

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+543.123.23

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ  
С N-МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ АМИДАМИ

К. Р. ГРИГОРЯН, Т. Л. БАДАНЯН, Л. А. КАЗАРЯН и Ш. А. МАРҚАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1990

Методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектроскопии изучено комплексообразование диметил-, диэтилсульфоксидов с N-монозамещенными амидами. Рассчитаны термодинамические параметры комплексов состава 1:1.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 5.

Известно, что водородные связи  $\text{>NH} \dots \text{O}=\text{C}<$ , которые образуются между амидными группами, определяют структуру белка, его конформацию и устойчивость [1]. Взаимодействие низкомолекулярных соединений с полипептидными цепями может привести к денатурации белка. Особенно сильно действуют органические электронодонорные соединения, способные разрывать межмолекулярные водородные связи. Этими качествами отличаются диалкилсульфоксиды, физико-химические особенности водных растворов которых в присутствии аминокислот были изучены ранее [2]. Представляет интерес изучение взаимодействий в модельной системе N-монозамещенный амид—сульфоксид.

В данной работе методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектроскопии нами изучено комплексообразование N-монозамещенных амидов (N-метилформамид—N-МФА, N-фенилацетамид—N-ФАА) с диметил-, диэтилсульфоксидами. Полученные термодинамические данные (K,  $\Delta\text{H}$ ,  $\Delta\text{S}$ ) комплексообразования диалкилсульфоксидов с амидами позволяют ориентироваться в выборе типа и концентраций органических электронодоноров при изучении их взаимодействия с биополимерами.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре высокого разрешения «TESLA BS-497» (100 МГц). Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС. Температуру в датчике поддерживали постоянной с точностью  $\pm 0,2^\circ$  в интервале 10—60°. ИК спектры сняты на спектрофотометре «SPECORD-75 R». Образцы помещались между кристаллами из NaCl. Расчеты термодинамических параметров комплексообразования проведены на ЭВМ «Электроника ДЗ-28». Использована программа линейной регрессии.

## Результаты и их обсуждение

Комплексообразование сульфоксидов с N-монозамещенными амидами изучено в растворе дейтерохлороформа. Согласно работе [3], при концентрации амида не более 0,3 моль/л доля ассоциированных молекул амида в дейтерохлороформе составляет порядка 5%, а в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) — меньше 3%. Из этих данных следует, что при небольших концентрациях можно не учитывать влияние самоассоциативного состояния амида на его реакционную способность. В наших исследованиях концентрация амида составила 0,25 моль/л, а концентрация сульфоксида варьировалась от 1,25 до 2,5 моль/л. Добавление ДМСО и диэтилсульфоксида (ДЭСО) приводит к сдвигу сигнала протона NH-группы в сторону слабого поля, что обусловлено дезэкранированием протона за счет образования водородной связи. Одновременно имеет место сужение этой линии из-за 0,02 м. д. Последнее обстоятельство обусловлено уменьшением влияния квадрупольного электрического момента азота при образовании водородной связи  $\text{>NH...O=S<}$ . Для расчета термодинамических параметров комплексообразования из данных ЯМР  $^1\text{H}$  получены зависимости химического сдвига NH-группы ( $\delta_{\text{NH}}$ ) от концентрации ДМСО и ДЭСО. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Данные химических сдвигов протона NH-группы (100 МГц) в зависимости от мольной доли сульфоксида

	ДМСО		ДЭСО	
	X, м. д.	$\delta - \delta_1$ , Гц	X, м. д.	$\delta - \delta_1$ , Гц
N-Метилформ-амид	0,08	106	0,11	142
	0,15	133	0,14	159
	0,18	147	0,22	180
	0,25	162	0,30	191
	0,36	180	0,45	203
N-Фенилацет-амид	0,09	134	0,11	161
	0,12	150	0,14	177
	0,17	167	0,21	193
	0,25	182	0,30	205
	0,35	194	0,45	217

Для расчета константы равновесия комплекса состава 1:1 применено уравнение, которое строго соблюдается, когда концентрация электронодонора много больше концентрации электроноакцептора, что сохраняется и в данном случае.

$$\frac{\delta - \delta_1}{X} = k(\delta_k - \delta_1) - k(\delta - \delta_1)$$

В этом уравнении  $\delta_0$  — наблюдаемый химический сдвиг протона NH-группы,  $\delta_1$  — химический сдвиг протона NH-группы чистого амида,  $\delta_A$  — химический сдвиг протона NH-группы в комплексе,  $X$  — мольная доля сульфоксида,  $K$  — константа равновесия.

Из графической зависимости  $\delta - \delta_1/X$  от  $\delta - \delta_1$  определены константы комплексообразования (табл. 2), а из температурной зависимости констант комплексообразования вычислены  $\Delta H$  и  $\Delta S$  (табл. 3).

Таблица 2  
Температурная зависимость константы комплексообразования сульфоксидов с N-монозамещенными амидами в хлорформе

	ДМСО		ДЭСО	
	$T$	$K$	$T$	$K$
N-метил формамид	293	$10,1 \pm 0,5$	293	$18,8 \pm 0,4$
	303	$9,1 \pm 0,3$	303	$15,5 \pm 0,9$
	313	$8,2 \pm 0,2$	313	$14,2 \pm 0,2$
	323	$6,9 \pm 0,5$	323	$12,5 \pm 0,5$
N-фенил амид	283	$24,9 \pm 1,7$	283	$31,3 \pm 1,6$
	293	$19,7 \pm 0,6$	293	$23,7 \pm 1,3$
	303	$16,6 \pm 0,5$	303	$19,9 \pm 0,3$
	313	$14,2 \pm 0,4$	313	$17,8 \pm 0,7$

Таблица 3  
Энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ) комплексообразования N-МФА и N-ФАА с ДМСО и ДЭСО

Система	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , ккал/моль·К
N-МФА—ДМСО	$2,6 \pm 0,4$	$4,3 \pm 1,0$
N-МФА—ДЭСО	$3,1 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,8$
N-ФАА—ДМСО	$3,3 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,3$
N-ФАА—ДЭСО	$3,9 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,4$

Как видно из табл. 3, и в случае амидов сохраняется общая закономерность увеличения энтальпии комплексообразования при переходе от ДМСО к ДЭСО. Вместе с тем замещение N-CH<sub>3</sub> на N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> также приводит к увеличению  $\Delta H$  за счет повышения подвижности водорода NH-группы. Характерно, что одновременно повышается значение энтропии, что, по-видимому, обусловлено размерами фенильной группы.

Комплексообразование диалкилсульфоксидов с амидами проявляется также в ИК спектрах, изменением полосы поглощения валентного колебания SO-группы (рис.). В области 1000—1100 см<sup>-1</sup> ДМСО имеет одну полосу поглощения, а ДЭСО—две: 1066 и 1025 см<sup>-1</sup>. Низкочастотная полоса обусловлена ассоциативной, а высокочастотная — неассоциированной формой ДЭСО. Объяснение этого различия было

дано в работах [4, 5]. При комплексообразовании с N-МФА происходит расщепление сигнала ДМСО в дублет с частотами 1065 и 1070  $\text{см}^{-1}$ . С увеличением концентрации амида увеличивается интенсивность низкочастотной полосы поглощения сульфоксида за счет увеличения доли комплекса  $\text{>NH...O=S<}$ . В случае ДЭСО увеличивается интенсивность ассоциированной формы.

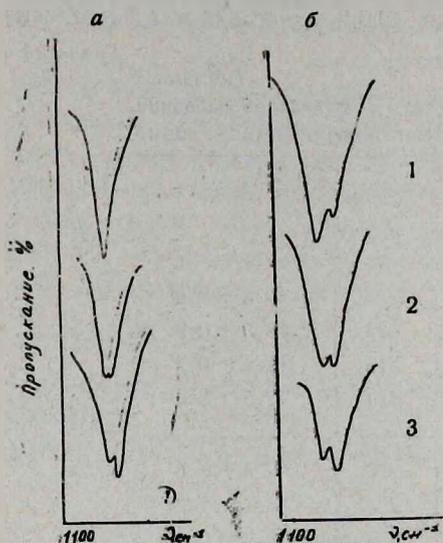


Рис. Изменение интенсивности поглощения SO колебаний в системах: а) ДМСО—N-МФА: 1. чистый ДМСО, 2. N-МФА—20 мол.  $\%$ , 3. N-МФА—67 мол.  $\%$ . б) ДЭСО—N-МФА: 1. чистый ДЭСО, 2. N-МФА—5 мол.  $\%$ , 3. N-МФА—20 мол.  $\%$ .

ԳԻԱԿԻԼՍՈՒԿՑՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ N-ՄՈՆՈՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Բ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Տ. Լ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ, Լ. Ա. ԿԱԶԱՐԻԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է N-մոնոտեղակաված ամիդների (N-մեթիլֆորմամիդ, N-ֆենիլացետամիդ) փոխադրեցությունը դիմեթիլ-, դիէթիլսուլֆօքսիդների հետ քլորոֆորմում ՄՄՌ-Մ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ մեթոդներով:

Հաշվված են կոմպլեքսագոյացման թերմոդինամիկական պարամետրերը և հաստատված է, որ առաջանում է 1:1 բաղադրությամբ կոմպլեքս:

## ON THE COMPLEX FORMATION OF N-MONOSUBSTITUTED AMIDES WITH DIALKYL SULFOXIDES

K. R. GRIGORIAN, T. L. BADANIAN, L. A. KAZARIAN  
and Sh. A. MARKARIAN

By  $^1\text{H}$  NMR and IR spectral analysis methods the complex formation of N-monosubstituted amides (N-methylformamide, N-phenylacetamide) with dimethyl, diethyl sulfoxides in  $\text{CDCl}_3$  has been investigated.

On the basis of  $^1\text{H}$  NMR data obtained thermodynamic parameters of the 1:1 complexes has been estimated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Виноградов С.—Молекулярные взаимодействия, 1984, т. 2, с. 184.
2. Григорян К. Р., Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 9, с. 547.

3. LaPlanche L. A., Tonson H. B., Rogers M. T. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 1482.
4. Маркарян Ш. А., Дагтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
5. Markarian Sh. A., Beylerian N. M. — Spectrochimica Acta, 1985, v. 41, № 10 p. 1173.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 751—755 (1990 г.)

УДК 541.144.8+542.943.6

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ЛАЗЕРНОСТИМУЛИРОВАННОГО РАСПАДА ОЛИГОПЕРОКСИДОВ ХЛОРОПРЕНА

К. А. НЕРСЕСЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Л. Е. ТЕР-МИНАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 XI 1989

Исследован термический и лазерностимулированный распад олигопероксидов: хлоропрена в растворе. Показано, что при облучении длиной волны  $\lambda = 337,1$  нм лазерного облучения разложение олигопероксидов происходит вследствие однофотонного, а при  $\lambda = 694,3$  нм—вследствие двухфотонного поглощения лазерного излучения.

Рис. 4, библиографические ссылки 8.

Фотостимулированный распад ароматических и алифатических пероксидов исследовался достаточно подробно, однако механизм разрыва связи кислород-кислород до сих пор неясен. Для ароматических эндоперекисей разработаны положения, согласно которым, заселение низших  $\pi_{00}^*$ ,  $\sigma_{01}^*$ —электронновозбужденных состояний приводит к гомолитической диссоциации связи О-О, а заселение более высоко-расположенных состояний  $\pi_{cc}^*$ ,  $\sigma_{cc}^*$  приводит к отщеплению молекулы кислорода и образованию ароматического углеводорода [1, 2]. Для простых ароматических перекисей подобной теории не существует. Одной из первых является работа [3], где для ароматических ацилпероксидов исследован механизм фотодиссоциации пероксидной связи.

В настоящей работе поставлена задача изучения кинетики термического и лазерностимулированного разложения олигопероксидов хлоропрена, которые образуются при окислении мономера.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очищенный хлоропрен [4] окислялся на волюмометрической установке, после чего остаточный мономер отгонялся на вакуумной установке. Концентрации пероксидных соединений определялись йодометрически и контролировались на спектрофотометре «SPECORD-M40». Методом криоскопии определена молекулярная масса пероксидных соединений в бензольном растворе, равная  $960 \pm 50$ , что сравнимо со значением, полученным в работе [5]. Количество активного кислорода