

ЯМР-¹H И ИК СПЕКТРЫ ДИПРОПИЛ- И ДИБУТИЛСУЛЬФОКСИДОВ В РАСТВОРАХ

Ш. А. МАРКАРЯН и К. Р. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 01 1987

В предыдущих работах нами было показано, что на характер межмолекулярных взаимодействий диалкилсульфоксидов определенное влияние оказывает углеводородный радикал. Было показано, что ассоциация между молекулами может происходить не только по диполь-

дипольному взаимодействию $\begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \\ \diagup \text{S} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array}$, но и образованием водо-

родной связи $\begin{array}{c} \diagup \text{S}=\text{O} \dots \text{HC}-\text{S}- \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ [1, 2]. Для полного представления

ассоциативного характера диалкилсульфоксидов нами были изучены растворы дипропил- (ДПСО) и дибутил- (ДБСО) сульфоксидов.

Исследуемые сульфоксиды (ДПСО, ДБСО) взяты в виде готовых препаратов, очищены и перегнаны в атмосфере азота.

Спектры ЯМР-¹H записаны на спектрометре «TESLA BS-497» (100 МГц). Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС. Следует отметить, что сигнал CH₃ группы сульфоксидов практически не смещается с разбавлением. Исходя из этого в некоторых случаях влияние концентрации на химический сдвиг оценивали по изменению $\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$, которая измерена относительно центра мультиплета α-CH₂ группы и центральной линии триплета CH₃ группы. Температура измерений 30°.

Спектры ИК сняты на спектрофотометре UR-20 в области 700—1200 см⁻¹.

На рис. 1 представлены изменения $\Delta\delta_{\alpha\text{-CH}_2\text{CH}_3}$ для ДПСО, ДБСО от их концентраций в бензоле и тетрахлоруглероде. Для сравнения приведены кривые, полученные ранее для ДЭСО. Из рис. 1 видно, что во всех случаях разбавление приводит к смещению сигналов в сторону сильного поля. Это означает, что инертный растворитель тетрахлоруглерод (или бензол) разрушает ассоциаты, в результате чего увеличивается экранирование на метиленовых протонах. Величина $\Delta\delta_{\alpha\text{-CH}_2\text{CH}_3}$ в случае бензола значительно больше, чем в случае CCl₄. Согласно [3], дополнительный сдвиг в случае бензола обусловлен взаимодействием π-системы бензола с сульфинильной группой сульфоксида. Этот сдвиг называется индуцированным. Индуцированный бензолом сдвиг для ДМСО имеет наибольшее значение: $\Delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,93 - 0,1 = 0,83$. Результаты суммированы в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением углеводородного радикала уменьшается величина индуцированного сдвига. Это означает, что величина индуцированного сдвига зависит от размеров молекулы. В случае ДМСО взаимодействие π -системы с $S=O$ группой более значительно, чем для остальных. Этому взаимодействию мешают не только стерические препятствия, но и ассоциация между молекулами сульфоксидов, которая в ряду ДЭСО—ДПСО—ДБСО увеличивается. Добавление C_6H_6 и CCl_4 к чистому ДПСО приводит также к изменению мультиплетной структуры ЯМР- 1H спектров (рис. 2), что, очевидно, связано с изменением степени неэквивалентности как α - CH_2 , так и β - CH_2 протонов из-за разрушения самоассоциатов. (Данные анализа спектров с помощью ЭВМ будут приведены в дальнейших публикациях).

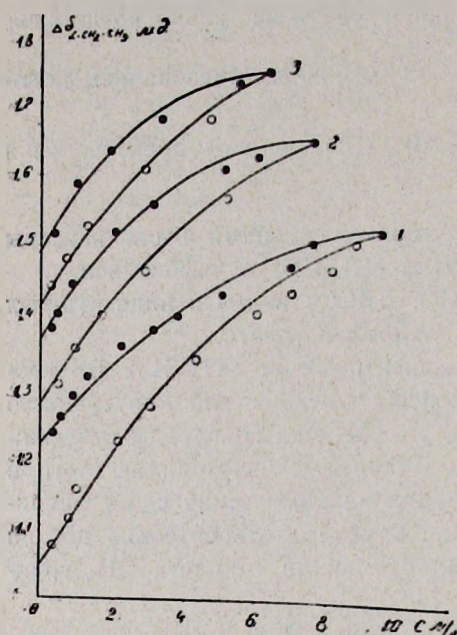


Рис. 1. Изменение химических сдвигов метиленовых протонов ДЭСО (1), ДПСО (2) и ДБСО (3) при разбавлении в бензоле (о) и в CCl_4 (●).

Таблица
Величина индуцированного химического сдвига для диакилсульфоксидов

Диакил- сульфоксид	$^*\Delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$, м. д.
ДМСО	0,83
ДЭСО	0,19
ДПСО	0,10
ДБСО	0,06

* Для определения Δ использованы значения δ , полученные при экстраполяции концентраций до нуля.

Отметим, что при разбавлении происходит также изменение соотношений полос ИК поглощения $S=O$ группы ДПСО, аналогично тому, как это имело место для ДЭСО: уменьшение интенсивности полосы при 1030 и увеличение при 1070 cm^{-1} . Низкочастотная полоса соответствует ассоциативной форме, а высокочастотная — неассоциативной. Интересно отметить, что в случае ДБСО характер ИК и ЯМР- 1H спектров растворов практически не меняется при разбавлении в апротонных растворителях, а величина индуцированного химического сдвига имеет наименьшее значение в ряду изученных сульфоксидов. Такое поведение можно объяснить тем, что с увеличением длины углеводородной цепи в процессах самоассоциации участвуют не только

α -, но и β -протоны сульфоксида. Поэтому эти ассоциаты трудно разрушаются. Участие и роль углеводородных цепей диалкилсульфоксидов с длинными R даны в работе [4], где рассмотрено мицеллообразующее свойство диалкилсульфоксидов с $C > 4$.

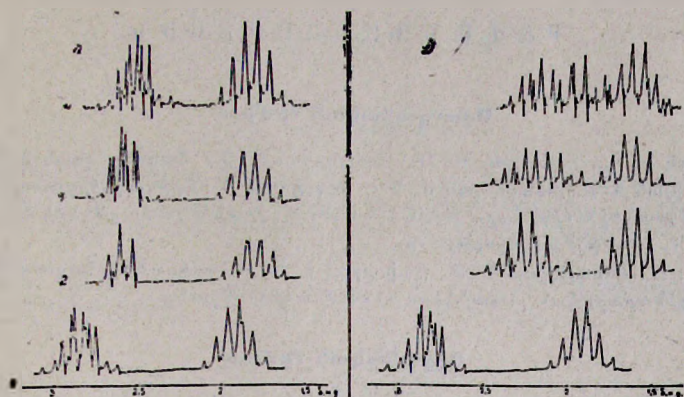


Рис. 2. Спектры ЯСР- ^1H метиленовых протонов ДПСО, полученные в CCl_4 (а) и в бензоле (б). В обоих случаях 1—чистый ДПСО, 2—1,5 м/л, 3—0,75 м/л, 4—0,1 м/л.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
2. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — ЖСХ, 1984, т. 25, № 3, с. 155.
3. Lett R., Marquet A. — Tetrah., 1974, v. 30, № 18, p. 3379.
4. Funasaki N., Hada S. — J. Colloid and Interface Sci., 1978, v. 64, № 3, p. 454.