

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.21+543.422.25

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В СИСТЕМЕ ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИД—ВОДА
МЕТОДОМ ЯМР

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

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XI 1983

Изучена концентрационная зависимость изменения химических сдвигов ЯМР— ^1H и ^{13}C в системе диэтилсульфоксид (ДЭСО)—вода. В зависимости от мольной доли ДЭСО имеет место как гидрофобная, так и гидрофильная гидратации. В спектрах ЯМР— ^1H выявлено изменение мультиплетной структуры CH_2 группы ДЭСО в зависимости от его концентрации.

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

Изучение системы ДЭСО—вода является продолжением ранее выполненной нами работы по гидратации неэлектролитов типа EtX (системы триэтиламин—вода, диэтиловый эфир—вода) [1].

Гидрофобная гидратация неэлектролитов в спектрах ПМР проявляется сдвигом сигналов углеводородных групп в сторону слабого поля [1, 2]. Этот сдвиг не более 0,2 м. д. и его точная оценка с использованием стандартных веществ связана с определенными трудностями. В случае неэлектролитов типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ можно без использования стандарта более точно оценить эффекты гидрофобной гидратации. Изменение величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = \delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3}$ (сдвиг этильной группы) в растворе по сравнению с чистым неэлектролитом является прямым доказательством гидратации этильной группы. Таким образом, в системах EtX —вода можно одновременно следить за изменениями химических сдвигов воды (информация о гидрофильной гидратации) и алкильной группы (прямая информация о гидрофобной гидратации). Поэтому изучение с помощью ЯМР системы ДЭСО—вода даст более подробное представление о характере межмолекулярных взаимодействий и гидратации диалкилсульфоксидов по сравнению с системой ДМСО—вода [3].

При увеличении концентрации ДЭСО наблюдаемый наибольший сдвиг сигнала $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_2}$ в сторону сильного поля составляет 80 Гц. Одновременно с этим происходит уменьшение величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ на 6 Гц. На рис. 1 приведены зависимости $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_2}$ и $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ от мольной доли ДЭСО при разных температурах.

В общем случае повышение температуры приводит к разрыву межмолекулярных водородных связей. В результате при данной концентрации ДЭСО химические сдвиги $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_2}$ и $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ уменьшаются (сдвиг в сторону сильных полей, кр. II и III на рис. 1). Подробно рассмотрим кр. I, полученные при низкой температуре ($t = +34^\circ$),

т. к. в этом случае наиболее заметно проявляется влияние гидрофобной гидратации на $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_3}$ и $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$, и более четко различаются участки концентрационного влияния. Добавление ДЭСО (молярная доля до 0,01) приводит к сдвигу сигнала воды в сторону слабого поля (участок 1 на рис. 1а). Одновременно сохраняется постоянство сдвига этильной группы $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 95,2 \text{ Гц}$.

Исходя из общей картины строения водных растворов неэлектролитов [4], сдвиг сигнала воды в сторону слабого поля можно объяснить структурообразованием воды за счет внедрения двух этильных групп в межглобульное пространство. Действительно, в этом же концентрационном интервале $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ имеет наибольшее значение. Это означает, что имеет место гидрофобная гидратация ($\text{CH}_2 \cdots \text{OH}_2$), приводящая к дезэкранированию протонов этильной группы и к их сдвигу в сторону слабого поля по сравнению с чистым ДЭСО. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными при изучении влияния сульфоксидов на температуру максимальной плотности (θ) воды [5]. Появление максимума на кривой зависимости $\Delta\theta$ от молярной доли ДЭСО при $m_{\text{ДЭСО}} = 0,007$ авторы также объясняют структурообразованием воды за счет гидрофобного взаимодействия ДЭСО с водой. При высоких температурах ассоциаты воды разрушаются. Вместе с этим должно уменьшаться структурообразование воды за счет уменьшения гидрофобной гидратации. Действительно, кривые II ($t = +60^\circ$) и III ($t = +80^\circ$) на участке 1 (рис. 1а) уже не имеют максимума, т. е. смещения сигнала воды в сторону слабого поля при низких концентрациях ДЭСО не происходит.

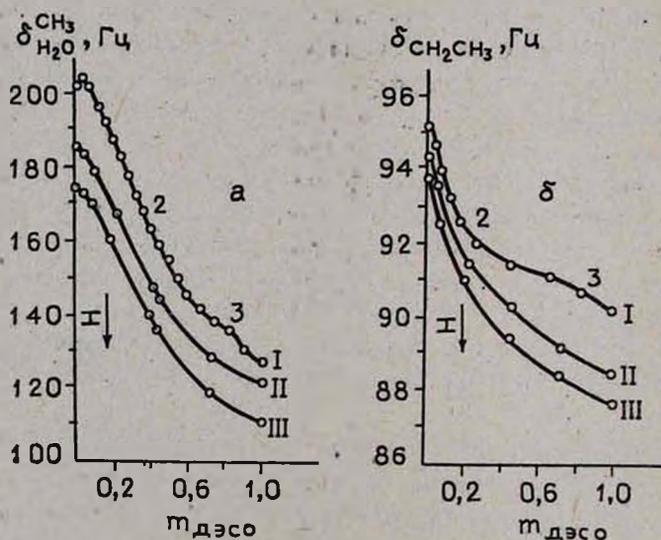


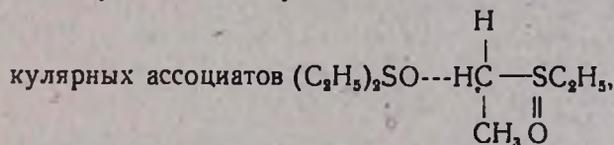
Рис. 1. Зависимость химических сдвигов протонов воды $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_3}$ (а) и диэтилсульфида, $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ (б) от молярной доли диэтилсульфида ($m_{\text{ДЭСО}}$) в системе ДЭСО—вода: I — 34, II — 60, III — 80°С.

При увеличении молярной доли ДЭСО до 0,5 происходит сдвиг сигнала воды в сторону сильного поля приблизительно на 60 Гц (рис. 1а, участок 2). В этом случае происходит разрыв межмолекулярных водо-

родных связей вода—вода и образование связей $\text{>S=O} \cdots \text{NON}$ [6]. Этот процесс гидрофильного взаимодействия молекул ДЭСО с водой $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} + \text{NON} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdots \text{NON}$ сопровождается уменьшением гидрофобного взаимодействия (рис. 16, участок 2). Этильные группы ДЭСО начинают освобождаться от гидратной оболочки, и С—Н связи становятся менее поляризованными. В результате увеличивается электронное экранирование протонов этильной группы и наблюдается сдвиг сигналов в сторону сильного поля (по сравнению с участком 1). Начиная с мольной доли 0,5 ($C_{\text{ДЭСО}} = 8 \text{ м/л}$) происходит распад глобул и значительный сдвиг сигнала воды в сторону сильного поля (рис. 1а, участок 3). Процесс перехода от гидрофобной гидратации к гидрофильной (микрорасплаивание водных растворов неэлектролитов [4]) сопровождается не только распадом глобул воды, но и самоассоциацией ДЭСО [7].

При больших количествах воды гидрофильная гидратация может приводить к протонированию ДЭСО. Действительно, из данных ЯМР— ^{13}C , полученных для системы ДЭСО—вода, следует, что добавление воды ($C_{\text{ДЭСО}}$ от 2 до 0,2 моль/л) приводит к уменьшению величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ на 0,5 м. д. Это обусловлено сдвигом углеродов CH_2 и CH_3 групп в сторону сильного поля из-за протонирования кислорода ДЭСО [8].

Другой отличительной чертой системы ДЭСО—вода является проявление сигнала CH_2 группы в спектрах ЯМР— ^1H в виде сложного мультиплета, число линий которого зависит от концентрации ДЭСО (рис. 2). Нами [7] уже сообщалось об особенностях спектров ЯМР— ^1H ДЭСО в апротонных растворителях и анализе спектров. Неэквивалентность геминальных метиленовых протонов, обусловленная существованием межмолекулярных ассоциатов



устраняется в очень разбавленных растворах. Эти два протона становятся эквивалентными (A_2) и сигнал CH_2 группы превращается в кватрет, характерный для спиновой системы A_2X_2 (рис. 2—1).

В заключение следует отметить, что при больших содержаниях ДЭСО в воде, $C_{\text{ДЭСО}} \approx 4 \text{ моль/л}$, триплетный сигнал CH_2 группы ДЭСО расщепляется на два триплета. Этот эффект был обнаружен нами и в апротонных растворителях при высокой концентрации ДЭСО [7].

Спектры ЯМР сняты на приборах „Hitachi—Perkin—Elmer R20B“, 60 МГц и „Varian XL-200“, 200 МГц для ^1H и 50 МГц для ^{13}C .

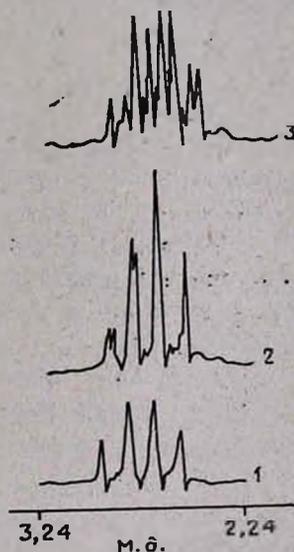


Рис. 2. Спектры ЯМР— ^1H 60 МГц CH_2 группы ДЭСО для системы ДЭСО—вода, $t=34^\circ\text{C}$: 1—0,1, 2—3,5 моль/л, 3—чистый ДЭСО.

ԳԻԷԹԻԼՍՈՒԼՅՕՔՍԻԳ-ՋՈՒՐ ՄԻՍՏԵՄՈՒՄ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ՓՈՒՍԱԶԳԻՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՄՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Վ. Ս. ԳԱՎԹՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Գիէթիլսուլֆօքսիդ-ջուր սխտեմի համար ուսումնասիրված է ՄՄՌ- ^1H և ^{13}C քիմիական շեղումների կախվածությունը գիէթիլսուլֆօքսիդի կոնցենտրացիայից տարբեր ջերմաստիճաններում: Կախված գիէթիլսուլֆօքսիդի կոնցենտրացիայից ջրի մոլեկուլների փոխազդեցությունը գիէթիլսուլֆօքսիդի հետ տեղի է ունենում ինչպես ածխաջրածնային ռադիկալի միջոցով (հիդրոֆոր հիդրատացիա), այնպես էլ սուլֆօքսիդ խմբի միջոցով (հիդրոֆիլ հիդրատացիա):

Ցույց է տրված, որ ՄՄՌ- ^1H սպեկտրում CH_2 խմբի բարդ սպեկտրի տեսքը կախված է գիէթիլսուլֆօքսիդի կոնցենտրացիայից:

INVESTIGATION OF INTRAMOLECULAR INTERACTIONS IN
DIETHYLSULFOXIDE-WATER SYSTEMS BY A METHOD OF
NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

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

The dependence of NMR- ^1H and ^{13}C chemical shifts on the concentration of diethylsulfoxide in diethylsulfoxide-water systems at various temperatures has been studied.

Interaction of water molecules with diethylsulfoxide occurs both with the hydrocarbon radical (hydrophobe hydration) and the sulfoxide group (hydrophile hydration) depending upon the concentration of diethylsulfoxide.

It has been found that the multiplet structure of the CH_2 group in NMR- ^1H spectra depends on the concentration of diethylsulfoxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Ա. Մարկարյան, Դ. Ա. Ստրոյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, *ՋԽՄ*, 19, 460 (1978).
2. W. J. Wen, H. G. Hertz, *J. Solut. Chem.*, 1, 17 (1972); C. J. Clemett, *J. Chem. Soc.*, (A), 455 (1969); A. Fratello, D. C. Douglass, *J. Molec. Spectr.*, 11, 465 (1963); Ю. А. Волохов, Н. Г. Довыш, В. Б. Лебедев, В. Е. Миронов, *ՋԽՄ*, 16, 1019 (1975).
3. W. Karzijn, J. B. F. N. Engberts, *Rec. trav. chim.*, 96, 95 (1977); M. C. R. Symons, J. M. Harvey, S. E. Jackson, *J. C. S. Faraday Trans.*, 76, 258 (1980); W. Koehler, R. Radeglia, *Z. phys. Chem. (DDR)*, 243, 127 (1970); 283, 219 (1982). W. Drinkard, D. Kivelson, *J. Phys. Chem.*, 62, 1494 (1958).
4. Ю. И. Наберухин, В. А. Рогов, *Усп. хим.*, 40, 369 (1971). Н. Л. Лаврик, Ю. И. Наберухин, *ՋԽՄ*, 17, 466 (1976).
5. D. D. MacDonald, M. D. Smith, J. B. Hune, *Can. J. Chem.*, 49, 2817 (1971).
6. A. Bertoluzza, S. Bonoza, M. A. Battaglia, P. Monti, *J. Raman Spectr.*, 8, 231 (1979).
7. Մ. Ա. Մարկարյան, Վ. Ս. Դավթյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, *ՋԽՄ*, 25, № 3, 155 (1984); *Արմ. քիմ. թ.*, 37, 343 (1984).
8. G. Gatti, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1973, 251.