

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ.I. РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТАБИЛЬНЫХ КОНФОРМЕРОВ ДИМЕТИЛ-
ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДОВ И ИХ ДИМЕРОВ

Н. Ш. МАИЛЯН, Р. С. АСАТЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

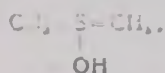
Ереванский государственный университет

Поступило 16 XII 93

Согласно проведенным ранее работам [1—4], физико-химические и спектральные особенности растворов диалкилсульфоксидов (ДАСО) в основном обусловлены их способностью образовывать самоассоциаты. При этом природа ассоциации существенным образом зависит от строения алкильного фрагмента. Наряду с диполь-дипольной ассоциацией $S=O$ групп имеет место образование слабой межмолекулярной водородной связи $\alpha-C-H \cdots O=S$. На реальность подобных контактов указывают результаты рентгеноструктурных исследований, полученные для кристаллов ДМСО [5] и ДЭСО [6]. Вместе с тем на ассоциативную структуру ДАСО в свою очередь влияют полярность и протондонорная способность растворителя [7]. Все эти факторы вместе и могут определять характер связи сульфинильной группы.

Очередным этапом проводимых нами работ является теоретическое исследование структуры изолированной молекулы, димера ДАСО и сравнение данных с полученными ранее спектральными свойствами растворов ДАСО. Практически во всех имеющихся немногочисленных работах по изучению характера связи в сульфоксидах рассматривается лишь изолированная молекула. Так, в работе [8] с применением полуэмпирического варианта метода ССП МО ЛКАО в приближении CNDO/2 рассчитаны параметры внутримолекулярных связей и по схеме уровней МО оценены донорные свойства ДМСО. В работе [9] с помощью метода ММ2 произведен расчет конформаций ряда ДАСО. Однако попытки обнаружения корреляции между определенным типом конформации и частотой колебаний $S=O$ групп не имели успеха. В работе [10] произведен ССП МО ЛКАО неэмпирический расчет молекулы ДМСО и высказано предположение, что причиной неэквивалентности двух $S-C$ связей в ДМСО могут быть слабые межмолекулярные взаимодействия. Из анализа данных вышеприведенных теоретических работ следует, что расчет только изолированной (единичной) молекулы не является удовлетворительным при описании спектральных свойств растворов ДАСО. Вольфе и Шлегел [11], используя метод *ab initio* ССП МО ЛКАО, показали, что димеризация ДМСО—достаточно экзоэнергетический процесс и предпочтителен по сравнению с образованием метилметансульфената (MMC , $CH_3-S-O-CH_3$)—таутомерной формы

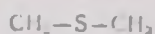
ДМСО. В работах [11, 12] не рассматривалась димеризация посредством водородной связи ($C-H \cdots O-S$), что, по нашему мнению, возможно, и может привести к образованию енольной формы ДАСО (так называемого кислотного или асi-сульфоксида), например, в случае ДМСО это структура,



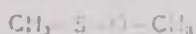
которую можно обозначить как асi-ДМСО.

Результаты и обсуждение

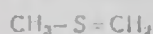
В табл. 1 (а и б) приведены геометрические параметры стабильных конформеров ДМСО и ДЭСО, рассчитанные нами с помощью метода ММХ (ОСРЕ 393). Для сравнения приведены также экспериментальные и полученные ранее с применением различных методов расчетные данные. Как видно из таблицы, рассчитанные геометрические параметры хорошо согласуются с полученными различными экспериментальными методами значениями. Таким образом, полученные параметры можно использовать в качестве исходных для проведения полумпирических MNDO ССП МО расчетов с полной оптимизацией геометрических параметров. Для ДМСО в принципе возможны следующие три изомерные структуры:



(ДМСО)



(ММС)



(асi-ДМСО)

причем в газовой фазе возможна изомеризация ДМСО в метилметансульфенат.

Данные расчетов для трех стабильных структур ДМСО, ДЭСО и соответствующих катион-радикалов приведены в табл. 2. Полученные нами параметры хорошо согласуются с таковыми из работы [13].

Согласно значениям теплот образования, энергетически наиболее выгодной из трех рассмотренных структур является изомерная форма ММС ($H_f = 32,8$ ккал/моль). Однако известно, что в растворах образования метилметансульфоната не наблюдается. Следовательно, можно полагать, что в этих условиях димеризация—энергетически более предпочтительный процесс.

Значения плотностей заряда свидетельствуют о том, что как в случае нейтральных, так и ионизованных систем атом серы несет существенный положительный заряд. Изменение заряда при ионизации в основном происходит на атоме кислорода. И в нейтральном, и в ионизованном асi-ДМСО резко выражено разделение заряда на связи О—Н. Рассчитанные порядки связей для нейтральных и ионизованных структур показывают, что ионизация приводит к некоторому ослаблению порядка $C-S$ связей в ДМСО, а порядок связи $S-O$ при иони-

Геометрические параметры стабильных конформеров:
а) ДМСО

	C—S	S—O	CSO	CSC	OSCH ₃	OSCH ₂	OSCH ₃	ρ (D)
MM2 [14]	1,849	1,488	108,1	91,8	—	—	—	4,3
MM1 [9]	1,805	1,489	108,9	96,6	-67	52	173	4,0
ab initio [11]	1,86	1,47	—	94,6	—	—	—	4,3
MMX	1,809	1,449	107,4	97,0	-67,9	51,8	172,8	3,9
CNDO [8]	1,81	1,48	106,7	96,4	—	—	—	—
Microwave [15]	1,799	1,435	106,7	96,6	-71,4	52,1	172,7	3,9
X-Ray [16]	1,801	1,471	107,2	97,9	—	—	—	—
X-Ray [5]	1,775	1,581	107,7	97,4	109	110	111	2,6

б) ДЭСО

	C—S	C—O	CSO	CSC	OSCC	OSCH ₂	OSCH ₃	ρ (D)
MM2 [14]	1,816	1,449	107,3	97,1	178,7	168,6	51,0	3,9
X-Ray [6]	1,796	1,496	106,7	97,3	—	—	—	—

Длины связей приведены в ангстремах, углы — в градусах.

Таблица 2

Расчетные параметры ДМСО и ДЭСО и их катион-радикалов

	Порядок связей					Плотность заряда					
	C—O	C—S	CH ₂ S	S—O	O—H	CH ₃ O	CH ₂ S	CH ₂ S	SO	OH	$H_f^{\text{kcal/mol}}$
DMSO		.86		1,16			-.12		.67	-.64	24,1
DMSO ^{•+}		.79		1,28			.002		.60	.003	24,5
aciDMSO		.83	1,33	.69	.95		-.13	-.49	.70	-.49	39,1
aciDMSO ^{•+}		.81	1,03	.89	.93		.03	-.00	.58	-.30	202,8
MM5	.97	.93		.96		.19	-.004		.08	-.33	-32,8
MMS ^{•+}	.89	.98		1,11		.17	-.04		.61	-.24	182,0
DESO		.83		1,29			-.16		.68	-.64	11,5
DESO ^{•+}		.69		1,34			.05		.49	-.23	16,9

зации несколько возрастает. Порядок связи H₂C—S в aci-ДМСО имеет величину, характерную для полуполярной связи (1,33). Это подтверждается и значением плотности заряда—0,49 и +0,70 для атома углерода и атома серы, соответственно. Сопоставление порядков связей между атомами серы, углерода и кислорода показывает, что атом серы трехвалентен, т. е. aci-ДМСО проявляет себя как илилоподобная структура. Катион-радикал aci-ДМСО также содержит трехвалентный

атом серы, т. е. порядки всех связей, образованных этим атомом, близки к единице.

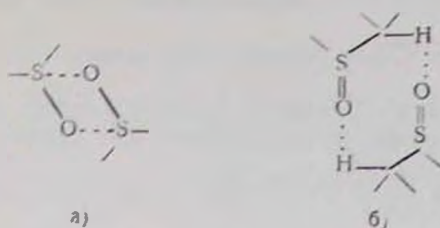


Рис. Расчетные структуры димеров ДМСО: а) диполь—диполь, б) «кольцо».

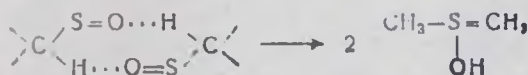
На рисунке приведены две возможные димерные структуры ДМСО (ДЭСО), образованные за счет а) диполь-дипольного взаимодействия $S=O \cdots H-C$ (см. также работу [11]) и б) межмолекулярной водородной связи $S=O \cdots H-C$. В пользу последней модели самоассоциации указывают данные рентгеноструктурного анализа, а также концентрационные зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР [1] и интенсивностей полос поглощения $S=O$ группы в ИК спектрах [3].

Таблица 3

Расчетные параметры димерных структур

	Порядки связей			
	H_3C-S	H_3C-S	$H-O$	энергия димеризации, ккал/моль
диполь—диполь	.870	.872	1.177	5,2
кольцо	.876	.870	1.174	5,8

В табл. 3 приведены расчетные параметры для двух димерных структур. Порядки для двух $S-C$ связей свидетельствуют об их неэквивалентности, наблюдаемой и в эксперименте, особенно наглядно в случае структуры типа «кольцо». Из значений теплот образования димеров следует, что димеризация—энергетически выгодный процесс. Энергия димеризации для этих структур составляет 5,8 ккал/моль (димер с водородной связью) и 5,2 ккал/моль (димер со структурой диполь-диполь). Отсюда следует, что структура димера с водородной связью (кольцо) несколько более выгодна по сравнению со структурой димера диполь-диполь. Этот результат свидетельствует в пользу реальности образования таутомерной кислотной формы сульфоксида как следствие межмолекулярного переноса протона в «кольце» согласно схеме:



ЛИТЕРАТУРА

1. Markarian S. A., Gilgortan K. R., Stmontan L. K. — J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1957, v. 53, № 4, p. 1189.

2. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вуз-ов, Сер. хим. и хим. технология 1985, т. 38, с. 349.
3. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
4. Bertagnolli H., Schultz E., Chleux P. — Ber. Bunsen. Phys. Chem., 1989, № 93, p. 88.
5. Thomas R., Shoemaker C. B., Eriks K. — Acta Crystallog., 1966, v. 21, p. 12.
6. Карапетян А. А., Маркарян Ш. А., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 8, с. 483.
7. Markarian S. A., Beylerian N. M. — Spectr. Im. Acta, 1985, v. 41A, № 10, p. 1173.
8. Барановский В. И., Кукушкин Ю. Н., Панина Н. С., Панин А. И. — ЖНХ, 1973, т. 18, № 6, с. 1602.
9. Tai J. C. — J. Comput. Chem., 1981, v. 2, № 2, p. 161.
10. Mezey P. G., Kapu A. — Canad. J. Chem., 1980, v. 58, № 4, p. 559.
11. Wolfe S., Schlegel H. B. — Gazzetta Chim. Italiana, 1990, v. 120, p. 285.
12. Хурчин Ю. И., Исаев А. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1992, № 6, с. 1340.
13. Carlsen L., Egsgaard H. — J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 110, № 20, p. 6701.
14. Allinger N. I., Kon J. — Tetrah., 1976, v. 32, p. 529.
15. Feder W., Dreizler H., Rudolf H. D., Typke V. — Z. Naturforsch., 1969, v. 24D, p. 266.
16. Vismamitra M. A., Kannan K. K. — Nature (L), 1966, v. 209, p. 1016.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 114—116 (1994 г.)

УДК 541.124.217:541.62

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ПИПЕРИДИН И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-МОРФОЛИН В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Г. С. СИМОНЯН, Р. М. АКОПЯН, М. Е. ЗУРНАЧЯН, и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 X 1992

Для полимеризации виниловых мономеров при комнатной температуре широко используются иницирующие системы амин-пероксид. В работе [1] показано, что реакции с участием аминов, для которых потенциал ионизации (J) > 8 эВ, протекают преимущественно по нерадикальному механизму, а в случае (J) < 8 эВ — в основном по радикальному механизму. В работе [2] показано, что реакции персульфата калия (ПК) с пиперидином (ПП) и морфолином (МФ) протекают по нерадикальному механизму ($J > 8$ эВ), т. е. указанные системы в принципе не должны инициировать процесс полимеризации. Согласно же работе [3], системы ПК—ПП и ПК—МФ инициируют полимеризацию виниловых мономеров. Причину противоречия, очевидно, можно объяснить тем, что виниловые мономеры взаимодействуют со вторичными аминами [4, 5] с образованием соответствующих третичных аминов, а последние могут конкурировать с исходными вторичными аминами в реакциях с ПК. Поэтому необходимо определить и сравнить значения скоростей реакций:

