

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ
СТРУКТУРА ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДА

А. А. КАРАПЕТАН, Ш. А. МАРКАРЯН, М. Ю. АНТИПИН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

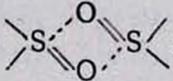
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 17 I 1989

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов диэтилсульфоксида (ДЭСО) при температуре -80° . Два контакта типа $O \dots HC$ могут рассматриваться как слабые межмолекулярные водородные связи.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 8.

С точки зрения структурной химии серусодержащих органических соединений сульфоксиды отличаются рядом особенностей, в частности, специфическим, и в то же время общим свойством их самоассоциации [1]. При этом важным вопросом является выяснение механизма ассоциации, электронного строения $S=O$ группы и его влияния на реакционную способность сульфоксидов [2].

В предыдущих работах было показано, что именно ассоциация по типу $SO \dots HC$, а не по диполь-дипольному типу , определяет спектральные и физико-химические свойства растворов диалкилсульфоксидов [3]. В этой связи представляет интерес определение кристаллической и молекулярной структуры ДЭСО, ранее не исследованной.

Экспериментальная часть

Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного исследования, был получен непосредственно на дифрактометре «Синтекс P2₁» с низкотемпературной приставкой медленным охлаждением жидкости вблизи точки плавления ($\approx -30^\circ$), запаянной в тонкостенный капилляр диаметром 0,2 мм. Определение параметров элементарной ячейки и дифракционный эксперимент с использованием MoK_α -излучения проводились при температуре -80° .

Кристаллы моноклинные: при -80° , $a = 5,617$ (5), $b = 13,187$ (14), $c = 8,011$ (7) Å, $\beta = 90,09$ (7)°, $V = 593$ (2) Å³, $d_{\text{в.ч.}} = 1,19$ г/см³, $z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$.

В области $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ методом $\theta/2\theta$ сканирования измерено 1188 отражений, из которых 849 оказались ненулевыми. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в блок-диагональном анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода, локализованных в

разностном синтезе электронной плотности, уточнено изотропно. Окончательное значение факторов расходимости $R = 0,068$ и $R_w = 0,070$ по 778 отражениям с $F^2 \geq 4,5\sigma$. Все расчеты проведены по программам INEXTL [4] на ЭВМ «Эклипс S/200».

Описание структуры

Строение молекулы с длинами связей и нумерацией атомов показано на рис. 1. В табл. 1 приведены координаты атомов и их температурные параметры. В табл. 2 приведены значения валентных углов. Длина связи S—O 1,496 (4) Å в пределах 3σ совпадает с аналогичным значением 1,513 (5) Å, найденным в структуре диметилсульфоксида (ДМСО) [5, 6]. В отличие от ДМСО [5], где значения длин связей S—C разные (1,771 и 1,805 Å), в ДЭСО они фактически совпадают и составляют S—C (1) 1,797 (5) и S—C (3) 1,795 (5) Å. Значения длин связей C (1)—C (2) и C (3)—C (4) одинаковы и составляют 1,496 (8) Å. Фактически одинаковы также и валентные углы OSC (1) 106,9 (2) и OSC (3) 106,5 (2), SC (1) C (2) 111,4 (2) и SC (3) C (4) 111,6 (2)^o. Значения валентных углов O—S—C, а также значение валентного угла C (1)—S—C (3) 97,3 (2)^o в пределах 2σ совпадают с аналогичными величинами, найденными для ДМСО [5].

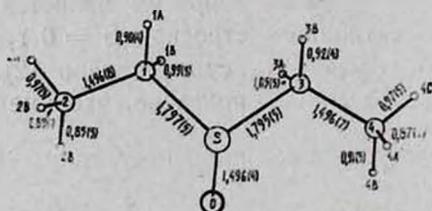


Рис. 1. Строение молекулы ДЭСО с длинами связей и нумерацией атомов.

Попарное равенство однотипных геометрических характеристик, а именно, равенство связей S—C (1) и S—C (3), C (1)—C (2) и C (3)—C (4) и углов O—S—C (1) и O—S—C (3), S—C (1)—C (2) и S—C (3)—C (4), а также попарное равенство внутримолекулярных невалентных расстояний (приведенных в табл. 3) и копланарность трехатомных фрагментов S, C (1), C (2) и S, C (3), C (4) (двугранный угол между их плоскостями равен 6^o) указывают на то, что молекула ДЭСО в пределах 2σ обладает собственной симметрией $C_m(C_2)$.

В молекуле ДЭСО, как и в ДМСО, атом серы имеет сильно выраженную пирамидальную конфигурацию. Об этом свидетельствует сумма валентных углов при атоме серы, равная 310,7^o, и выход атома S из плоскости атомов O, C (1) и C (3) на 0,701 Å (в ДМСО эти соответственно равны 310,9^o и 0,705 Å [5]).

В кристалле среди межмолекулярных контактов выделяются два контакта типа O...H, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и H (2,72 [7], 2,69 [8]). Это указывает на наличие слабых специфических межмолекулярных взаимодействий типа O...HC (рис. 2). Эти контакты можно рассматривать как слабые водородные связи

с параметрами O...C (1) ($-0,5 + x$, $-0,5 + y$, $-0,5 + z$), (O...C 3,46 (1), O...H (1A) 2,65 (4), H—C 0,90 (4) A, O...H—C 150 (3)²) и O...C (3) ($-0,5 + x$, $-0,5 + y$, $-0,5 + z$) (O...C 3,40 (1), O...H (3B) 2,58 (4), H—C 0,92 (4) A, O...H—C 147 (3)⁶).

Таблица 1

Координаты атомов в $\times 10^4$ ($\times 10^3$ для атомов H) и их эквивалентные изотропные температурные параметры

Атом	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)	$B_{\text{изо}}^{\text{экв}}$
S	-806 (2)	-2122 (1)	-1128 (1)	3,22 (2)
O	-1925 (6)	-1793 (3)	-2734 (4)	4,44 (9)
C (1)	-528 (9)	-3478 (4)	-1215 (7)	4,30 (1)
C (2)	-2913 (10)	-3981 (4)	-1272 (7)	5,10 (2)
C (3)	-2305 (8)	-1828 (4)	-1288 (6)	4,00 (1)
C (4)	2722 (9)	-709 (4)	-1373 (7)	5,00 (2)
H (1A)	25 (8)	-366 (3)	-29 (5)	4 (1)
H (1B)	42 (9)	-355 (4)	-224 (6)	5 (1)
H (2A)	-265 (10)	-471 (4)	-133 (6)	6 (1)
H (2B)	-386 (8)	-379 (3)	-211 (5)	4,0 (9)
H (2C)	-375 (9)	-379 (4)	-44 (6)	6 (1)
H (3A)	294 (8)	-221 (3)	-235 (6)	4,1 (9)
H (3B)	307 (8)	-208 (3)	-36 (5)	4 (1)
H (4A)	241 (10)	-38 (4)	-46 (6)	6 (1)
H (4B)	192 (10)	-41 (4)	-222 (6)	6 (1)
H (4C)	443 (8)	-62 (3)	-138 (5)	4 (1)

Таблица 2

Валенные углы ω (град.)

Угол	ω (σ)	Угол	ω (σ)
O—S—C (1)	106,9 (2)	O—S—C (3)	106,5 (2)
S—C (1)—C (2)	111,4 (4)	S—C (3)—C (4)	111,6 (1)
S—C (1)—H (1A)	106 (3)	S—C (3)—H (3A)	107 (2)
S—C (1)—H (1B)	100 (3)	S—C (3)—H (3B)	109 (3)
H (1A)—C (1)—H (1B)	114 (4)	H (3A)—C (3)—H (3B)	109 (4)
C (1)—C (2)—H (2A)	108 (3)	C (3)—C (4)—H (4A)	115 (3)
C (1)—C (2)—H (2B)	115 (3)	C (3)—C (4)—H (4B)	113 (3)
C (1)—C (2)—H (2C)	110 (3)	C (3)—C (4)—H (4C)	106 (3)
H (2A)—C (2)—H (2B)	110 (4)	H (4A)—C (4)—H (4B)	108 (5)
H (2A)—C (2)—H (2C)	114 (5)	H (4A)—C (4)—H (4C)	98 (4)
H (2B)—C (2)—H (2C)	100 (4)	H (4B)—C (4)—H (4C)	116 (4)
C (1)—S—C (3)	97,3 (3)		

Аналогичные контакты найдены в кристаллах ДМСО. Однако для растворов ДМСО существование СН...OS связей трудно подтвер-

дить на основании спектральных исследований. Между тем, концентрационные зависимости ЯМР и ИК параметров ДЭСО объясняются на основе ассоциации их молекул по типу водородной связи [1, 3]. Именно на основании этой модели представляется автопротолит диалкилсульфоксидов.

Таблица 3

Внутримолекулярные невалентные расстояния

S—C (2)	2,725 (5)	S—C (4)	2,728 (5)
S—H (1A)	2,226 (4)	S—H (3A)	2,33 (5)
S—H (1B)	2,20 (5)	S—H (3B)	2,26 (4)
S—H (2A)	3,56 (5)	S—H (4A)	2,97 (5)
S—H (2B)	2,90 (4)	S—H (4B)	2,87 (5)
S—H (2C)	2,81 (5)	S—H (4C)	3,55 (5)
O—C (1)	2,652 (6)	O—C (3)	2,642 (6)
O—C (2)	3,164 (6)	O—C (4)	3,168 (6)
O—H (1A)	3,37 (4)	O—H (3A)	2,80 (5)
O—H (1B)	2,70 (5)	O—H (3B)	3,41 (4)
O—H (2A)	4,02 (5)	O—H (4A)	3,56 (5)
O—H (2B)	2,89 (4)	O—H (4B)	2,86 (5)
O—H (2C)	3,38 (5)	O—H (4C)	4,04 (5)

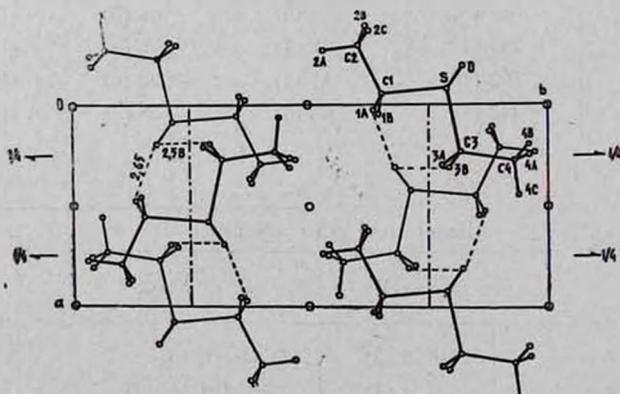


Рис. 2. Проекция в кристаллической структуре ДЭСО.

ԴԻԷԹԻԼՍՈՒԼՏՕՔՍԻԴԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒՅԱՐ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Հ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Մ. ՅՈՒ. ԱՆՏԻՊԻՆ Լ ՅՈՒ. Տ. ՍՅՐՈՒԶԿՈՎ

Արված է դիէթիլսուլֆօքսիդի մոնոբյուրեղների լրիվ ռենտգենոկառուցվածքային հետազոտությունը -80° -ում: Մանրամասն ուսումնասիրված են բյուրեղի միջմոլեկուլային կոնտակտները: Գնտված են երկու կոնտակտ $O...HC$ տիպի, որոնք բնութագրվում են որպես թույլ ջրածնական կապեր: Ստացված արդյունքները լրացնում են սուլֆօքսիդի կառուցվածքի մասին եղած պատկերացումները:

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF DIETHYLSULFOXIDE

H. A. KARAPETYAN, Sh. A. MARGARIAN, M. Yu. ANTIPIN
and Yu. T. STRUCHKOV

The exhaustive X-ray structural investigations of diethylsulfoxide single crystals at -80° has been carried out. Intermolecular contacts within the crystal has been examined in detail. It has been found out two contacts of O...HC type, featured as weak intermolecular H-bonds. The results obtained enriches our knowledges about structure of sulf-oxides.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Markarian S. A., Grigorjan K. R., Stmonian L. K.*—J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 1987; v. 83, p. 1189.
2. *Дарст Т.*—Общая органическая химия, т. 5, с. 253.
3. *Маркрян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М.*—Изв. вузов. Хим. и хим. технология, 1985, т. 28, № 18, с. 9.
4. *Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т.*—Кристаллография, 1983, т. 29, с. 1029.
5. *Thomas R., Shostaker K. B., Friks K.*—Acta Crystallogr., 1966, v. 21, p. 1, № 1, p. 12.
6. *Харгиттаи И.*—Структурная химия соединений серы. М., Наука, 1986, с. 264.
7. *Vondl A.*—J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 441.
8. *Китайгородский А. И.*—Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 487—491 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284+531.731.43

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КРЕМНИЙ ОКСИДА ПЕРЕРАБОТАННОГО

А. А. ВАРУЖАНЯН и А. О. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследована пористая структура модификаций кремний оксида переработанного методом ртутной порометрии. Определена зависимость размера и распределения объема пор по их эквивалентным радиусам от условий термообработки и фазового состава. Показана взаимосвязь температуры термообработки, фазового состава КОП и значений общей, открытой и закрытой пористости.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 4.

Кремний оксид переработанный (КОП)—новое и перспективное сырье, предназначенное для получения различных оптических стекол и жаропрочного прозрачного кварцевого стекла. Для получения таких материалов с различными специфическими характеристиками целевого назначения необходимо сырье с изначально заданными ха-