

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.67 : 541.8

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СТЕРЕОХИМИИ
ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С ЛАНТАНИДНЫМ СДВИГ-РЕАГЕНТОМ И СПИРТАМИ

Ш. А. МАРҚАРЯН

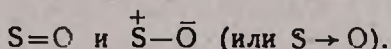
Ереванский государственный университет

Поступило 11 V 1987

Изучено взаимодействие диалкилсульфоксидов (диметил-, диэтил-, дипропил-, дибутил-) с лантанидным сдвиг-реактивом—трис (дипивалоилметанато)-европиум (III) $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ и хиральными спиртами. Наблюдаемые изменения в ЯМР ^1H спектр диалкилсульфоксидов обусловлены как их стереонесимметричностью, так и способностью образовывать комплексы. Обнаружен дейтерообмен для α -метиленовых протонов. Рассмотрено изменение характера водородной связи в комплексе диалкилсульфоксид-спирт.

Рис. 1, библиографические ссылки 12.

Известно, что основные свойства сульфоксидов можно объяснить исходя из рассмотрения двух структур для сульфонильной группы



В настоящее время твердо установлено, что в основе структуры сульфоксидов лежит искаженная пирамида (точечная группа симметрии C_s). Из наличия свободной d -электронной пары следует, что атом серы окружен десятью электронами. Таким образом, молекулу сульфоксида можно представить как тетраэдр, в центре которого находится sp^3 -гибридизированный атом серы [1].



Значения геометрических параметров варьируются в следующем интервале. Углы: $\angle \text{CSO}$ между 105 и 103° , $\angle \text{CSC}$ между 93 и 97° , длины связей: $\text{C}-\text{S}$ от $1,79$ до $1,81 \text{ \AA}$ и $\text{S}-\text{O}$ от $1,46$ до $1,48 \text{ \AA}$ [1, 2]:

Неплоский характер сульфонильной группы является причиной того, что в отличие от кетонов диалкилсульфоксиды проявляют стереохимические особенности [3]. Отсутствие плоскости симметрии в сульфоксидах обуславливает их хиральность. В исследованиях, проводимых с помощью метода ЯМР для выявления энантиомеров и установления конфигурации, применяют хиральные растворители и лантанидные сдвиг-реактивы. Интерес представляют диалкилсульфоксиды, которые в этом плане, в отличие от циклических, мало изучены. При этом такие

ациклические группы, как этил, изопропил и др. являются прохиральными [4]. Например, в диэтилсульфоксиде (ДЭСО), дипропилсульфоксиде (ДПСО) и дибутилсульфоксиде (ДБСО) α -углеродные атомы являются прохиральными центрами. Это обстоятельство в спектрах ЯМР- ^1H отражается неэквивалентностью геминальных протонов α -метиленовой группы (спиновая система АВ). Степень неэквивалентности этих протонов зависит от концентрации, полярности растворителя и наличия в системе соединения, способного координироваться с сульфоксидом [5]. Разбавление ДЭСО апротонными растворителями—тетрахлоруглеродом и пиридином, а также хлороформом, и добавление кислот приводят к исчезновению неэквивалентности. Согласно работе [4], в подобных системах достижение эквивалентности случайно и обусловлено в основном изменением диэлектрической проницаемости (ϵ) среды. Действительно, ЯМР- ^1H измерения ДЭСО в смеси растворителей ацетон-тетрахлоруглерод показали, что при разбавлении увеличение количества неполярного компонента тетрачлоруглерода ($\epsilon=2,23$) приводит к эквивалентности, в то время как в избытке полярного компонента ацетона ($\epsilon=20,7$) заново проявляется неэквивалентность. Однако эта взаимосвязь не всегда соблюдается. В некоторых случаях необходимо учитывать влияние специфических ассоциативных взаимодействий. Например, достижение эквивалентности $\alpha\text{-CH}_2$ группы в системах ДЭСО—полярная кислота (CF_3COOH , H_2SO_4) обусловлено образованием комплекса с определенной стехиометрией [5, 6].

Взаимодействие с $\text{Eu}(\text{dpm})_3$: В ЯМР ^1H спектрах добавление $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ в раствор диалкилсульфоксидов в дейтерохлороформе приводит к парамагнитным сдвигам сигналов в сторону слабого поля. В случае ДЭСО, ДПСО и ДБСО, помимо сигналов от α -углеродных протонов, парамагнитным сдвигам подвергаются также сигналы от других групп. При этом с удалением от сульфинильной группы величины этих сдвигов уменьшаются. Такое поведение следует ожидать, т. к. с удалением от центра координации (Eu-OS) перенос спиновой плотности на β , γ протоны уменьшается [7]. Следует обратить внимание на то, что для ДЭСО, ДПСО и ДБСО, помимо общего сдвига, одновременно имеет место разделение сигналов метиленовых протонов. Это обстоятельство указывает на то, что в этих сульфоксидах имеет место «заторможенность» вращения вокруг S—C связи. Другими словами, α -метиленовые водороды можно представлять как псевдоаксиальные и псевдоэкваториальные, на которые попадают разные по величине спиновые плотности. Увеличение концентрации $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ приводит к увеличению как общего δ_{CH_2} , так и отдельных (δ_{A} и δ_{B}) сдвигов метиленовой группы в сторону слабого поля. На рисунке проиллюстрирована зависимость δ_{CH_2} от молярного соотношения $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]/[\text{ДЭСО}]$. Для аксиально-симметричных комплексов псевдоконтактный сдвиг определится следующим образом [8]:

$$\frac{\Delta H_i}{H} = F \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3},$$

где ΔH — изменение значения поля на i -ом ядре, r_i — расстояние парамагнитного металла от i -ого ядра, θ_i — угол между направлением поля и вектором r_i , F — функция от g -тензоров.

Из рентгеноструктурного анализа ряда сульфоксидов определено расстояние Eu---OS, равное 2,4 Å. Хотя и диалкидсульфоксиды в сравнении с циклическими являются нежесткими системами, однако обнаруженное разделение сигналов гемаинальных протонов позволяет в принципе применять это уравнение для оценки геометрических параметров комплекса.

Другим стереохимическим характерным свойством сульфоксидов является различная способность α -метиленовых протонов к дейтерообмену. Нами обнаружен дейтерообмен α -CH₂ группы ДЭСО в растворе CD₃OD в присутствии CD₃ONa. Анализ ЯМР спектров и расчет соотношения интегралов подтвердил образование монодейтеропроизводного ДЭСО — (CH₂CHD)₂SO. Исходя из стерической неэквивалентности метиленовых протонов следует, что один из протонов подвергается изотопному обмену с большей скоростью, чем другой. Для бензилметилсульфоксида было показано, что скорость обмена одного протона CH₂ группы на порядок превышает скорость обмена другого протона [9].

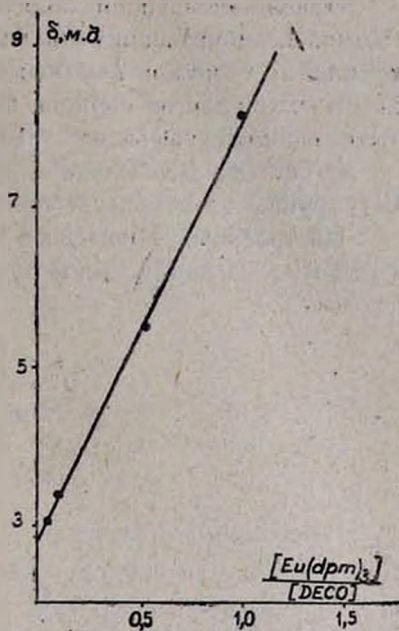


Рис. 1. Зависимость общего парамагнитного сдвига метиленовой группы диэтилсульфоксида (δ) от соотношения $[Eu(dpm)_3]/[ДЭСО]$ $[Eu(dpm)_3] = 0,05$ моль/л.

Взаимодействие со спиртами. Методом ЯМР-¹H изучено взаимодействие диалкилсульфоксидов с хиральными спиртами—трифторметилфенилкарбинолом CF₃CHC₆H₅ (I) и трифторметилдифенилкарбинолом



нолом CF₃C(C₆H₅)₂ (II) в тетрахлоруглероде. Более подробные данные и



сравнение результатов получены для ДМСО и ДЭСО с карбинолом I. ДПСО и ДБСО показали практически одинаковые с ДЭСО свойства.

Разбавленный в тетрахлоруглероде спектр CF₃CHC₆H₅ (δ , м. д.)



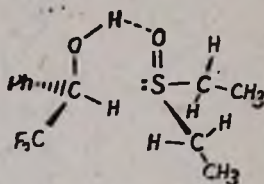
состоит из следующих сигналов: 7,4 с (C₆H₅), 4,84 кв (CH, J=6 Гц), 3 уш. с. (ОН). Добавление ДМСО приводит к следующим изменениям: синглет от фенильной группы превращается в два мультиплета с цент-

рами при 7,5 и 7,3 м. д., кватер от СН из-за взаимодействия с гидроксильным протоном—в мультиплет (квинтет) при 5,14 м. д., по этой же причине уширенный синглет гидроксильного протона превращается в дублет (6,86 м. д.) с КССВ $J=5,8$ Гц, что сохраняется и при большом разбавлении в тетрагидрофуране. При добавлении ДЭСО, в отличие от ДМСО, не проявляется КССВ между СН и ОН группами карбинола: 5 кв (СН) и 4,3 уш. с (ОН) м. д.

Одновременно происходят изменения в спектрах ДМСО и ДЭСО. Комплексообразование карбинола I с ДМСО приводит к тому, что две метильные группы в комплексе становятся диастереотопными (разница химических сдвигов порядка 0,02 м. д.), как это имеет место и для метилизопропилсульфоксида [10].

В системе ДЭСО—карбинол (I) сложный мультиплетный сигнал CH_2 группы не позволяет точно выявить наличие диастереомеров.

Построенный с помощью моделей Драйдинга комплекс карбинола I с ДЭСО выглядит таким образом:



Необходимо отметить, что в этом случае превращение сложного мультиплета CH_2 группы в кватер (за счет достижения эквивалентности геминальных протонов) соответствует молярному соотношению ДЭСО/карбинол 1:1. Вместе с этим происходит сдвиг этильной группы ДЭСО в сторону сильного поля на 10 Гц. Заметим, что в случае метанола, который также образует комплекс с ДЭСО, не происходит превращения сигналов CH_2 группы в кватер. Можно полагать, что в подобных случаях превалирует действие полярности растворителя ($\epsilon_{\text{MeOH}} = 32,6$). Таким образом, изменение эквивалентности метиленовых протонов обусловлено как влиянием диэлектрической проницаемости растворителя, так и его способностью образовывать комплексы с сульфоксидами.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением основности диалкилсульфоксида (переход от ДМСО к последующим гомологам) при их взаимодействии с карбинолом I не проявляется КССВ между СН и ОС группами спирта. Интересно отметить, что эта закономерность сохраняется и для других спиртов. В присутствии ДЭСО было показано отсутствие КССВ в спиртовом фрагменте СНОН для карбинола II и метанола, в то время как в системе ДМСО—спирт это взаимодействие проявляется.

Исходя из общих представлений о характере водородной связи в комплексах донор-акцептор протона [11] можно полагать, что в комплексе ДЭСО (и последующие гомологи)—спирт водородная связь растянута, т. е. протон в связи $\text{OH} \cdots \text{O}$ перемещен в сторону кислорода сульфонильной группы. Однако заметим, что при этом маловероятен

полный переход протона и образование ионного комплекса типа $A^- \dots HB^+$, т. к. известно, что диалкилсульфоксиды даже с сильными кислотами образуют молекулярные, а не ионные комплексы [5, 6]. Мы думаем, что в сравнении с системой ДМСО—спирт в системе ДЭСО—спирт имеет место образование комплекса промежуточного типа $O \cdots H \cdots O$, в котором протон не связан преимущественно ни с одним из фрагментов O или OS .

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР- 1H сняты на спектрометрах «TESLA BS-497» (100 МГц) и «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B» (60 МГц) при комнатной температуре. Парамагнитные сдвиги при комплексообразовании диалкилсульфоксидов с $Eu(dpm)_3$ определены относительно внутреннего стандарта ГМДС в сравнении с тем же образцом, но без $Eu(dpm)_3$. В этих измерениях концентрация парамагнетика поддерживалась постоянной $[Eu(dpm)_3] = 0,05$ моль/л. Дейтерообмен для ДЭСО был проведен в запаянной ампуле, содержащей 1 моль/л ДЭСО и 0,3 моль/л CD_3ONa в CD_3OD в течение 24 ч при 90° .

ԴԻԱԿԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱՅԻ ՈՐՈՇ ԱՍՊԵԿՏՆԵՐ:
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼԱՆԹԱՆԻԴԱՅԻՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺ ՌԵԱԳԵՆՏԻ
ԵՎ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ-, դիէթիլ-, դիպրոպիլ- և դիրուտիլսուլֆօքսիդների փոխազդեցությունը $Eu(dpm)_3$ -ի և խիրալային սպիրտների հետ: Դիալկիլսուլֆօքսիդների ՄՄԱ- 1H սպեկտրներում դիտված փոփոխությունները պայմանավորված են ինչպես նրանց տարածական ոչ սիմետրիկությամբ, այնպես էլ կոմպլեքս առաջացնելու ընդունակությամբ: Հայտնաբերված է, որ α -մեթիլենային ջրածինները ենթարկվում են դեյտերափոխանակման: Քննարկված է ջրածնական կապի բնույթը սուլֆօքսիդ-սպիրտ կոմպլեքսում:

SOME ASPECTS OF THE STEREOCHEMISTRY OF DIALKYLSULFOXIDES. THE INTERACTIONS WITH LANTHANIDE SHIFT-REAGENT AND ALCOHOLS

Sh. A. MARKARIAN

The interaction of dimethyl-, diethyl-, dibutyl-sulfoxides with $Eu(dpm)_3$ and chiral alcohols has been investigated. Non symmetric structure and complex formation ability of dialkylsulfoxides cause the conspicuous changes in 1H -NMR spectra of the latter. The deuterioexchange of α -CH₂ protons has been detected. The changes of the nature of H-bonds in dialkylsulfoxide-alcohol complexes have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bock H., Solouki B. — Chem. Ber., 1974, B, 107, № 7, S. 2299.
2. Tal J. C. — J. Computat. Chem., 1981, vol. 2, № 2, p. 161.
3. Ногради М. — Стереохимия. М.; Мяр, 1984 391 с.
4. Jennings W. B. — Chem. Rev., 1975, vol. 75, № 3, p. 307.

5. Markarian Sh. A., Beylerian N. M. — Spectrochim. Acta A, 1985, vol. 41, № 10, p. 1173.
6. Маркарян Ш. А. — ЖФХ, 1986, т. 60, № 10, с. 2616.
7. Andersen K. K., Uebel J. J. — Tetrah. Lett., 1970, № 60, p. 5253.
8. Uebel J. J., Wing R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 25, p. 8910.
9. Rauk A., Bunzel E., Moltz R. Y., Wolfe S. — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, № 23, p. 5498.
10. Pirkle W. H., Beare S. D., Muntz R. L. — Tetrah. Lett., 1974, № 26, p. 2295.
11. Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М., Наука, 1981, с. 212.

Армянский химический журнал, т. 40, 10, стр. 610—618 (1987 г.)

УДК 541.128.13 : 542.943.7

КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЯ

Л. А. ТАВАДЯН и А. К. ТОНИЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1987

Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии гетерогенных катализаторов—металлокомплексных соединений азотсодержащего угля (МКСАЗУ-Ме).

Установлено, что высокая селективность по гидропероксиду в реакциях окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме обусловлена удлинением цепи образования соответствующих гидропероксидов.

Найдены корреляции скоростей реакции от прочности (энергии) связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде.

Сформулированы некоторые принципы поиска эффективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды.

Рис. 4, табл. 4, библиограф. ссылки 9.

Проблема создания эффективных процессов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды [1] требует разработки новых каталитических систем.

В настоящее время особо актуален подбор простых и доступных катализаторов, которые по природе и принципу действия моделируют активные центры окислительно-восстановительных ферментов и отличаются высокой активностью [2]. Этому условию соответствуют синтезированные нами металлокомплексные соединения азотсодержащего угля (МКСАЗУ-Ме), где аналогично порфиринам атом металла посредством атомов азота связан с сопряженной системой, в частности, с системой угольной структуры.

В настоящей работе изучались кинетические закономерности жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии гетерогенных катализаторов МКСАЗУ-Ме.