

УДК 541.64:543.422.25:542.954

© 1992 г. И. Я. Слоним, В. Н. Ключников, Т. Ф. Орешенкова,
Е. Б. Морякова, А. Г. Грузнов

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
1,3-ДИОКСОЛАНА КОНДЕНСАЦИЕЙ ТРИОКСАНА
И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Разработан метод определения состава реакционных смесей при синтезе диоксолана из триоксана и этиленгликоля в присутствии серной кислоты по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C . Выяснено, что макроциклы при поликонденсации практически не образуются. Возможно количественное определение содержания исходных соединений, диоксолана и триоксепана, а также содержания, микроструктуры и молекулярной массы линейных олигомеров.

Диоксолан широко используется в промышленности пластмасс как сополимер при получении полиформальдегида [1], растворитель, экстрагент и т. д. [2]. Основной способ получения диоксолана — конденсация этиленгликоля и формальдегида [2]. При синтезе образуется многокомпонентная смесь циклов и олигомеров, состоящих из этиленоксидных и метиленоксидных звеньев. Насколько нам известно, в литературе нет данных о составе этих смесей. Наиболее подходящим методом для их характеристики является ЯМР-спектроскопия, успешно применявшаяся для анализа олигомеров триоксана с диоксоланом и других ацетальных сополимеров [5].

Исходные материалы: триоксан (ТО) с содержанием примесей менее 0,5% (ТУ 6-05-211-1420-86) и этиленгликоль (ЭГ) (ГОСТ 19710-83) дальнейшей очистке не подвергали.

Реакцию ТО с ЭГ осуществляли при 75—95° в присутствии 2—3 мас.% серной кислоты. Отобранные в ходе реакции пробы нейтрализовали гидроокисью бария и отфильтровывали от осадка.

Экстракцию реакционной смеси проводили в делительной воронке равным объемом *n*-гептана.

Спектры ЯМР снимали на спектрометрах «Брукер» (модель WH-90 и CXP-200) и «Вариан» (модель Джеминай-300); рабочая частота для ^1H соответственно 90, 200 и 300 МГц, для ^{13}C 22,63; 50 и 75 МГц. Внутренний стандарт — ацетонитрил (сигналы C^1H_3 , 2,02 м.д.; $^{13}\text{CH}_3$, 1,3 м.д.). Искусственное сужение линий проводили лоренц-гауссовым преобразованием интерферограммы. С целью экономии приборного времени спектры снимали с малой задержкой между последующими сканированиями. Возникающие при этом систематические искажения относительной интенсивности сигналов компенсировались введением поправок, полученных путем съемки спектров в условиях, исключающих подобные искажения. Наибольшее значение имеют поправки для сигналов диоксолана (ДО), ТО и метиленгликоля: для рабочей частоты 50 МГц соответственно 2,2; 1,6 и 1,4.

Состав реакционной смеси можно определить как по спектрам ЯМР ^1H , так и по спектрам ЯМР ^{13}C . Преимущества протонных спектров: не требуется внесения поправок и легче определить содержание триоксепана. Но вследствие малой разницы в хим. сдвигах сигналов нужно хорошее разрешение,

Таблица 1

Химические сдвиги компонентов в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси ТО + ЭГ

Соединение или фрагмент	Формула	Хим. сдвиг, м.д.
Триоксан	$\overline{\text{МММ}}$	5,123
Триоксепан	$\overline{\text{ММЭ}}$	4,853
Диоксолан	$\overline{\text{МЭ}}$	4,803
Пентада	ЭММЭК	4,786
Пентада	ЭММЭМ	4,788
Метиленгликоль	КМК	4,737
Гемиформаль этиленгликоля	КМЭК	4,717
Тетрада	КМЭМ	4,712
Ди(этиленгликоль)формаль	КЭМЭК	4,703
Пентада	МЭМЭК	4,696
Пентада	МЭМЭМ	4,689
Диоксолан	$\overline{\text{МЭ}}$	3,823
Триоксепан	$\overline{\text{ММЭ}}$	3,777
Триада	МЭМ	3,69*
Триада	МЭК	3,63*
Этиленгликоль	КЭК	3,569

* Указан центр мультиплета.

Таблица 2

Химические сдвиги компонентов в спектре ЯМР ^{13}C реакционной смеси ТО + ЭГ

Соединение или фрагмент	Формула	Хим. сдвиг, м.д.
Ди(этиленгликоль) формаль	КЭМЭК	96,21
Пентада	КЭМЭМ	96,10
Пентада	МЭМЭМ	95,99
Диоксолан	$\overline{\text{МЭ}}$	95,13
Триоксан	$\overline{\text{МММ}}$	94,16
Триоксепан	$\overline{\text{ММЭ}}$	93,30
Олигомер	КММЭК	93,24
Пентада	КММЭМ	93,06
Пентада	ЭММЭК	92,82*
Пентада	ЭММЭМ	92,70
Гемиформаль этиленгликоля	КМЭК	89,52
Тетрада	КМЭМ	89,44
Метиленгликоль	КМК	82,86
Тетрада	ММЭК ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	70,29
Тетрада	ЭМЭК ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	69,83
Гемиформаль этиленгликоля	КМЭК ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	69,59
Триада	МЭМ	68,0—67,62*
Диоксолан	$\overline{\text{МЭ}}$	64,87
Этиленгликоль	КЭК	63,52
Триада	МЭК ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	61,3—61,5**

* Сигналы пентад не разрешены.

** Сигналы тетрад не разрешены.

для получения которого раствор должен быть нейтрализован и тщательно отфильтрован. Углеродные спектры можно снимать без всякой обработки реакционной смеси, но малоинтенсивный сигнал триоксепана трудно выделить из сигналов линейных олигомеров.

Отнесение линий в спектрах реакционных смесей проведено по спектрам исходных соединений, модельных соединений (ДО, полидиоксолан, триоксепан) и по литературным данным [3—7].

Таблица 3

Результаты обсчета спектра ЯМР ^1H реакционной смеси ТО + ЭГ по программе DOXL

Соединение или фрагмент	Формула	Содержание	
		число молекул на 100 СН ₂ -групп	грамм на 100 г органических веществ
Этиленгликоль	КЭК	16	34,6
Триоксан	МММ	0	0
Диоксолан	МЭ	2,7	6,9
Триоксепан	ММЭ	0,2	0,6
Метиленгликоль	КМК	2,1	3,4
Олигомеры	КМ _n Э _m К	9,9	54
Триада	ЭМК	3,5	—
Триада	МЭК	16,4	—
Триада	ММЭ	1,1	—
Триада	ЭМЭ	11,3	—
Триада	МЭМ	4,3	—

Химические сдвиги в спектрах реакционных смесей приведены в табл. 1 и 2. При этом использовали следующие обозначения: метиленоксидное звено (М) $\text{O}_{1/2}\text{CH}_2\text{O}_{1/2}$; этиленоксидное звено (Э) $\text{O}_{1/2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{1/2}$; концевое гидроксильное звено (К) $\text{O}_{1/2}\text{H}$.

Для спектров ЯМР ^{13}C соблюдается, в первом приближении, аддитивность хим. сдвигов. Замена К на Э в α -положении сдвигает сигнал М на 6,5 м.д. в слабое поле, а в γ -положении (через звено Э) на 0,1 м.д. в сильное поле. Замена К на МК сдвигает сигнал М на 3,6 м.д. в слабое поле. Сигнал Э сдвигается на 2 м.д. при замене К на М.

Образование макроциклов при поликонденсации ацеталей наряду с малыми циклами и линейными олигомерами наблюдали во многих системах [7]. Химические сдвиги средних звеньев линейных олигомеров и макроциклов одинаковы, что объясняется практически одинаковой конформацией звеньев свободной цепи и макроцикла, включающего большое число шарниров С-О-С. Поэтому, пользуясь только ЯМР-спектроскопией, отличить звенья макроцикла от средних звеньев олигомера нельзя. Для разделения макроциклов и линейных олигомеров была проведена экстракция неполярным растворителем — гептаном. Были сняты спектры исходной реакционной смеси и обеих фаз после экстракции. Оказалось, что в гептановую фазу перешли только малые циклы: ТО, ДО и триоксепан. Линейные олигомеры с концевыми гидроксильными группами остались в полярной фазе. Если бы в системе были макроциклы, они перешли бы, по крайней мере частично, в неполярную фазу. Но никаких сигналов в соответствующих областях спектра не наблюдали. По-видимому, если макроциклы и образуются, то содержание их невелико — не более 1%.

Расчет состава реакционных смесей по спектрам не составляет труда. ТО, ЭГ, ДО, триоксепан, метиленгликоль дают отдельные сигналы, интегральная интенсивность которых (с учетом числа метиленовых групп) равна доле соответствующих соединений. Содержание олигомеров, среднечисленный состав, молекулярная масса и длина метиленоксидных блоков определяются по интенсивности сигналов средних (ММЭ, ЭМЭ, МЭМ) и концевых (ЭМК, МЭК) триад. Привлечение пентадных последовательностей не требуется. Для расчета по спектрам ^1H и ^{13}C составлена программа DOXL для персонального компьютера. Результаты одного определения приведены в табл. 3.

Рассчитанная по программе характеристика среднечисленной молекулы олигомера: число остатков М 1,59; число остатков Э 2,08; $M = 160$; длина блоков М 1,04; отношение концевых групп ЭК:МК 4,07. Наличие в реак-

ционной смеси значительного количества линейных олигомеров позволяет предположить, что образование ДО и триоксепана может происходить по механизму внутримолекулярной циклизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., 1968. 279 с.
2. Микульшина В. В.//Химическая энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 74.
3. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Аксельрод Б. Я., Урман Я. Г.//Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 12. С. 919.
4. Булаг А. Х., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Слоним И. Я., Грузнов А. Г., Орешенкова Т. Ф.//Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 413.
5. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероциклических полимеров. М., 1982. 237 с.
6. Chen C. S. H., Di Edwardo A.//J. Macromol. Sci., Chem. 1970. V. 4. № 2. P. 349.
7. Reibel L., Zouino H., Fronta E.//Macromol. Symp. 1986. V. 3. P. 221.

Научно-исследовательский институт
пластических масс им. Г. С. Петрова,
Москва

Поступила в редакцию
10.01.92

I. Ya. Slonim, V. N. Klyuchnikov, T. F. Oreshenkova,
Ye. B. Moryakova, A. G. Gruznov

NMR STUDY OF FORMATION OF 1,3-DIOXOLANE BY COPOLYCONDENSATION OF TRIOXANE AND ETHYLENE GLYCOL

Summary

The method of determination of the composition of reaction mixtures in the course of synthesis of dioxolane from trioxane and ethylene glycol in the presence of sulfuric acid from ^1H and ^{13}C NMR spectra is proposed. Macrocycles are shown not to be formed practically in polycondensation. The quantitative determination of the content of initial compounds, dioxolane and trioxepane and content and microstructure and MM of linear oligomers is possible.