне и ДМСО. Как видно из рисунка, в общем случае разбавление апротонным растворителем приводит к сдвигу сигналов этильной группы ДЭСО в сторону сильного поля. Очевидно, это обусловлено увеличением электронного экранирования этильной группы (CH_2 в большей степени) в результате разрыва межмолекулярных ассоциатов. Ассоциаты, образованные диполь-дипольным взаимодействием, могут быть представлены в виде циклов и в виде открытой цепи аналогично ДМСО [2-5].

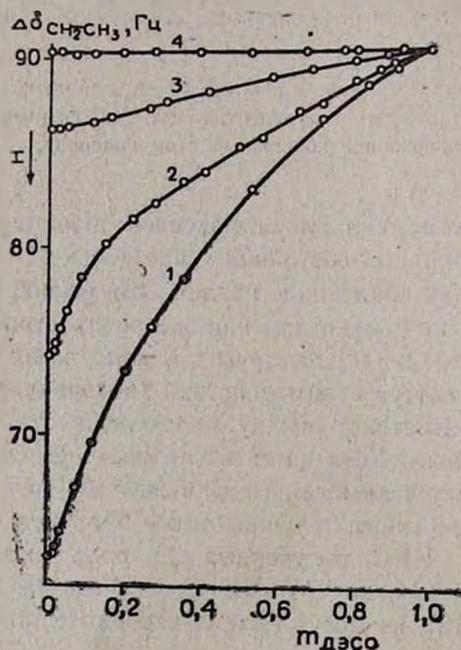


Рис. 1. Зависимость разницы химических сдвигов CH_2 и CH_3 групп ДЭСО ($\Delta\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$) 60 МГц от его мольной доли $m_{\text{ДЭСО}}$ в системах: 1 — ДЭСО— C_6H_6 , 2 — ДЭСО— CCl_4 , 3 — ДЭСО—ацетон, 4 — ДЭСО—ДМСО при температуре 34°.

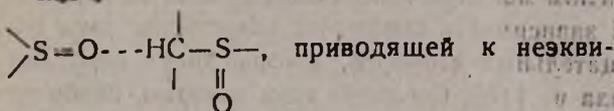
результаты свидетельствуют о том, что самоассоциация ДЭСО проис-

ходит за счет водородных связей $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdots \text{HC} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{array} \text{S} \cdots \text{C}_2\text{H}_5$. Как

видно из сравнения кривых на рис. 1, к наибольшему сдвигу приводят бензол (27 Гц) и тетрахлоруглерод (14 Гц), т. к. они в сильной

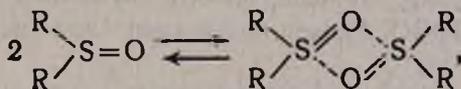
тепени участвуют в разрыве межмолекулярных связей. Большой сдвиг в бензоле по сравнению с CCl_4 обусловлен анизотропией бензола. В системе ДЭСО—ДМСО величина $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$, как и следовало ожидать, остается практически постоянной.

Участие кислорода SO группы в образовании водородной связи подтверждается смещением сигналов ЯМР- ^{13}C CH_2 и CH_3 групп в сторону сильного поля ($\sim 0,2$ м. д.), как это имеет место при протонировании кислорода SO группы [13]. Следует еще раз подчеркнуть, что незначительное изменение величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ обусловлено водородной связью



приводящей к неэквивалентности метиленовых протонов, а не изменением возмущения на SO группе, которое не может объяснить зависимость мультиплетной структуры CH_2 группы в спектрах ЯМР- ^1H от концентрации ДЭСО в растворе.

Результаты ЯМР исследования хорошо согласуются с данными ИКС, полученными нами для ДЭСО. Известно, что некоторые алкилсульфоксиды (метилизопропил, диэтил, диизопропил, этилизопропил и т. д.) в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ имеют две полосы поглощения, характерные для колебания S=O группы, в то время как ДМСО, дитретбутилсульфоксид, фенилтретбутилсульфоксид имеют одну полосу. Две полосы поглощения не могут быть результатом ассоциации мономер-димерного равновесия, происходящего за счет диполь-дипольного взаимодействия



т. е. в этом случае необъяснимо, почему некоторые сульфоксиды дают две, а другие — одну полосу поглощения [10].

Нами изучена концентрационная зависимость ИК поглощения ДЭСО в CCl_4 в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, в которой ДЭСО имеет две полосы поглощения: 1066 и 1025 см^{-1} . При разбавлении ДЭСО тетрахлоруглеродом происходит уменьшение интенсивности полосы 1025 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 1066 см^{-1} (рис. 2). Наблюдаемое изменение интенсивностей можно объяснить существованием равно-

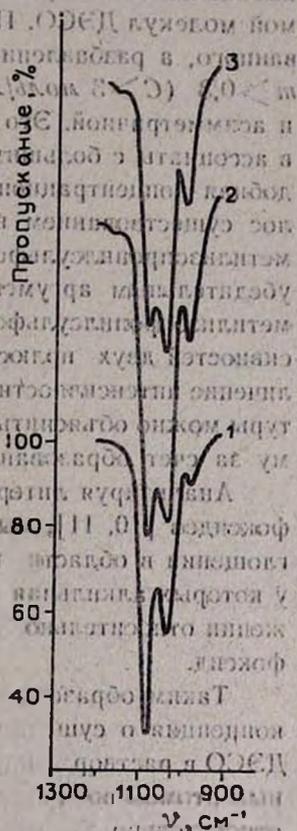
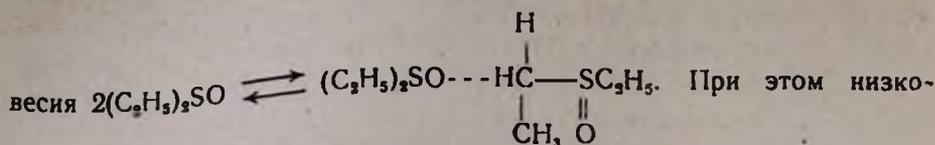


Рис. 2. Относительное изменение интенсивностей ИК полос поглощения S=O колебания для ассоциированной (1025 см^{-1}) и мономерной (1066 см^{-1}) форм молекулы ДЭСО в CCl_4 . 1— $0,1$ моль/л; 2— 1 моль/л; 3—чистый ДЭСО.



частотная полоса (1025 см^{-1}) обусловлена димерной ассоциативной, а высокочастотная (1066 см^{-1}) — неассоциированной, мономерной формой молекул ДЭСО. Прибавление ДЭСО увеличивает долю ассоциированного, а разбавление — долю мономерного состояния ДЭСО. При $m > 0,3$ ($C > 3 \text{ моль/л}$) низкочастотная полоса становится широкой и асимметричной. Это может быть обусловлено превращением димеров в ассоциаты с большим числом молекул (см. также данные ЯМР). Подобная концентрационная зависимость исключает объяснение двух полос существованием вращательных изомеров, которое было дано для метилизопропилсульфоксида в [10]. Согласно этим авторам, наиболее убедительным аргументом в пользу наличия вращательных изомеров метилизопропилсульфоксида служит температурная зависимость интенсивностей двух полюс при 1065 и 1054 см^{-1} . Однако наблюдаемое увеличение интенсивности низкочастотной полосы при уменьшении температуры можно объяснить также переходом мономера в ассоциативную форму за счет образования водородных связей.

Анализируя литературные данные по ИК поглощениям ряда сульфоксидов [10, 11], мы пришли к выводу, что появление двух полос поглощения в области колебаний SO характерно для тех сульфоксидов, у которых алкильная группа имеет подвижный атом водорода в α -положении относительно SO группы, например, ДЭСО, метилизопропилсульфоксид.

Таким образом, выдвинутая нами на основе данных ЯМР и ИК концепция о существовании водородных связей между молекулами ДЭСО в растворах применима и для других алкилсульфоксидов с подвижным атомом водорода в алкильном заместителе (водород в α -положении относительно SO группы). Неполная разрешенность двух полос в области колебания SO не дает возможности для количественной обработки ИК данных. Однако данные ЯМР- ^1H позволяют вычислить константу равновесия при разных температурах и определить энтальпию и энтропию процесса димеризации ДЭСО. Расчет произведен для системы ДЭСО— CCl_4 .

При быстром обмене для процесса димеризации $2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$ наблюдаемый химический сдвиг $\Delta\delta_{\text{H}}$ определяется следующим образом [14]:

$$\Delta\delta_{\text{H}} = \Delta\delta_{\text{M}} + (\Delta\delta_{\text{A}} - \Delta\delta_{\text{M}}) 2x/m, \quad (1)$$

где x — мольная доля димера при равновесии, m — мольная доля всего ДЭСО, $\Delta\delta_{\text{M}}$ и $\Delta\delta_{\text{A}}$ — соответственно химические сдвиги мономера и димера. Величины $\Delta\delta$ в уравнении определяются как разницы химических сдвигов CH_2 и CH_3 групп ДЭСО $\Delta\delta = \delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3}$.

Константа равновесия процесса димеризации в мольных долях выражается следующим образом:

$$K_x = x(1-x)/(m-2x)^2 \quad (2)$$

Подставлением уравнения (1) в (2) с помощью ЭВМ рассчитаны величины K_x при разных температурах $K_x = 3,4$ ($t = +34^\circ\text{C}$), $2,63$ ($t = +44^\circ\text{C}$), $2,52$ ($t = +54^\circ\text{C}$). Применение известного уравнения

$$K_x = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

в сочетании с уравнениями (1) и (2) для энтальпии и энтропии димеризации дает следующие значения: $\Delta H = -3,2$ ккал/моль и $\Delta S = -8,0$ э. е.

На рис. 3 приведены кривые зависимости $\Delta\delta$ от мольной доли ДЭСО при трех температурах. Как видно из рисунка, хорошее согласие экспериментальных результатов с теоретическими получается, когда мольная доля ДЭСО не превышает значения 0,3 (концентрация ДЭСО до 3 моль/л). Расхождение экспериментальных и теоретических кривых при больших концентрациях ДЭСО можно объяснить превращением димеров в ассоциаты с большим числом молекул ДЭСО.

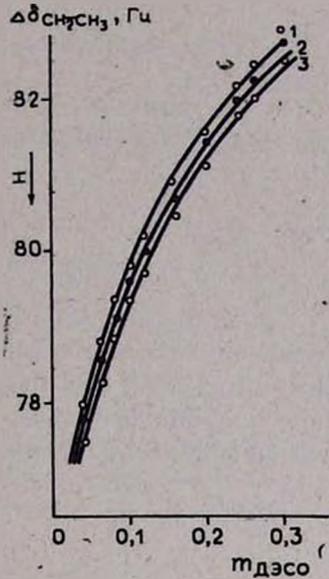
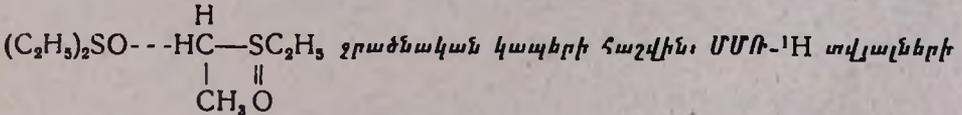


Рис. 3. Зависимость $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ от $m_{\text{ДЭСО}}$ в системе ДЭСО— CCl_4 при разных температурах ($^\circ\text{C}$): 1 — 34, 2 — 44, 3 — 54. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — теоретически рассчитанные кривые.

ԴԻԷԹԻԼՍՈՒՎՖՕՐՍԻԴԻ ԻՆՔՆԱՍՈՑԻԱՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵՋՈՆԱՆՍԻ ԵՎ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Ե. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

$\text{ՄՄՌ-}^1\text{H}$, ^{13}C և իկ սպեկտրոսկոպիայի տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ դիէթիլսուլֆօքսիդն ապրոտոնային լուծիչներում ինքնասոցված է

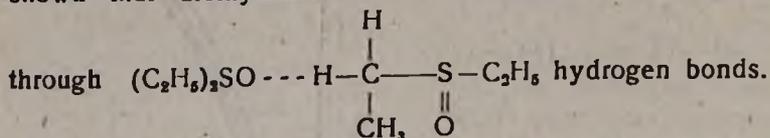


քանակական մշակումից հաշվված են CCl_4 -ում դիէթիլսուլֆօքսիդի դիմերացման պրոցեսի թերմոդինամիկական բնութագրերը (ΔH , ΔS և K): Միշմուլեկուլային ջրածնական կապերի գոյության կոնցեպցիան տարածված է նաև այն սուլֆօքսիդների վրա, որոնք պարունակում են ջրածնի շարժունակ ատոմ:

INVESTIGATION OF THE SELF-ASSOCIATION OF DIETHYLSULFOXIDE BY NMR AND IR SPECTROSCOPY

Sh. A. MARKARIAN, V. S. DAVTIAN and N. M. BEYLERIAN

On the basis of NMR— ^1H , ^{13}C and IR spectral data it has been shown that diethylsulfoxide is self-associated in protonated solvents



Values of ΔH , ΔS and K of the dimerization process of diethylsulfoxide in carbon tetrachloride have been estimated from a quantitative evaluation of NMR— ^1H data. The conception of the existence of intramolecular hydrogen bonds has been extended also to those sulfoxides which contain mobile hydrogen atoms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Schlöfer, W. Schaffernicht, *Angew. Chem.*, **B72**, 618 (1960).
2. A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
3. D. Martin, H. G. Hauthal, *Dimethylsulfoxid*, Akademie Verlag-Berlin, 1971, p. 51.
4. P. Klæboe, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 27 (1964).
5. R. H. Figueroa, E. Roig, H. H. Szmant, *Spectr. Acta*, **22**, 587 (1966).
6. A. Bertoluzza, S. Bonoza, M. A. Battaglia, P. Monti, *J. Raman. Spectr.*, **8**, 231 (1979).
7. R. T. M. Bicknell, D. B. Davies, K. G. Lawrence, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **78**, 1595 (1982).
8. В. И. Балявичус, Л. Л. Кимтис, М. З. Балявичус, Г. А. Мисюнас, *Литов. физ. сб.*, **19**, 431 (1979).
9. K. Mislow, M. M. Green, P. Laur, D. R. Chisholm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 665 (1965).
10. M. Oki, I. Oka, K. Sakaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2944 (1969).
11. T. Cairns, G. Eglington, D. T. Gibson, *Spectr. Acta*, **20**, 31 (1964).
12. Ш. А. Маркарян, В. С. Давтян, Н. М. Бейлерян, *ЖСХ*, **25**, № 3 (1984).
13. G. Gatti, A. Levi, V. Luchini, G. Modena, G. Scorrano, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1973**, 251.
14. M. Rabinovitz, A. Plnes, *J. Chem. Soc., (B)*, 1110 (1968); H. I. Bittlich, D. Kirsch, *Z. Phys. Chem. (DDR)*, **256**, 808 (1975); **257**, 403 (1976).