

6. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е., Аветисян Н. Т., Мусеев В. Д. Термодинамические и кинетические закономерности синтеза полиамидокислот с алициклическими структурами в основной цепи.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2500.
7. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Адрова Н. А., Калниньш К. К., Дубнова А. М., Светличный В. М. Исследование реакции образования полиамидокислот.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2081.
8. Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Калориметрия как метод наблюдения за кинетикой реакций.— М.: 1971. (Препринт).

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
6.VIII.1980

УДК 541.64:547.426.1

ОБРАЗОВАНИЕ ОЛИГОАЦЕТАЛЕЙ ГЛИЦЕРИНА В УСЛОВИЯХ РЕДОКС-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ДИЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А.

Винилглицидиловый диэфир этиленгликоля (ВГЭ) — реакционноспособный бифункциональный мономер — широко исследуется в различных реакциях полимеризации и сополимеризации. Полимеры, полученные на его основе, обладают широким спектром ценных свойств и могут быть использованы в качестве эмалей [1], биологически активных веществ [2], вспенивателей [3] и др.

Поэтому изучение простых и технически доступных способов полимеризации ВГЭ является актуальной задачей.

В патенте [4] сообщалось о возможности полимеризации винилглицидиловых эфиров гликолов под воздействием органических и неорганических перекисей, различных окислительно-восстановительных систем. Однако сведения о структуре полученных продуктов, их свойствах и механизме полимеризации полностью отсутствуют.

Нами предпринята попытка осуществить полимеризацию ВГЭ в присутствии мягкой редокс-системы диалкилсульфид (R_2S) — перекись водорода. Для этого использованы диалкилсульфиды с различными радикалами: $R=CH_2-$, *изо*- C_3H_7- , *н*- C_4H_9 , *трет*- C_4H_9 .

Исходный ВГЭ очищали вакуумной перегонкой. Использовали фракцию со следующими константами: $T_{\text{кип}}=394\text{K}/800 \text{ Па}$; $n_D^{20}=1,4480$; $d_4^{20}=1,0333$. Чистота, по данным ГЖХ, 99,9%.

Полимеризацию проводили в водной среде при 343К. При этом протекала также окислительно-восстановительная реакция, приводящая к соответствующим сульфоксидам и сульфонам. Кристаллические сульфоны выделены и идентифицированы.

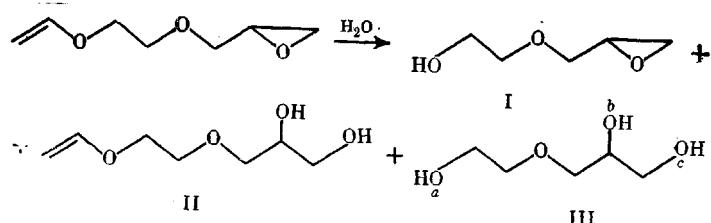
ВГЭ в процессе реакции превращается в смесь вязких продуктов с $M=400-600$, растворяющихся в большинстве органических растворителей и воде.

В ИК-спектре продукта реакции отсутствуют полосы поглощения винилоксигруппы ($820, 960, 1204, 1320, 1620, 1640, 3120 \text{ см}^{-1}$), а также полосы поглощения при $765, 915, 1120, 3040 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к эпоксидному кольцу. Полосы поглощения при $3400, 1650, 935 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным и деформационным колебаниям группы OH. Максимум в области 1735 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям группы C=O.

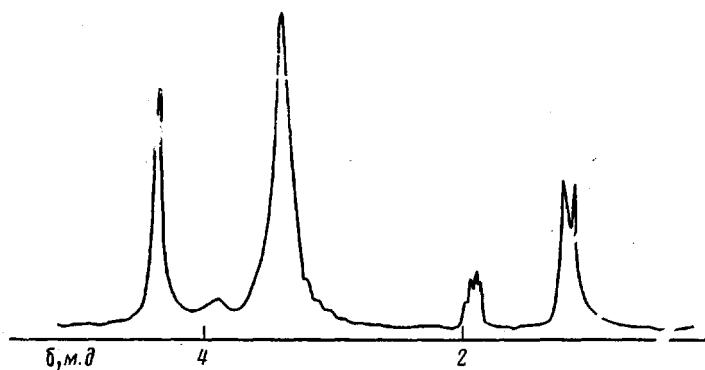
Спектр ПМР продукта состоит из трех сигналов: 4,55 (OH), 3,58 (мультиплет OCN_2 и OCN) и 1,29 м. д. (CH_3) с соотношением интенсив-

ностей 1:4,3:1. Сигнал метильных групп представляет собой дублет $J_{\text{H}, \text{CH}_3} = 7$ Гц (рисунок).

Таким образом, данные ИК- и ПМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что обычной полимеризации с участием двойной связи, характерной для винильных мономеров в условиях редокс-инициирования, не происходит, а функциональные группы ВГЭ в основном подвергаются гидролизу

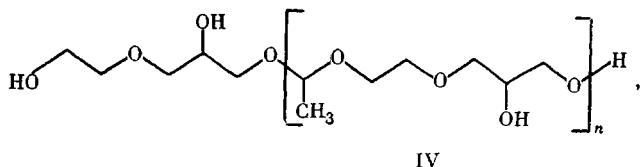


Образовавшиеся гидроксилсодержащие соединения — оксиэтиловый эфир глицидола I, винилоксиэтиловый эфир глицерина II и оксиэтиловый эфир глицерина III присоединяются далее к еще непрореагировавшим



ПМР-спектр продукта реакции ВГЭ с H_2O_2 и изо-пропилсульфидом (в ацетоне- D_6)

винилоксигруппам, что приводит преимущественно к олигоацеталям глицерина типа IV



где $n=2, 3$.

Однако это лишь одна из возможных изомерных олигоацетальных структур, образованная за счет гидроксила типа *c*. Примерно с той же вероятностью в этих процессах могут участвовать гидроксилы типа *a* и *b*, что приведет к олигоацеталиям, структурно-изомерным олигомеру IV.

Реальные олигомеры содержат, вероятно, все возможные комбинации ацетальных фрагментов, что подтверждается формами сигналов протонов CH_2O и CHO в спектре ПМР (широкие, плохо разрешенные мультиплеты).

Ацетализация и гидролитические превращения ВГЭ ускоряются уксусной кислотой, образующейся за счет окисления ацетальдегида — продукта

гидролиза винилоксигруппы, т. е. обнаруженная олигомеризация является автокатализитическим процессом. Наличие уксусной кислоты в олигомерах подтверждается их кислой реакцией ($\text{pH } 5$) и ИК-спектрами (полоса 1735 см^{-1}).

Отсутствие окислителя в реакционной среде должно полностью исключить реакцию окисления ацетальдегида. Для экспериментальной проверки этого вывода реакцию осуществляли в присутствии изопропилсульфида без добавки перекиси водорода. В ИК-спектре полученного продукта действительно отсутствует полоса группировки $\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, в условиях данной реакции образуются продукты гидролиза ВГЭ либо по двойной связи, либо по эпоксицольцу, а также продукты их дальнейшего взаимодействия.

Характеристики сульфонов

Сульфон	Найдено, %			Вычислено, %			$T_{\text{пл.}} \text{ К}$		ИК-спектры, см^{-1}
	C	H	S	C	H	S	экспери- мент	лит. дан- ные	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	25,31	6,94	33,62	25,50	6,40	34,0	380–381	382	1100, 1370
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2$	53,68	10,05	17,71	53,90	10,30	17,9	314–315	316	1100, 1370
тетр- $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2$	53,72	10,11	17,80	53,90	10,30	17,7	393–394	—	1100, 1370

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещали 0,02 моля ВГЭ, 0,006 моля 30%-ной H_2O_2 и 0,002 моля дигексилсульфида; смесь термостатировали 6 ч при 343К. Для нейтрализации кислой реакции среды добавляли соду. Выпавшие после удаления воды белые кристаллы сульфона отфильтровывали (таблица). Оставшийся вязкий продукт высушивали в вакууме (266,6 Па, 298К) до постоянной массы. Для полученных продуктов определяли выход и ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минакова Т. Т., Атавин А. С., Морозова Л. В. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 1, с. 152.
2. Воронков М. Г., Тизенберг Г. М., Кузнецов И. Г., Платонова А. Т., Минакова Т. Т., Атавин А. С., Морозова Л. В. В кн.: Факторы внешней среды и здоровье. Иркутск: Иркутский медицинский ин-т, 1975, вып. 128, с. 55.
3. Минакова Т. Т., Леонов С. Б., Морозова Л. В., Усманова Т. А., Рогинская Л. В., Атавин А. С. А. с. 589027 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1978, № 3.
4. Мэрдох Г. К., Шнайдер Г. Дж. Пат. 2949474 (США). – Опубл. в РЖХим, 1963, № 16Т 48П.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
6.VIII.1980