

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ  
И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ  
В ОЛИГОЭФИРАХ НА ОСНОВЕ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА  
И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА МЕТОДОМ ЯМР<sup>13</sup>С**

*Булай А.Х., Урман Я.Г., Слоним И.Я.,  
Филиппенко Д.Я., Строкова Л.Д., Булгакова М.А.*

Методом ЯМР <sup>13</sup>С определены природа и концентрация концевых групп и проведен анализ структурных изомеров и композиционных последовательностей в олигоэфирах на основе окиси пропилена и малеинового ангидрида, содержащих короткие блоки окиси пропилена.

Олигоэфиры на основе окиси пропилена (ОП) и малеинового ангидрида (МА) широко применяются в строительстве и машиностроении в качестве связующих для стеклопластиков. На свойства ненасыщенных олигоэфиров и композиций на их основе существенное влияние оказывают строение цепи, природа и концентрация концевых групп [1].

Таблица 1  
Олигоэфиры на основе ОП и МА

Мольное соотношение ОП:МА	T°	Катализатор	Кислотное число	M
1:1	120	LiCl	3,4	1070
1,5:1	98	LiCl	21,0	900
2,5:1	24	Без катализатора	9,0	700

Мономерное звено ОП несимметрично и содержит истинный асимметрический центр: влияние изомерии положения и стереоизомерии заметно усложняет спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C полимеров на основе ОП. Ранее для высокомолекулярных сополимеров ОП и МА методом ЯМР <sup>1</sup>H [2] удалось изучить распределение мономеров и структурных изомеров (присоединение звеньев ОП по типу «голова к голове», «хвост к хвосту», «голова к хвосту») в цепи. Для олигоэфиров на основе ОП и МА анализ структурных изомеров и композиционных последовательностей затруднен из-за наличия концевых групп, которые в еще большей степени усложняют спектры ЯМР.

В данной работе мы поставили перед собой задачу определить природу и концентрацию концевых групп и провести анализ структурных изомеров и композиционных последовательностей в олигоэфирах на основе ОП и МА, содержащих короткие блоки ОП.

Исследовали олигоэфиры на основе ОП и МА, полученные одностадийным синтезом (табл. 1). В качестве модельных соединений были использованы пропиленгликоль-1,2, структурный изомер дипропиленгликоля «хвост к хвосту», технический дипропиленгликоль, а такжеmono- и дималеинаты этих диолов.

Спектры ЯМР <sup>13</sup>С регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» методом Фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами, а также в режиме «неполной развязки от протонов». Для оценки влияния ядерного эффекта Оверхаузера был применен метод стробирующей развязки. Оказалось, что для сигналов групп CH<sub>2</sub>R и CH<sub>2</sub>R (где R=OH, O—, OC(O)) усиление за счет ядерного эффекта Оверхаузера практически одинаково.

Растворителем служил ацетон; внутренний эталон — гексаметилдисилоксан, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилана принят нами 2,4 м.д.

Анализ технического дипропиленгликоля был проведен на газожидкостном хроматографе марки «Цвет-104».

Таблица 2

Отнесение сигналов фрагмента  $R_1O-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OR}_2$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  пропиленгликоля-1,2, технического дипропиленгликоля и регулярно-чредующегося олигоэфира на основе ОП и МА (ОП : МА = 1 : 1)

$R_1$	$R_2$	Химические сдвиги сигналов атомов углерода, $\delta$ , м.д. *		
		$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}$
H	Пропиленгликоль			
	H	19,82	68,48	68,96
H	Дипропиленгликоль —CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH	20,01 } ** l 19,88 }	75,71 } e 74,95 } f	66,91 } i 67,45 } h
H	—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH	20,01 }	77,81 } a	66,91 } i
		19,88 }	77,57 } b	66,73 } j
HOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—	H	18,50 } 17,34 }	66,91 } i 66,54 } k	76,57 } d 74,17 } g
HOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> —	H	16,91 } 16,86 }	66,91 } i 66,54 } k	77,81 } a 77,19 } c
	ОП : МА = 1 : 1			
~C(O)	—C(O)~	16,69 h	67,10 d	70,02 c
H	—C(O)~	20,01 g	70,88 b	65,84 e
~C(O)—	H	16,69 h	65,35 f	73,66 a

\* Буквенные обозначения сигналов в спектре дипропиленгликоля как на рис. 1 и в спектре олигоэфира с ОП : МА = 1 : 1 как на рис. 2.

\*\* Химические сдвиги сигналов стереохимических изомеров.

Таблица 3

Содержание звеньев ОП в композиционных последовательностях, структурных изомерах и в концевых группах в олигоэфирах на основе ОП и МА

Структурные изомеры и композиционные последовательности *	Содержание звеньев ОП (в долях)		
	мольное исходное соотношение ОП : МА		
	1 : 1	1,5 : 1	2,5 : 1
МА — $\overline{\text{OP}}^k$	0,18	0,08	0,06
МА — $\overline{\text{OP}}^k$	0,09	0,02	0,04
МА — ОП — МА	0,73	0,66	0,12
МА — $\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	0,0	0,075	0,11
МА — $\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	0,0	0,05	0,13
МА — $\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	0,0	0,04	
МА — $\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	0,0	0,075	0,47
ОП — $\overline{\text{OP}} - \text{OP}$	0,0	0,0	
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^k$	0,0	0,0	
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^k$	0,0	0,0	0,04
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^k$	0,0	0,0	
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^k$	0,0	0,0	0,04

\*  $\overline{\text{OP}}$  звено  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ;  $\overline{\text{OP}}$  звено  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ; МА звено  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{C}(\text{O})-$ ; ОП<sup>k</sup> — концевое звено.

**Технический дипропиленгликоль.** В спектре технического дипропиленгликоля (рис. 1) в области 16–22 м.д. наблюдали четыре пика (два из которых расщеплены), а в области 60–80 м.д.— одиннадцать. Отнесение сигналов (табл. 2) выполнено путем сравнительного анализа со спектрами пропиленгликоля и дипропиленгликоля «хвост к хвосту», а также с помощью спектров, снятых в режиме «неполной развязки от протонов». По соотношению интенсивностей сигналов рассчитано, что в техническом

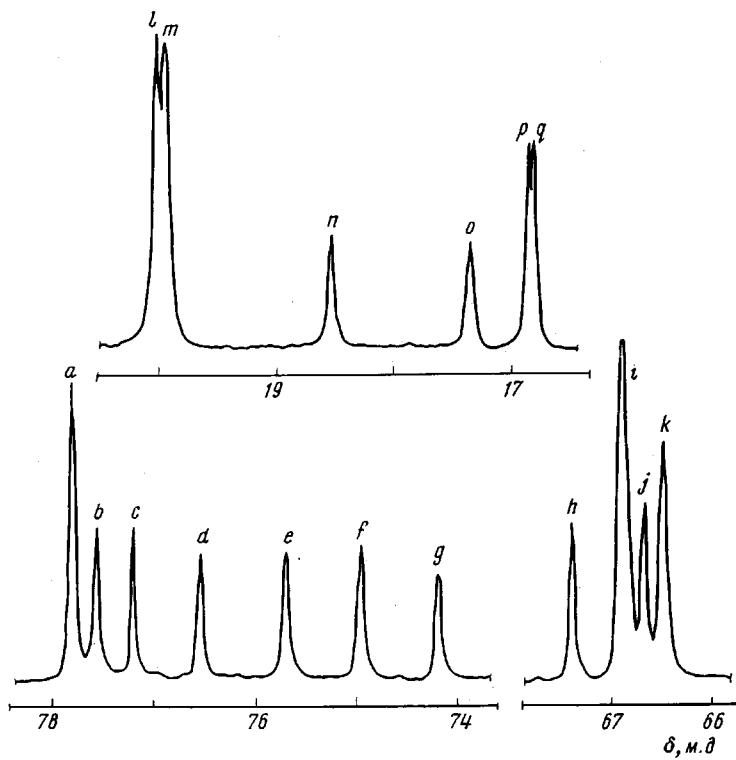


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора технического дипропиленгликоля в ацетоне (число накоплений 3000)

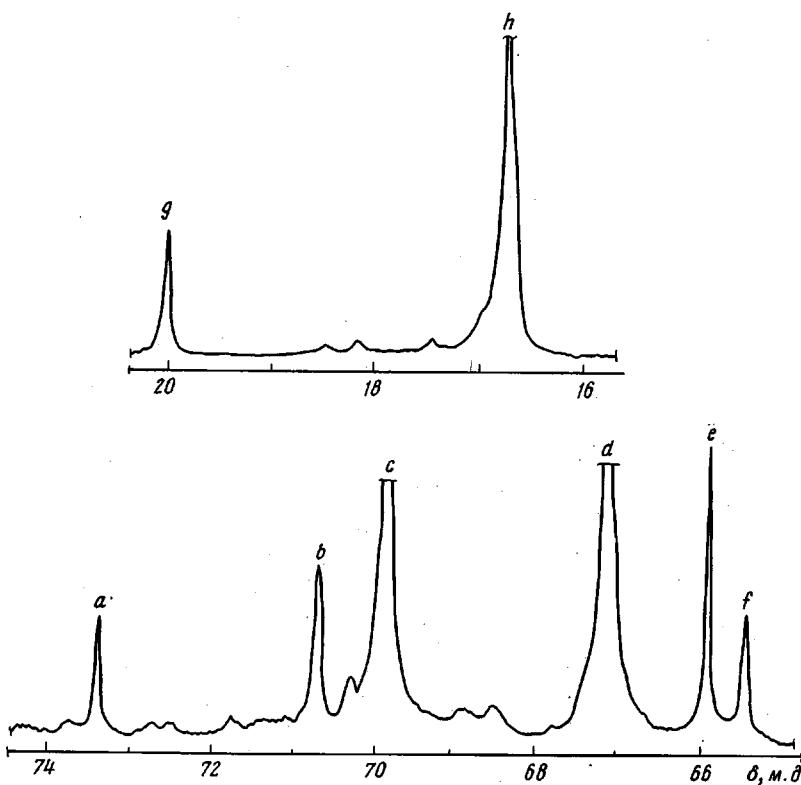


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора регулярно чередующегося олигоэфира ОП с МА в ацетоне. Область сигналов 16–22 м.д. и 60–80 м.д. (число накоплений 5000)

Таблица 4

Отнесение сигналов фрагмента  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$   
дималеината технического дипропиленгликоля  $\text{R}_1-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OR}_2$

$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	Химические сдвиги сигналов атомов углерода, $\delta$ , м.д. **		
		$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}$
$\sim \text{C}(\text{O})-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$	16,80 } * o		71,90 f
		16,69 } p	71,90 f	
$\sim \text{C}(\text{O})-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})$	16,80 } o	73,95 c	71,61 g
		16,69 } p		
$\sim \text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	$-\text{C}(\text{O}) \sim$	17,37 n	68,67 k	74,68 } a
$\sim \text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	$-\text{C}(\text{O}) \sim$	18,42 } l	69,15 } i	74,80 } b
		18,12 } m	69,04 } j	73,04 } d
				72,77 } e

\* Химические сдвиги сигналов стереохимических изомеров.

\*\* Буквенные обозначения сигналов в спектре дималеината дипропиленгликоля.

Таблица 5

Отнесение сигналов фрагмента  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$   
(область сигналов 60–80 м.д.) олигоэфира на основе ОП и МА с мольным  
соотношением ОП : МА = 2,5 (С – атом, дающий сигнал)

Последовательность	Структурная формула	Буквенные обозначения сигналов в спектре олигоэфира (рис. 4); химические сдвиги $\delta$ , м.д.	
		$\text{CH}_2$	$\text{CH}$
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^*$	$\sim \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	a	j
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^*$	$\sim \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	j	b, c
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^*$	$\sim \text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	b, c	j
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}^*$	$\sim \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	j	a
$\text{MA} - \overline{\text{OP}}^*$	$\sim (\text{O})\text{COCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	f	k
$\text{MA} - \overline{\text{OP}}^*$	$\sim (\text{O})\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	l	d
$\text{MA} - \overline{\text{OP}} - \text{MA}$	$\sim (\text{O})\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O}) \sim$	j	g
$\text{MA} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim (\text{O})\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$	c	e
$\text{MA} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim (\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	h	e
$\text{MA} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim (\text{O})\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	e	e
$\text{MA} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim (\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$	i	c
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$	b	b
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	b	c, e
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$	c, e	b
$\overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}} - \overline{\text{OP}}$	$\sim \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	c, d	c, e

дипропиленгликоле содержание (в долях) структурных изомеров «голова к голове», «голова к хвосту» и «хвост к хвосту» равно соответственно 0,20, 0,58 и 0,22; при этом каждый структурный изомер представляет собой эквимольную смесь двух стереохимических изомеров. Полученные результаты согласуются с данными хроматографического анализа.

Чередующийся олигоэфир на основе ОП и МА. Поскольку в цепи этого олигоэфира нет рядом стоящих звеньев ОП, спектр его сравнительно прост (рис. 2): в области 16–22 м.д. имеются два, а в области 60–80 м.д.—шесть сигналов. Область сигналов олефиновых и карбонильных атомов углерода не рассматривали, так как отнесение этих пиков затруднено вследствие малой разницы химических сдвигов сигналов различных последовательностей. Отнесение сигналов ОП (табл. 2) выполнено по аналогии

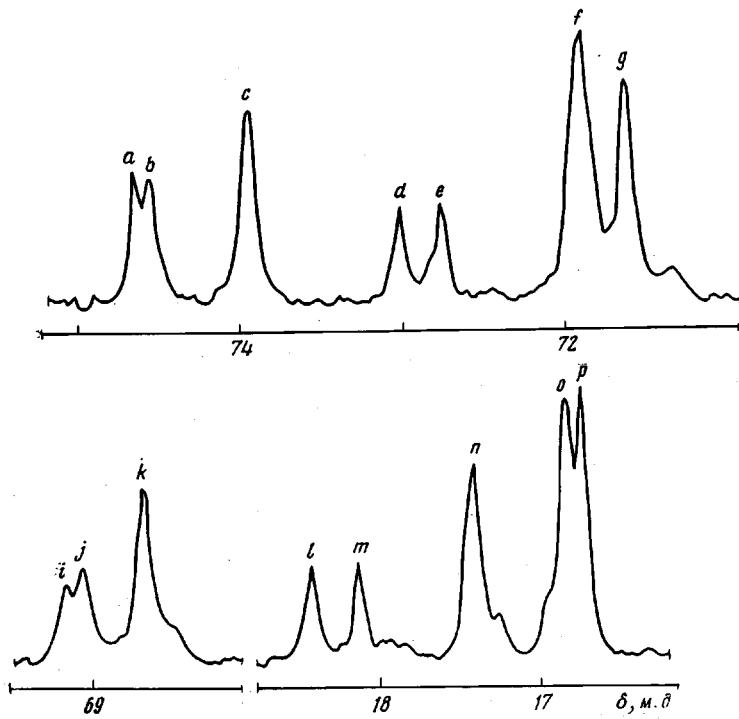


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора дималеината технического дипропиленгликоля в ацетоне; область сигналов 16–22 м.д. и 60–80 м.д. (число накоплений 5000)

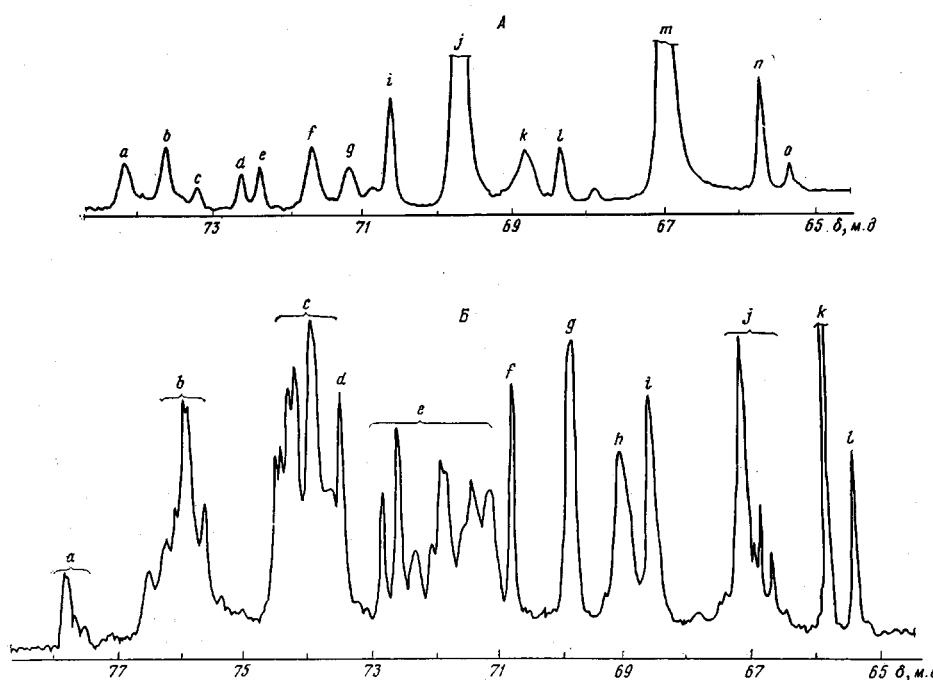


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора олигоэфира ОП и МА при соотношении ОП : МА = 1,5 (A) и 2,5 (B) в ацетоне; область сигналов 60–80 м.д., число накоплений 25 000 (A) и 32 000 (B)

с отнесением в углеродном спектре гидролизованного полипропиленгликольадипината [3]. По соотношению площадей сигналов  $a-f$  определено содержание первичных ( $O$ ) $COCH_2(CH_3)CH_2OH$  (МА —  $\bar{O}P^k$ ) и вторичных ( $O$ ) $COCH_2CH(CH_3)OH$  (МА —  $\bar{O}P^k$ ) концевых групп (табл. 3).

Низкое значение кислотного числа (табл. 1) позволяет практически исключить из рассмотрения концевые кислотные группы. Это замечание касается также и двух других олигоэфиров.

**Дималеинат технического дипропиленгликоля.** Спектр этого соединения приведен на рис. 3. Отнесение сигналов (табл. 4) выполнено на основе результатов анализа технического дипропиленгликоля, сравнением со спектрами дималеината дипропиленгликоля «хвост — хвост» и с помощью расчета по аддитивной схеме. Расчет проведен на основе спектра пропиленгликоля по инкрементам заместителей  $R_1$  и  $R_2$ , величины которых найдены из данных табл. 2.

**Олигоэфиры на основе ОП и МА с  $1 < OP : MA < 2$ .** Спектр олигоэфира с  $OP : MA = 1,5$  (область сигналов 60–80 м.д.) приведен на рис. 4, A. Сравнительный анализ спектров (рис. 2–4) показывает, что спектр олигоэфира с  $1 < OP : MA < 2$  является суперпозицией спектров регулярно чередующегося олигоэфира ОП и МА (рис. 2) и дималеината технического дипропиленгликоля (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в цепи исследуемого олигоэфира имеются изолированные звенья ОП (последовательность МА — ОП — МА, сигналы  $j, m$ ) и короткие блоки из двух звеньев ОП (последовательности МА —  $\bar{O}P - \bar{O}P - MA - b, g$ ; МА —  $\bar{O}P - \bar{O}P - MA - a, f, l$ ; МА —  $\bar{O}P - \bar{O}P - MA - d, e, k$ ), а также первичные ( $\sim \bar{O}P^k c, o$ ) и вторичные ( $\sim \bar{O}P^k l, n$ ) концевые группы.

По соотношению площадей сигналов  $a-o$  проведен композиционный и структурный анализ и определено содержание концевых групп (табл. 3). Полученные результаты показывают, что распределение структурных изомеров в последовательностях из двух звеньев не подчиняется статистике Бернулли. Коэффициент нерегулярности  $B$  цепи олигоэфира, состоящий из звеньев ОП и МА, можно оценить по формуле, аналогичной приведенной в работе [4]

$$B = [(N - \bar{l}_{op}) / (N - 1) \bar{l}_{op}] + 1,$$

где  $N$  — общее число звеньев ОП и МА,  $\bar{l}_{op}$  — средняя длина блоков ОП. Величину  $N$  можно рассчитать по сигналам концевых групп и исходя из состава олигоэфира. Для олигоэфира, спектр которого приведен на рис. 4, A, величина  $\bar{l}_{op} = 1,30$ , а  $B = 1,77$ .

**Олигоэфир ОП и МА с  $OP : MA > 2$ .** Спектр олигоэфира с  $OP : MA = 2,5$  (область сигналов 60–80 м.д., рис. 4, B) чрезвычайно сложен. Это обусловлено структурной и стереохимической изомерией цепи, содержащей блоки ОП из двух и трех звеньев, а также наличием различных композиционных последовательностей. Отнесение сигналов (табл. 5) выполнено с помощью расчета по аддитивной схеме, а также путем сравнительного анализа спектров технического дипропиленгликоля (рис. 1) и его дималеината (рис. 3), регулярно чередующегося олигоэфира ОП и МА (рис. 2) и высокомолекулярных полипропиленоксидов регулярного и нерегулярного строения [5]. Из-за перекрывания сигналов содержание триад МА —  $\bar{O}P - \bar{O}P$ , МА —  $\bar{O}P - \bar{O}P$  и ОП — ОП — ОП удалось определить только суммарно. Это же относится к диадам  $\bar{O}P - \bar{O}P^k$ ,  $\bar{O}P - \bar{O}P^k$  и диадам  $\bar{O}P - \bar{O}P^k$ ,  $\bar{O}P - \bar{O}P^k$  (табл. 3).

Полученные результаты дают возможность с помощью ЯМР-спектроскопии  $^{13}C$  более детально изучить строение промышленно важных олигомеров и полимеров, содержащих в цепи звенья окиси пропилена, — полиэфирных пластификаторов, ненасыщенных полиэфиров, термоэластопластов на основе поликарбонатов, простых и сложных полиэфиров, используемых при синтезе полиуретанов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М.: Химия, 1977, с. 144.
2. Schaefer J., Katnik R. J., Kern J. Macromolecules, 1968, v. 1, N 2, p. 101.
3. Булай А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Барштейн Р. С., Горбунова В. Г., Сорокина И. А. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 9, с. 2080.
4. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Барштейн Р. С., Калинина В. С. Высокомолек. соед. А., 1975, т. 17, № 7, с. 1530.
5. Oguni N., Shinohara S., Lee K. Polymer J., 1979, v. 11, N 10, p. 755.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
16.X.1980

### STUDY OF STRUCTURAL ISOMERS AND COMPOSITIONAL SEQUENCES IN OLIGOESTERS ON THE BASIS OF PROPYLENE OXIDE AND MALEIC ANHYDRIDE BY $^{13}\text{C}$ NMR METHOD

*Bulai A. Kh., Urman Ya. G., Slonim I. Ya.,  
Filippenko D. Ya., Strokova L. D., Bulgakova M. A.*

#### Summary

By  $^{13}\text{C}$  NMR method the nature and concentration of end groups have been determined, and the structural isomers and compositional sequences in oligoesters on the basis of propylene oxide and maleic anhydride containing the short blocks of propylene oxide have been analysed.