

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С α -ОКИСЯМИ

Терентьев В. И., Дувакина Н. И., Николаев А. Ф.

Известно, что простые циклические эфиры, в том числе и эпоксиды, легко полимеризуются в условиях радикального или радиационного инициирования в присутствии малеинового ангидрида (МА). Так, Суга и Айяма [1] изучали инициированную свободными радикалами полимеризацию окиси циклогексена в присутствии МА. Они установили, что при использовании в качестве радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты продуктом реакции является простой полиэфир, в случае ди-*тет*-бутилпероксида продукт реакции представляет собой смесь простого полиэфира, аддукта МА с простым полиэфиром и сложного эфира. В работе [2] исследована полимеризация окиси циклогексена и пропиленоксида под действием УФ-света в присутствии МА. В качестве продуктов реакции идентифицированы простые полиэфиры и аддукты МА с полиэфирами.

По мнению авторов работы [1], реакция состоит из трех стадий: радикального инициирования, катионного роста цепи и радикального обрыва. Возникновение катионных центров объясняют донорно-акцепторным взаимодействием МА с радикалом эпоксида, образующимся при отрыве от последнего атома водорода радикалом инициатора. Однако поскольку α -окисная группа является донорной, то возможно и непосредственное межмолекулярное взаимодействие МА с этой группой. Результатом этого взаимодействия может явиться активация эпоксида, достаточная для протекания полимеризационных процессов. В настоящей работе с помощью методов электронной и ПМР-спектроскопии была предпринята попытка обнаружения такого взаимодействия. Исследовали пропиленоксид (ПО), эпихлоргидрин (ЭХГ), бутилглицидиловый эфир (БГЭ).

Окиси сушили над гидридом кальция и дважды перегоняли. Отбирали фракции с т. кип. 34°/1013 гПа, n_D^{20} 1,3662 (ПО); 116°/1013 гПа, n_D^{20} 1,4379 (ЭХГ); 45°/6,7 гПа, n_D^{20} 1,4187 (БГЭ). МА использовали марки ч.д.а. и перед употреблением перекристаллизовывали из хлороформа (т. пл. 53°). Малеиновую кислоту (МК) и окись мезитила (ОМ) перед употреблением очищали перекристаллизацией из хлороформа (т. пл. 130°) и перегонкой (фракция 18°/6,7 гПа) соответственно. Чистоту ОМ контролировали спектрофотометрически по коэффициенту мольного погашения коротковолновой полосы поглощения $\epsilon_m = 1034 \text{ м}^2/\text{моль}$.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометрах СФ-4А и «Спекорд УВ-ВИС». Химические сдвиги винильных протонов определяли на спектрометре «Тесла БС-487-Ц» с рабочей частотой 80 МГц при комнатной температуре. Внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан.

Из представленных в табл. 1 данных по максимумам полос электронного поглощения λ_m МА и ОМ в различных средах видно, что переход от этанола к ПО сопровождается для МА увеличением $\lambda_m \rightarrow \pi^*$ -перехода, а для ОМ, наоборот, уменьшением.

С точки зрения электронной спектроскопии МА и ОМ подобны, так как электронные переходы в них обусловлены поглощением сопряженного карбонильного хромофора; поэтому следовало бы ожидать и одинакового спектроскопического поведения рассматриваемых соединений при изменении свойств среды. Для α,β -ненасыщенных кетонов экспериментально установлено [3], что переход к более полярным гидроксилсодержащим растворителям сопровождается батохромным сдвигом для $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы и гипсохромным для $n \rightarrow \pi^*$ -полосы.

Полученные результаты полностью подтверждают известные закономерности лишь в случае ОМ. Для МА положение обсуждаемых полос несколько необычно: $n \rightarrow \pi^*$ -полоса МА в этаноле претерпела существен-

Таблица 1

Длины волн максимального поглощения (λ_m) МА и ОМ
для $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -полос в зависимости от среды *

Среда (растворитель)	$\lambda_m(\pi \rightarrow \pi^*)$, нм		$\lambda_m(n \rightarrow \pi^*)$, нм	
	МА *	ОМ	МА	ОМ
Этанол	208 $7,8 \cdot 10^{-2}$	237 $3,5 \cdot 10^{-1}$	— **	312 50
ПО	216 $1,3 \cdot 10^{-1}$	233 $2,4 \cdot 10^{-1}$	290–310 (плечо) 50	323 50

* Концентрация МА и ОМ (в моль/м³) для данного перехода и растворителя приведена под соответствующим значением λ_m .

** Полоса не наблюдается.

ный гипсохромный сдвиг и не наблюдается из-за перекрывания более интенсивной $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосой, в то время как $\lambda_m \pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в этаноле на 8 нм меньше, чем в ПО, а $n \rightarrow \pi^*$ -полоса МА в ПО отчетливо проявляется в виде плеча на хвосте $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы. Таким образом, в менее полярном растворителе (ПО) $\lambda_m \pi \rightarrow \pi^*$ -полосы больше, чем в более полярном и гидроксилсодержащем (этаноле).

Наблюдаемые эффекты можно, очевидно, объяснить различиями в механизмах межмолекулярного взаимодействия ангидрида с ПО и этанолом. Сильное влияние этанола на $n \rightarrow \pi^*$ -переход предполагает его взаимодействие с карбонильной группой МА за счет образования водородной связи [4]. Для ПО, по-видимому, имеет место специфическое межмолекулярное взаимодействие, затрагивающее π -систему МА и обусловливающее уменьшение энергии коротковолнового перехода в ангидриде вследствие стабилизации образующегося возбужденного молекулярного комплекса [5].

Для проверки этих предположений были измерены химические сдвиги δ винильных протонов в МА, ОМ и МК в различных электронодонорах (ПО, ЭХГ, БГЭ) и этаноле (табл. 2). Можно видеть, что значения δ (МА) в ПО, ЭХГ и БГЭ заметно отличаются от таковых в этаноле, а химические сдвиги винильных протонов ОМ в ПО и МК в α -окисях и этаноле вполне сопоставимы и соответствуют δ (МА) в этаноле.

Слабоцветный сдвиг винильных протонов МА в исследованных α -окисях по сравнению с δ (МА) в этаноле, а также δ (МК) в этаноле и окисях и δ (ОМ) в этаноле и ПО, свидетельствует о наличии специфического межмолекулярного взаимодействия МА с эпоксидами и в его основном состоянии. При этом величина δ (МА) определяется строением α -окиси и корре-

Таблица 2

Химические сдвиги винильных протонов (δ) МА, ОМ и МК
в различных электронодонорах и этаноле *

Электроно- донор	δ , млн.-%		
	МА	ОМ	МК
ПО	7,29	6,40	6,48
ЭХГ	7,15	—	6,29
БГЭ	7,02	—	6,24
Этанол	6,48	6,31	6,55

* Концентрация МА, ОМ и МК 500 моль/м³.

лирует для ПО и ЭХГ с рассчитанным для них электронным зарядом на атоме кислорода окисного цикла [6].

Существование специфического межмолекулярного взаимодействия α -окисей с МА в основном состоянии последнего в отсутствие радикальных инициаторов позволяет говорить о первичности этого взаимодействия по отношению к возникновению радикалов окисей, а следовательно, и о значимости его для процесса полимеризации эпоксидов в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suga S., Aoyama H. Free-radikal induced polymerization of epoxides in the presence of maleic anhydride.— J. Polymer Sci., A, 1969, v. 7, № 1, p. 1237.
2. Suga S., Arai S., Yamamuro E. Light-induced polymerization of epoxide.— Kogyo Kagaku Zasshi, 1969, v. 72, № 1, p. 296.
3. Штерн Э., Тимmons К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1964, с. 60.
4. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 140.
5. Барлтроп Дж., Коул Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 131.
6. Мулдахметов З. М., Аялбергенов К. А., Май И. И., Фазылов С. Х. Структура производных окиси этилена. Алма-Ата: Наука, 1973, 150 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
15.VII.1980