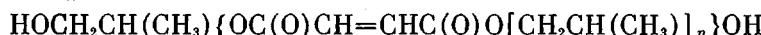


© 1991 г. В. П. Пшеницына, Д-М. Я. Филиппенко  
**О ПРОЯВЛЕНИИ ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ  
 В ИК-СПЕКТРАХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

Методом ИК-спектроскопии исследованы ненасыщенные полиэфиры на основе малеинового ангидрида и окиси пропилена с различной степенью *цис*-*транс*-изомеризации. Варьирование изомерного состава приводит к изменению конформации цепи олигоЕфира. В ИК-спектрах сделаны отнесения полос поглощения к *S*-*цис*- и *S*-*транс*-конформерам (положение группы C=O и C=C относительно C-C-связи): соответственно 1215 и 1295 см<sup>-1</sup>. Повышенная реакционная способность *транс*-изомера олигоЕфира в реакции сополимеризации со стиролом обусловлена преобладанием *S*-*транс*-конформера.

Известно [1], что полиалкиленгликольфумараты (*транс*-изомеры) отличаются большей реакционной способностью при отверждении, чем полиалкиленгликомалеинаты (*цис*-изомеры). Не исключено, что эти различия могут быть обусловлены конформационной структурой цепи олигомера, в частности пространственным расположением двойной связи обоих типов по отношению к карбонильной группе. Разработанные в последние годы [2] полимеризационные методы получения ненасыщенных полиэфиров на основе окисей алкиленов и малеинового ангидрида в отличие от традиционной поликонденсации позволяют получать *цис*-изомеры, которые каталитическим путем могут быть превращены в ряд олигомеров с определенной степенью *цис*-, *транс*-изомеризации. В настоящей работе исследовали влияние степени изомеризации на конформацию цепи ненасыщенных полиэфиров методом ИК-спектроскопии.

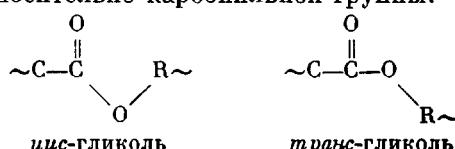
Синтез ненасыщенных полиэфиров (ПНОП) проводили при 45–50° и мольном соотношении окиси пропилена, малеинового ангидрида и пропиленгликоля — обрывателя цепи — (1,8–2,0) : 1 : 0,15 в присутствии 0,1–1,0% Ti(OBu)<sub>4</sub>. *Цис*-*транс*-изомеризацию ПНОП осуществляли в присутствии 0,1–1,0% пиридинина при 180–200°. Получали ПНОП следующей общей формулы с  $M=1100\pm100$ :



Количество гидроксильных групп определяли методом ИК-спектроскопии [3], состав ПНОП (длину гликольного остатка  $n$ ) — методом ПМР по отношению сигналов протонов звеньев окиси пропилена и олефиновых протонов и степени *цис*-*транс*-изомеризации  $i$  по площадям сигналов  $S_m$  малеинатных и фумаратных звеньев ( $i=S_\phi/(S_m-S_\phi)$ ). Синтезированный ПНОП практически не содержит концевых карбоксильных групп (кислотное число 2 мг КОН/г, гидроксильное число 90–100 мг КОН/г), средняя длина гликольного остатка  $n=2$  и  $i=0,05–1$ . На основе ПНОП готовили 70%-ные растворы в стироле, которые отверждали при комнатной температуре в присутствии 3 мас.ч. гидроперекиси изопропилбензола в 8 мас.ч. ускорителя ИК на 100 мас.ч. полиэфирной смолы.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75». Образцы неотверженных полиэфиров готовили в виде тонких пленок на пластинках КBr отверженных полиэфиров в виде прессованных дисков с КBr.

В макромолекуле ПНОП имеется несколько шарнирных связей, около которых может происходить внутреннее вращение. Поворот около связи C—O приводит к различному пространственному расположению гликолевого фрагмента относительно карбонильной группы:



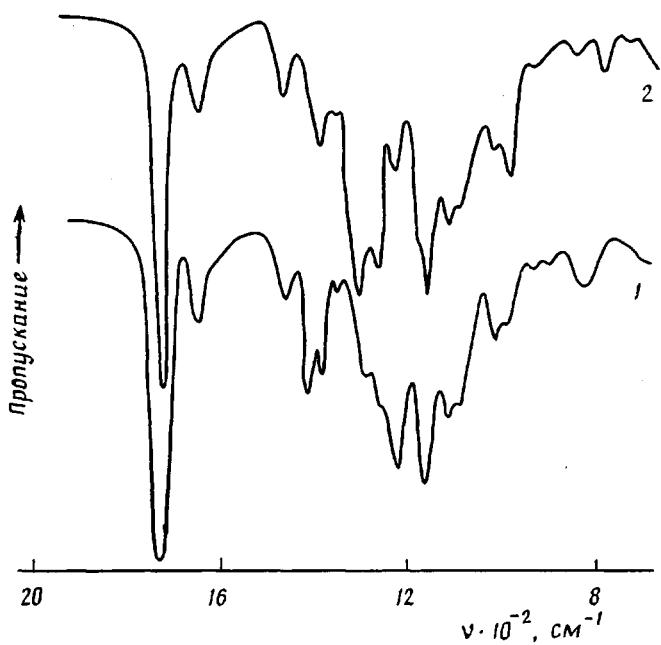


Рис. 1

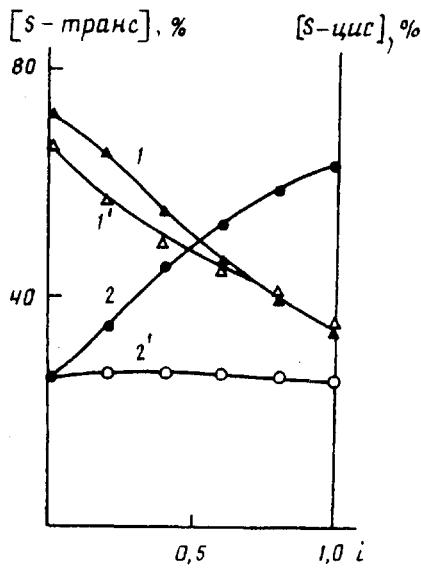
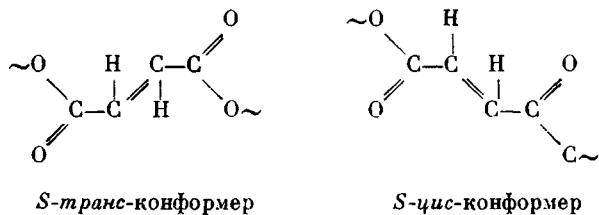


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ПНОП с различной степенью изомеризации  $i=0$  (1) и  $0,77$  (2)

Рис. 2. Зависимость конформационного состава ПНОП от степени изомеризации. Показано содержание *S*-*цис*- (1, 1') и *S*-*транс*-конформеров (2, 2') до (1, 2) и после отверждения (1', 2')

Вращение около связи С—С приводит к изменению пространственного расположения двойной связи относительно карбонильной группы:



**Частоты и интенсивности связи С=О в зависимости от степени изомеризации ПНОП**

Степень изомеризации	$\nu_{C=O}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu(\nu_{C=O} - \nu_{C=C})$ , см <sup>-1</sup>	$D\nu_{C=O}/D\nu_{C=C}$
0*	1729	85	5,0
0,66	1725	82	6,0
0,77	1723	79	6,9
1,00	1721	77	7,5

\* Малеинат.

Проявление обоих типов поворотной изомерии в ИК-спектрах относится к области 1100–1300 см<sup>-1</sup>.

ИК-спектры ПНОП с различной степенью изомеризации представлены на рис. 1. В спектрах имеются различия, проявляющиеся в сдвиге полос поглощения, появлении новых полос, изменении их относительной интенсивности. Так, в спектрах *цик*-изомера ПНОП проявляются полосы, связанные с колебаниями СН у двойной связи 1405 см<sup>-1</sup>; для *транс*-изомера 780 см<sup>-1</sup> [4]. В зависимости от степени изомеризации наблюдается сдвиг частоты карбонильной группы (С=О) и изменение соотношения интенсивности полос поглощения карбонильной группы и двойной связи  $D_{C=O}/D_{C=C}$  (данные приведены в таблице). Существенные различия в спектрах относятся к области 1100–1300 см<sup>-1</sup>. В работе [5], посвященной изучению поворотной изомерии в ПММА, полосу 1193 см<sup>-1</sup> авторы относят к проявлению более энергетически выгодной *цик*-конформации при вращении около связи С–О, а 1170 см<sup>-1</sup> к *транс*-конформеру, стабилизированному водородной связью [6]. В рассматриваемом нами случае в спектре как *транс*-, так и *цик*-изомера ПНОП проявляется полоса 1160 см<sup>-1</sup>, не изменяющая интенсивности. Можно полагать, что *транс*- и *цик*-изомеры имеют одинаковую *транс*-гликоль конформацию гликолового фрагмента. В дальнейшем использовали эту полосу как внутренний стандарт при оценке интенсивности полос 1200–1300 см<sup>-1</sup>.

Как видно из спектров в области 1200–1300 см<sup>-1</sup>, *цик*-изомер ПНОП имеет сильную полосу поглощения 1215 см<sup>-1</sup>, а *транс*-изомер – 1295 и 1260 см<sup>-1</sup>. Эту область в работе [6] связывают с проявлением вращения около связи С–С. Чтобы сделать отнесение полос к определенному типу конформеров, проанализируем данные по частотам и интенсивностям полос поглощения  $\nu_{C=O}$  и  $\nu_{C=C}$  по данным таблицы.

Из работы [7] следует, что основные спектральные различия *S*-*цик*- и *S*-*транс*-конформеров следующие: во-первых,  $\nu_{C=O}$  *S*-*цик* больше, чем  $\nu_{C=O}$  *S*-*транс*; во-вторых, разность между частотами  $\nu_{C=O}$  и  $\nu_{C=C}$  больше для *S*-*цик*, чем для *S*-*транс*; в-третьих, относительная интенсивность  $D\nu_{C=O}/D\nu_{C=C}$  для *S*-*транс*- больше, чем *S*-*цик*-конформера. Из этих положений и данных таблицы следует, что в *цик*-изомере ПНОП равновесие смещено в сторону *S*-*цик*-конформера, а переход малеинат – фумарат сопровождается увеличением доли *S*-*транс*-конформера. Исходя из этого, можно полосу 1215 см<sup>-1</sup> отнести к проявлению *S*-*цик*-конформера, а 1295 и 1260 см<sup>-1</sup> – к *S*-*транс*-конформеру.

Основной подход к количественной оценке мольной доли *S*-*цик* и *S*-*транс*-конформеров взят из работы [8] и основан на представлении

$$I_{S-\text{цик}} K_{\text{цик}} + I_{S-\text{транс}} K_{\text{транс}} = 1$$

Расчет доли конформеров проводили после предварительного определения коэффициентов  $K_{S-\text{цик}}$  и  $K_{S-\text{транс}}$ . Для этого измеряли оптические

плотности полос поглощения 1295 и 1215 см<sup>-1</sup> для образцов различной степени изомеризации. Внутренним стандартом служила полоса 1160 см<sup>-1</sup>. Из системы уравнений, составленных для ПНОП с нулевой степенью изомеризации (индекс 0) и ПНОП полностью изомеризованных (индекс 1), находим значения коэффициентов *K*-*цис* и *K*-*транс*

$$D_{1295}^1/D_{1160}^1 K_{S-\text{транс}} + D_{1215}^1/D_{1160}^1 K_{S-\text{цис}} = 1$$

$$D_{1295}^0/D_{1160}^0 K_{S-\text{транс}} + D_{1215}^0/D_{1160}^0 K_{S-\text{цис}} = 1$$

Значения оказались равными:  $K_{S-\text{цис}} = 0,84$ ;  $K_{S-\text{транс}} = 0,56$ . Эти данные позволили оценить содержание конформеров для ряда образцов с различной степенью изомеризации. Влияние степени изомеризации на относительное содержание *S*-*цис*- и *S*-*транс*-конформеров в системе приведено на рис. 2. Видно, что с увеличением степени изомеризации возрастает доля *S*-*транс*-конформера, доля *S*-*цис* падает. Там же показано изменение конформационного состава при отверждении ПНОП. Видно, что отверждение приводит к убыванию доли *S*-*транс*-конформера и практически не вызывает изменения *S*-*цис*-конформера. Общее содержание двойных связей *x* в полиэфирах различной степени изомеризации *i*, оцененное по изменению оптической плотности полосы поглощения 1640 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$ ), приведено ниже.

<i>i</i>	0	0,33	0,6	1,0
<i>x</i> , %	61,8	57,1	36,6	28,5

Видно, что в изомеризованных образцах степень превращения двойных связей больше в 2 раза. Можно полагать, что основной реакционноспособной группой является двойная связь, находящаяся в *S*-*транс*-конформации по отношению к карбонильной группе. Именно эта форма молекулы олигомера обеспечивает большую реакционную способность *транс*-изомера в ненасыщенных полиэфирах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М., 1977. С. 164.
2. Седов Л. Н., Филиппенко Д.-М. Я., Хромова Е. А. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 11. М., 1977. С. 5.
3. Молоткова Н. Н., Шеницына В. П., Филиппенко Д.-М. Я. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М., 1974. С. 29.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 209 с.
5. Озерковский Б. В., Рощупкин В. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 157.
6. Кочнева И. С., Рощупкин В. П. Тез. II Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». Рига, 1989. С. 206.
7. Hayes W. P., Timmons C. J. // Spectrochim. Acta. A. 1968. V. 24. P. 323.
8. Bienewepie A. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 7345.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
12.10.90