

УДК 541.64:543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

© 1996 г. М. Ю. Горшкова*, Т. Л. Лебедева*, Л. Л. Стоцкая*, И. Я. Слоним**

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г. С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

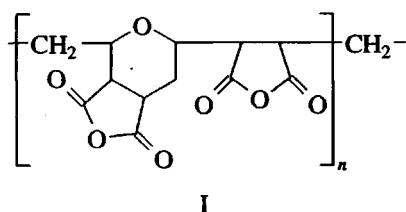
Поступила в редакцию 16.03.96 г.

Спектральными методами (ЯМР и ИК-фурье) изучена структура сополимера дивинилового эфира с малеиновым ангидридом. При синтезе сополимера в растворителях существенно разной природы и полярности (ацетоне и хлороформе) образующийся сополимер имеет преимущественно пятичленную структуру, вопреки сложившемуся в литературе мнению о шестичленной структуре. Наличие последней строго доказано лишь для сополимера, полученного в смеси сероуглерода с ацетоном, и, с нашей точки зрения, определяется специфическим влиянием сероуглерода.

Чередующийся сополимер дивинилового эфира (ДВЭ) с малеиновым ангидридом (МА)–(ДВЭМА) был впервые получен Батлером [1]. В настоящее время хорошо изучены закономерности синтеза этого сополимера [2], его биологическая активность [3] и ряд других свойств [4].

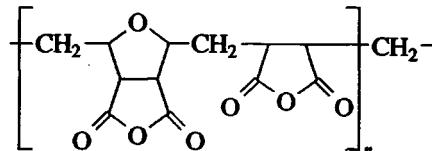
Однако до сих пор остается нерешенным вопрос о структуре звена сополимера. Состав звена ДВЭ : МА = 1 : 2 и наличие бициклической структуры подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии и не вызывают сомнений. Однако в литературе имеются противоречивые сведения относительно размера кислородсодержащего цикла в бициклической структуре звена сополимера.

Общепризнанной считается структура с шестичленным циклом, впервые предложенная Батлером [1, 5] и послужившая основанием для широко распространенного в медицинской литературе второго названия сополимера – “пирановый”:



Однако в работе [6] методом ЯМР-спектроскопии убедительно доказано образование пяти-

членного кислородсодержащего цикла в звене ДВЭМА при синтезе его в хлороформе.



II

При этом показано, что соотношение пяти- и шестичленных структур зависит от условий синтеза, в частности, от полярности растворителя.

Интересно, что хим. сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C сopolимеров ДВЭМА, полученных Батлером в циклогексаноне ($\mu = 2.9$; $\epsilon = 18.3$) [5] и авторами [6] в хлороформе ($\mu = 1.06$; $\epsilon = 4.72$), практически совпадают. Это означает, что речь идет об одной и той же структуре ДВЭМА, хотя образцы сополимеров были получены в растворителях разной полярности. Тем не менее авторы работ [5, 6] по-

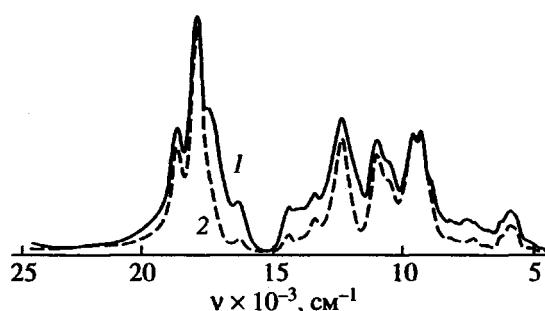


Рис. 1. ИК-фурье-спектры сополимеров ДВЭМА, полученных в хлороформе (1) и в ацетоне (2).

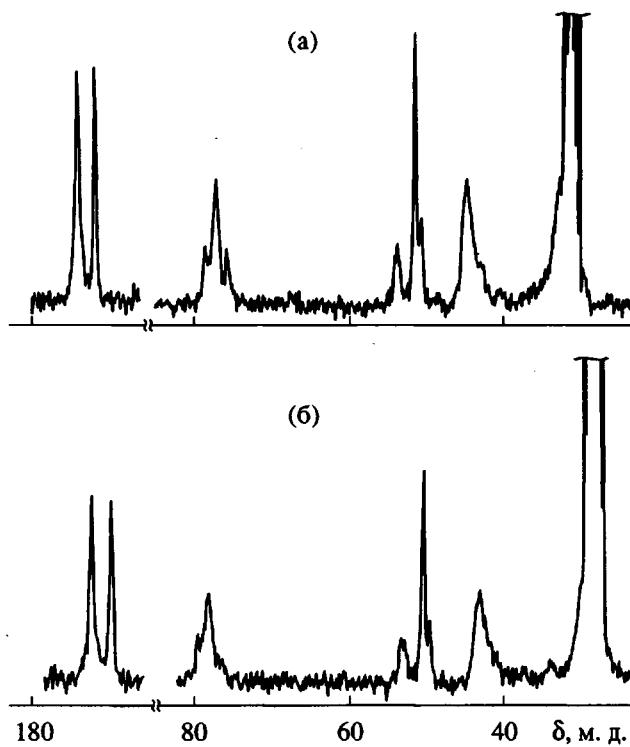


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C (частота 50.3 МГц) растворов в дейтероактоне образцов сополимера ДВЭМА, полученных в хлороформе (а) и в ацетоне (б).

разному интерпретируют спектры ЯМР ^{13}C : Батлер [5] относит их к шестичленной структуре I, а в работе [6] – к пятивалентной структуре II.

Таким образом, в настоящее время вопрос о размере кислородсодержащего цикла в звене сополимера ДВЭМА и его зависимости от выбора растворителя остается открытым.

Цель настоящей работы – изучение спектральными (ЯМР и ИК-фурье) методами структуры сополимера ДВЭМА, полученного в растворителях разной природы и полярности – хлороформе и ацетоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер ДВЭМА получали в ацетоне по методике [7], в хлороформе – по методике [6]; образцы сополимера имели $M_n = 9.5 \times 10^3$ (по данным эбулиоскопии).

ИК-фурье-спектры регистрировали на спектрофотометре IFS-113v (фирма "Bruker", Германия) в таблетках с КBr.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на ЯМР-спектрометре CXP-200 (фирма "Bruker", Германия) на частоте 50.3 МГц в растворах дейтероактона с внут-

ренним стандартом гексаметилдисилоксаном (хим. сдвиг 1.94 м. д.).

Спектры ПМР записывали на ЯМР-спектрометре "MSL-300" (фирма "Bruker", Германия) на частоте 300.13 МГц в растворах дейтероактона с внутренним стандартом триметилсиланом (хим. сдвиг 0 м. д.).

Растворители очищали по стандартным методикам [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение ИК-фурье-спектров образцов сополимера ДВЭМА (рис. 1), полученных нами в разных растворителях (хлороформе и ацетоне), показывает, что они качественно совпадают и различаются только количеством карбоксильных групп (полоса 1720 cm^{-1}), появляющихся вследствие гидролиза ДВЭМА [9]. Следовательно, сополимеры, образующиеся в растворителях существенно разной полярности, имеют одну структуру и отличаются только степенью гидролиза. При этом более гидролизован сополимер, полученный в хлороформе – растворителе, имеющем большую влажность (по данным ИК-спектроскопии).

Однако по ИК-спектрам без расчета невозможно достоверно определить размер кислородсодержащего цикла в бициклической структуре звена сополимера ДВЭМА. Однозначный вывод о размере цикла можно сделать лишь на основании анализа данных спектроскопии ЯМР ^{13}C (рис. 2), а именно, на основании положения, вида и количества пиков, относящихся к карбонильным углеродам [6].

Действительно, если звено сополимера ДВЭМА содержит шестичленный кислородсодержащий цикл, то окружение цикла МА, находящегося в основной цепи, различно: с одной стороны группа CH_2 , а с другой CH . В этом случае в спектре ЯМР должно наблюдаться не менее двух пиков, относящихся к карбонильным углеродам, как, например, в сополимере винилацетата с МА [10]. Однако звено сополимера ДВЭМА содержит еще один ангидридный цикл в бициклической структуре с иным окружением карбонильных углеродов. Следовательно, общее число пиков карбонильных углеродов в спектре ЯМР ^{13}C сополимера ДВЭМА, содержащего шестичленный цикл, должно быть заведомо больше двух.

Реально в спектре наблюдается лишь два пика, относящихся к карбонильным углеродам (рис. 2). При этом видно, что спектры ЯМР образцов сополимера ДВЭМА, полученных в хлороформе и ацетоне, полностью совпадают. Совпадение вида спектров ЯМР ^{13}C и значений хим. сдвигов пиков карбонильных углеродов, полученных нами (171.3 и 173.8 м. д.) и авторами работы [6] (171.3 и

173.7 м. д.), позволяет сделать вывод, что сополимеры ДВЭМА, образующиеся в растворителях, существенно разной полярности (ацетоне и хлороформе), содержат преимущественно симметричный пятичленный цикл (структура II).

Косвенным подтверждением правильности нашего заключения о пятичленной структуре сополимера, полученного в ацетоне, могут служить результаты работы [11]. По данным ряда физико-химических методов был рассчитан параметр статистической жесткости для метилового эфира сополимера ДВЭМА, значения которого, а также эксперимент на молекулярных моделях позволили авторам сделать вывод о пятичленной структуре сополимера.

Таким образом, широко распространенное в литературе [1–3, 5, 12] мнение о шестичленной "пирановой" структуре сополимера, полученного в полярном растворителе, в частности в ацетоне, является ошибочным.

Этот вывод противоречит выводу, сделанному в работе [6], согласно которому в полярном растворителе образуется сополимер смешанной структуры с преобладанием (90%) шестичленных кислородсодержащих циклов.

На наш взгляд, это – кажущееся противоречие, которое объясняется тем, что авторы работы [6] получали сополимер в смешанном растворителе (20% ацетон, 80% сероуглерод), т.е. средой синтеза был в основном сероуглерод, который не является полярным растворителем ($\mu = 0$; $\epsilon = 2.9$), но способен эффективно снижать реакционную способность радикалов [13] и, вероятно, тем самым влиять на свободнорадикальный [1] процесс синтеза ДВЭМА.

По нашему мнению, основным фактором, определяющим структуру сополимера ДВЭМА, является природа растворителя, а не его полярность, т.е. возможность его специфического взаимодействия с реакционноспособными радикалами.

По-видимому, и при синтезе в циклогексаноне в работе Батлера [5] также образуется сополимер с пятичленной структурой, поскольку ПМР-спектры сополимера ДВЭМА, представленные автором и полученные нами, совпадают (рис. 3). К сожалению, в работе [5] данные ЯМР ^{13}C представлены только значениями хим. сдвигов, которых, как было отмечено выше, недостаточно для вывода о размере цикла.

Таким образом, спектральными методами показано, что при синтезе ДВЭМА в растворителях (ацетон и хлороформ), существенно различающихся по полярности, образуется сополимер, содержащий преимущественно симметричный пя-

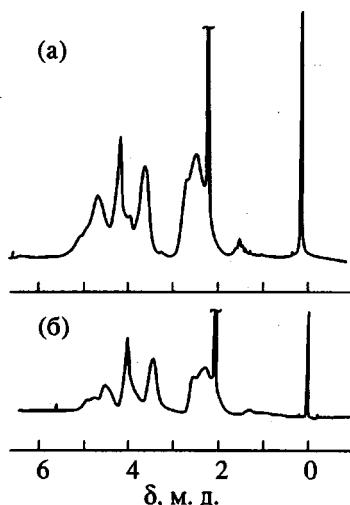


Рис. 3. Спектры ПМР растворов в дейтероацетоне образцов сополимера ДВЭМА, полученных в хлороформе (а) и в ацетоне (б).

тичленный кислородсодержащий цикл в бициклической структуре.

Авторы выражают благодарность В.Н. Ключникову за снятие спектров ЯМР ^{13}C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butler G.B. // Abstrs 133rd Am. Chem. Soc. Meeting. San Francisco, 1958. P. 6R.
2. Butler G.B. // Macromol. Sci. C. 1982–1983. V. 22. № 1. P. 89.
3. Ottenbrite R.M. // Anionic Polymeric Drug / Ed. by Donaruma L.G., Ottenbrite R.M., Vogl O. New York: Acad. Press, 1980. P. 49.
4. Lewin H.I., Mark E.N., Fiel R.J. // Arch. of Biochem. Biophys. 1977. V. 184. № 1. P. 156.
5. Butler G.B., Chu Y.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 859.
6. Kunitake T., Tsukino M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 877.
7. Breslow D.S. // Pure Appl. Chem. 1976. V. 46. № 1/2. P. 106.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 357.
9. Горшкова М.Ю., Лебедева Т.Л., Червина Л.В., Стоцкая Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1653.
10. Samuels R.Y. // Polymer. 1976. V. 18. P. 452.
11. Caze C., Loucheux C. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 29.
12. Yamamoto H., Miki T., Oda T., Hirano T., Sera Y., Akagi M., Maeda H. // Eur. J. Cancer. 1990. V. 26. № 2. P. 842.
13. Russell G.A. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 18. P. 4987.

Study of the Structure of Divinyl Ether-Maleic Anhydride Copolymer by Spectroscopic Methods

M. Yu. Gorshkova*, T. L. Lebedeva*, L. L. Stotskaya*, and I. Ya. Slonim**

* *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

** *Petrov Plastics Institute,
Perovskii proezd 35, Moscow, 111024*

Abstract—The structure of divinyl ether-maleic anhydride copolymer was studied by spectroscopic methods (NMR and FTIR techniques). When the copolymer is synthesized in solvents of markedly different nature and polarity (acetone and chloroform), the resulting copolymer has predominantly a five-membered structure, contrary to the generally accepted notion of its six-membered structure. The presence of six-membered structure was unambiguously established only for the copolymer prepared in a carbon disulfide-acetone mixture and, in our opinion, is determined by the specific effect of carbon disulfide.