

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, М. И. БАТУЕВ, П. В. ТЮПАЕВ и А. Д. МАТВЕЕВА

**ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
У НЕКОТОРЫХ МОНОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ
И ПОЛИГЛИКОЛЕЙ**

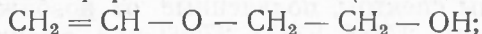
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 XII 1952)

Оптическое исследование моновинилового эфира этиленгликоля привело нас к открытию в нем в жидком состоянии межмолекулярной водородной связи. Наличие последней объясняет ряд существенных особенностей химического поведения этого вещества, что нами вкратце отмечалось (1).

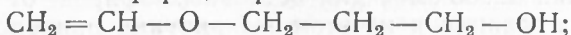
Естественно встает вопрос, является ли наличие межмолекулярной водородной связи в жидком моновиниловом эфире этиленгликоля специфической особенностью данного вещества или же оно вообще характерно для этого класса соединений — моновиниловых эфиров различных гликолей и полигликолей.

С целью ответить на этот вопрос были синтезированы и оптически исследованы следующие моновиниловые эфиры гликолей:

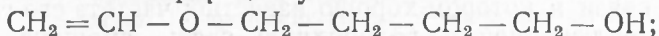
1) моновиниловый эфир этиленгликоля (исследован ранее)



2) моновиниловый эфир 1,3-пропиленгликоля



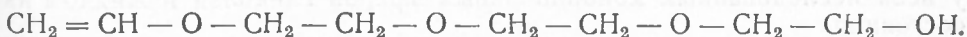
3) моновиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля



4) моновиниловый эфир диэтиленгликоля



5) моновиниловый эфир триэтиленгликоля



Моновиниловые эфиры синтезировались по способу А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского (2) присоединением ацетилена к соответствующему гликолю, содержащему в качестве катализатора около 5% едкого кали; синтез проводился во вращающемся автоклаве под давлением при 140—150°.

Константы синтезированных моновиниловых эфиров следующие: м. в. э. этиленгликоля т. кип. 140° при 745 мм, d_4^{20} 0,9821; n_D^{20} 1,4360; м. в. э. 1,3-пропиленгликоля т. кип. 164° при 755 мм, d_4^{20} 0,9611, n_D^{20} 1,4390; м. в. э. 1,4-бутиленгликоля т. кип. 182° при 755 мм, 74,5° при 7 мм, d_4^{20} 0,9467, n_D^{20} 1,4458; м. в. э. диэтиленгликоля т. кип. 96° при 12 мм, d_4^{20} 1,0278, n_D^{20} 1,4480; м. в. э. триэтиленгликоля т. кип. 144° при 22 мм, d_4^{20} 1,0525, n_D^{20} 1,4536.

Анализ спектров комбинационного рассеяния света показал, что частота гидроксильной группы у всех исследованных моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей (как и у моновинилового эфира этиленгликоля) под влиянием водородной связи смещена в сторону низких частот и размыта в характеристической для нее области частотного полюса * $3200-3600 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса видна на фотографиях спектров,

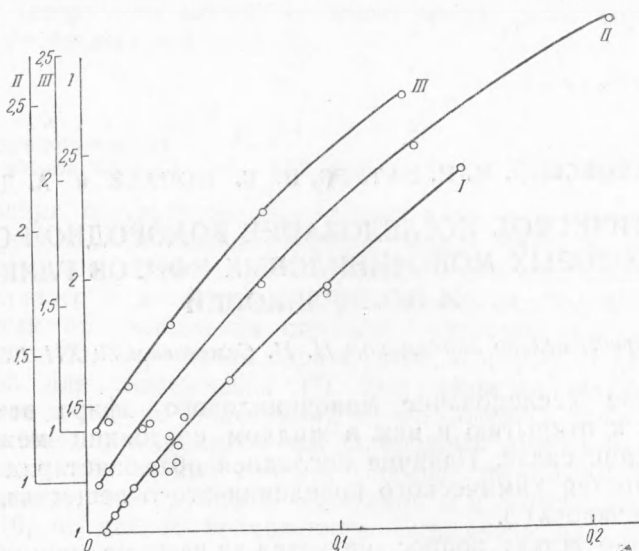


Рис. 2. Степень ассоциации: *I* — моновинилового эфира этиленгликоля, *II* — моновинилового эфира 1,3-пропиленгликоля, *III* — моновинилового эфира 1,4-бутиленгликоля в зависимости от концентрации их раствора в бензоле (определена криоскопическим методом)

приведенных на рис. 1. Для моновинилового эфира этиленгликоля на рисунке приведены спектры, полученные от возбуждающего ультрафиолетового триплета $27388, 27353, 27293 \text{ см}^{-1}$, а также от возбуждающей синей линии 22938 см^{-1} ; для остальных эфиров от синей линии 22938 см^{-1} . Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр комбинационного рассеяния света жидкого метилового спирта, наличие водородной связи в котором хорошо известно; частота его гидроксильной группы, включенной в водородную связь, смещена в сторону низких частот и размыта в полосу, как у исследованных моновиниловых эфиров.

Эти данные однозначно определяют наличие водородной связи у всех исследованных моновиниловых эфиров гликолей в жидком их состоянии.

Оптическое открытие водородной связи у этих эфиров находит подтверждение в других физико-химических данных. Так, нами были проведены определения молекулярного веса моновинилового эфира этиленгликоля, моновинилового эфира 1,3-пропиленгликоля и моновинилового эфира 1,4-бутиленгликоля криоскопическим методом в бензоле. Оказалось, что с ростом концентрации степень ассоциации названных эфиров растет: мономеры переходят в ди- и затем полиассоциированные комплексы (см. рис. 2).

* См. в статье одного из авторов (3) фотографию спектра невключенной в водородную связь гидроксильной группы мономерной молекулы уксусной кислоты в виде четкой линии и спектра включенной в водородную связь гидроксильной группы жидкой уксусной кислоты в виде смещенной в сторону низких частот размытой широкой полосы.

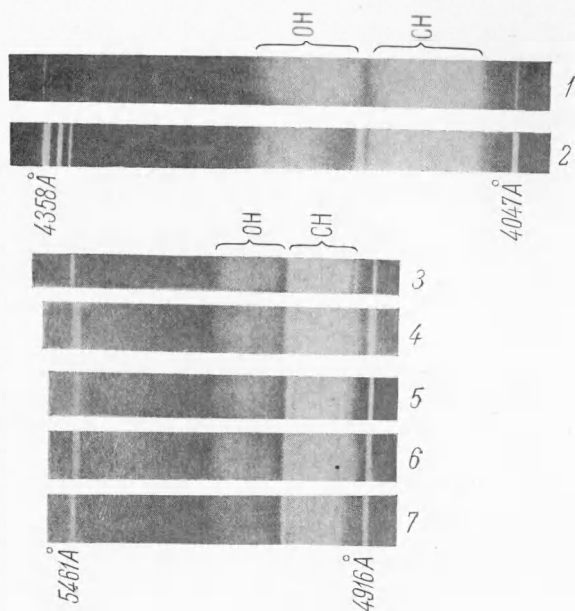
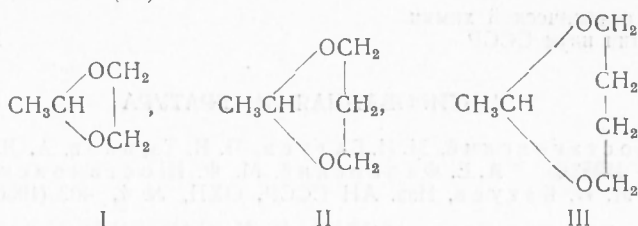


Рис. 1. От возбуждающего триплета 27388, 27353, 27293 см^{-1} : 1 — метиловый спирт (для сравнения); 2 — моновиниловый эфир этиленгликоля. От возбуждающей синей линии 22938 см^{-1} : 3 — моновиниловый эфир этиленгликоля, 4 — моновиниловый эфир 1,3-пропиленгликоля, 5 — моновиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля, 6 — моновиниловый эфир диэтиленгликоля, 7 — моновиниловый эфир триэтиленгликоля

Нами были получены изомеры исследованных эфиров, именно их циклические ацетали для моновинилового эфира этиленгликоля (I), моновинилового эфира 1,3-пропиленгликоля (II) и моновинилового эфира 1,4-бутиленгликоля (III):



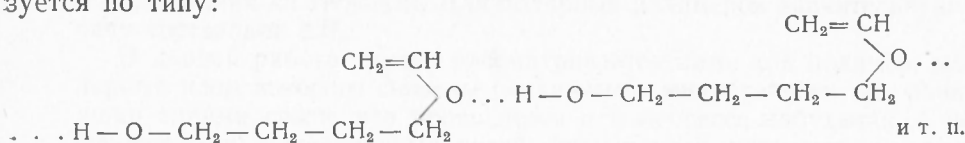
Эти ацетали по самому их строению исключают образование водородной связи. В соответствии с этим их температуры кипения значительно ниже, чем у соответствующих моновиниловых эфиров (назовем их, соответственно, I a, II a, III a), из которых они изомеризованы:

I : 81—82° при 750 мм; II : 107° при 740 мм; III : 127—128° при 750 мм
 I a : 140° при 745 мм; II a : 164° при 755 мм; III a : 182° при 755 мм

Не образующие водородной связи циклические ацетали также обладают и значительно меньшей вязкостью, чем соответствующие эфиры, из которых они были нами изомеризованы (в сантипуазах при 20° C):

I : 0,6499; II : 0,8544; III : 1,0902
 I a : 2,4167; II a : 4,0412; III a : 5,7551

Межмолекулярная водородная связь в исследованных эфирах образуется по типу:



При растворении исследованных эфиров в таких нейтральных растворителях, как четыреххлористый углерод, бензол, естественно ожидать разрыва ассоциированных цепочек и с уменьшением концентрации раствора — появления мономерных молекул, как об этом свидетельствуют приведенные выше криоскопические данные. Однако в растворах в четыреххлористом углероде моновиниловые эфиры изомеризуются в соответствующие циклические ацетали, которые оптически и наблюдаются; молекулы моновиниловых эфиров в них отсутствуют. Изомеризация эта происходит, однако, не потому, что изолированные молекулы исследованных эфиров сами по себе неустойчивы и перегруппировываются в циклические ацетали. Изомеризация эта вызвана в данном случае природой растворителя — четыреххлористого углерода. Подтверждением этого обстоятельства служит то, что в бензольных растворах слабой концентрации молекулы исследованных эфиров сохраняются как таковые, в соответствующие циклические ацетали они не изомеризуются, как это показывает исследование спектров комбинационного рассеяния этих веществ.

Таким образом, результаты исследования заставляют нас прийти к выводу, что наличие водородной связи характерно вообще для моновиниловых эфиров различных гликолей и полигликолей, и, следовательно, именно водородной связью в них объясняется та химическая инертность моновиниловых эфиров гликолей сравнительно, на-

пример, с винилалкиловыми эфирами, на которую мы вкратце указывали в предыдущем исследовании, относившемся только к моновиниловому эфиру этиленгликоля.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев, А. Д. Матвеева, ДАН, 89, № 1 (1953). ² А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, 1 (1943). ³ М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 402 (1950).