

sation with terephthalic (isophthalic) acids of their chlorides the polyesters containing isocyanuric ring have been obtained. Some properties of the synthesised polymers have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Д. И., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 151.
2. Оудиан Дж.—Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, к. 36.
3. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В.—Зав. лаб., 1956, № 22, с. 352.
4. Серенсон У., Кембел Г.—Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 107, 150.
5. Григорьев А. П., Федотова О. Я.—Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М., Высшая школа, 1977, с. 89.
6. Карякин Н. В., Ангелов И. И.—Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с. 403.
7. Островерхов В. Г., Вакарчук И. С.—Укр. хим. ж., 1962, т. 28, с. 95.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.—Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 519.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 242—244 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ С КИСЛОТАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 I 1987

При исследовании системы сульфоксид—кислота, как правило, в качестве сульфоксида используют самый распространенный среди них—диметилсульфоксид (ДМСО) [1, 2]. Между тем, применение сульфоксидов с длинными углеводородными радикалами представляет новые возможности для изучения комплексообразования в системе сульфоксид—кислота. Например, на основании изменений спектральных параметров ЯМР ^1H и ИКС диэтилсульфоксида (ДЭСО), при его взаимодействии как с карбоновой, так и серной кислотами можно определить состав комплекса [2, 3].

В продолжение работ по изучению физико-химических свойств диалкилсульфоксидов [4] в данной статье представлены результаты по измерению электропроводности и относительной вязкости смесей ДЭСО как с карбоновой (CH_3COOH), так и с минеральной (H_2SO_4) кислотами. Эти результаты сравнены с аналогичными данными для системы ДМСО—кислоты. Полученные ЯМР- ^1H спектры смесей дипропилсульфоксида (ДПСО) и дибутилсульфоксида (ДБСО) с кислотами подтверждают значимость предложенного нами подхода для опреде-

ления состава и характера комплексов сульфоксид-кислота по изменению химических сдвигов и мультиплетной структуры сигналов углеводородных протонов сульфоксида.

Спектры ЯМР- ^1H смесей сульфоксид-кислота сняты на спектрометра «TESLA BS-497» (100 МГц) и «Hitachi Perkin-Elmer R-201 В» (60 МГц). Влияние кислоты на химические сдвиги протонов сульфоксидов определено по изменению величины $\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ без использования стандартов.

Измерения относительной вязкости проводили с помощью модифицированного капиллярного вискозиметра Уббелюде. Для приготовления смесей кислоты (в особенности H_2SO_4) медленно добавляли к сульфоксиду, который охлаждался на льду, чтобы избежать нагрева и возможного термораспада.

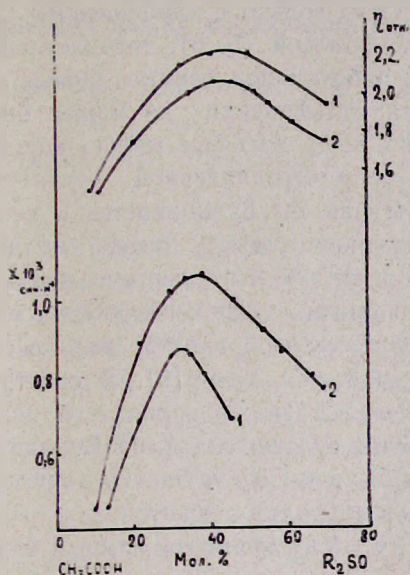


Рис. 1. Относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) и удельная электропроводность (χ) в системах ДЭСО—уксусная кислота (1) и ДМСО—уксусная кислота (2).

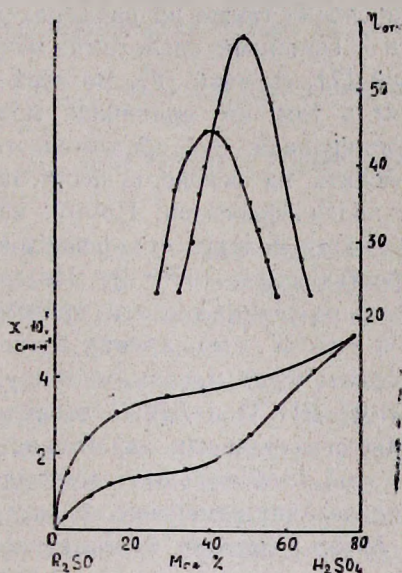


Рис. 2. Относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) и удельная электропроводность (χ) в системах ДЭСО— H_2SO_4 (1) и ДМСО— H_2SO_4 (2).

На рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности (χ) и относительной вязкости [$\eta_{\text{отн}}$] для бинарных систем ДЭСО— CH_3COOH и ДМСО— CH_3COOH . Система ДМСО—уксусная кислота была изучена и ранее [1]. Однако с целью сравнения рассмотрена и эта система. Как видно, максимумы на этих кривых появляются в области от 0,3 до 0,4 мольных долей сульфоксида, что может соответствовать комплексу состава 2 сульфоксид : 1 кислота.

На рис. 2 приведены эти же зависимости для смесей ДМСО— H_2SO_4 . Как видно из рис. 1 и 2, система ДЭСО—кислота по сравнению с системой ДМСО—кислота характеризуется большей вязкостью и меньшей электропроводностью. Максимум на кривой зависимости $\eta_{\text{отн}}$ от мол. дол. H_2SO_4 для ДЭСО (кр. 1) соответствует комплексу состава 1 : 1, а в случае ДМСО—2 ДМСО : 1 H_2SO_4 (кр. 2). Сущест-

вование комплексов 2 : 1 и 1 : 2 для смесей ДЭСО—H₂SO₄ было показано методом ЯМР в работе [3]. Если зависимости удельной вязкости имеют максимумы, то вид кривых электропроводностей имеет σ-образную форму. Отсутствие максимума в этом случае указывает на то, что электропроводность серной кислоты больше электропроводности взаимодействующей смеси. Очевидно, это связано с существованием в области от 0,4 до 0,7 мол. доли ДЭСО конкурирующих взаимодействий между молекулами ДЭСО с H₂SO₄, с одной стороны, и молекулами H₂SO₄—H₂SO₄—с другой. То обстоятельство, что в системе ДЭСО—H₂SO₄ при больших содержаниях серной кислоты имеет место ассоциативное взаимодействие молекул H₂SO₄, было показано на основании данных ЯМР-¹H [3]. Те же результаты одновременно указывали на отсутствие полностью протонированной формы ДЭСО. Это было установлено также на примерах ДМСО не только с карбоновыми [2], но и с сильными кислотами: метансульфоновой [5, 6], толуолсульфоновой [7], соляной [8]. Во всех этих работах полученные данные говорят о том, что единичная молекула сульфоксида не может быть протонирована. Это обстоятельство, на наш взгляд, можно хорошо объяснить на основе существования самоассоциативной структуры диалкилсульфоксидов. Протон кислоты как бы вклинивается в сетку ассоциатов молекул сульфоксидов и мигрирует между ними с большой скоростью (10¹³—10¹⁴ с⁻¹). Интересно отметить, что в системе диэтиловый эфир—серная кислота происходит ионизация (протонирование) эфира, и вместе с тем кривая зависимости удельной электропроводности проходит через максимум при $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 0,8$ мол. доли [9]. В спектрах ЯМР-¹H ДПСО и ДБСО добавление кислот также приводит к изменению спектральных характеристик этих сульфоксидов. Наблюдается заметный слабopольный сдвиг для α-CH₂ и β-CH₂ групп. Одновременно происходит изменение числа линий в сигналах этих групп.

Автор выражает благодарность Р. С. Арутюняну за помощь в работе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хазова И. В., Чесноков В. Ф. — ЖОХ, 1970, т. 40, вып. 1, с. 7.
2. Markarian Sh. A., Beylerian N. M. — Spectrochim. Acta, 1935, v. 41a, № 10, p. 1173 и ссылки, приведенные там.
3. Маркарян Ш. А. — ЖФХ, 1986, т. 60, № 10, с. 2616.
4. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, химия и хим. технология, 1985, т. 28, вып. 9, с. 18.
5. Williams T. M., Kreevoy M. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 21, p. 5499.
6. Кирилова А. П., Майоров В. Д., Серебрянская А. И., Либрович Н. Б., Гурьянова Е. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, № 11, с. 2435.
7. Kampshulte-Scheuing I., Zundel G. — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 11, p. 2363.
8. Bertoluzzi A., Bonora S., Fini G., Battaglia M. A., Monti P. — J. Raman. Spectr., 1981, v. 11, № 6, p. 430.
9. Рудницкая А. А., Майоров В. Д., Либрович Н. Б., Фиалков Ю. Я. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 5, с. 960.