

УДК 678.746-13:678.01:53

**СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА F¹⁹
И СТРОЕНИЕ α-МЕТИЛПЕНТАФТОРСТИРОЛА,
α,β,β-ТРИФТОРСТИРОЛА И ИХ СОПОЛИМЕРОВ СО СТИРОЛОМ**

М. П. Вотинов, В. А. Кособуцкий, А. Ф. Докукина

Фторпроизводные стирола и их сополимеры со стиролом обладают ценностными свойствами, в связи с этим возрос интерес к их синтезу. Для осуществления направленного синтеза требуется знать строение как исходных, так и конечных продуктов. Цель настоящей работы, являющейся продолжением исследований [1], заключалась в изучении строения молекул α-метилпентафторстирола, α,β,β-трифторстирола и сополимеров со стиролом на их основе при помощи метода ЯМР F¹⁹.

Методика. Основные измерения проведены на частоте 19 Мгц с использованием ЯМР спектрометра [2]. Относительная неоднородность магнитного поля составляла ~10⁻⁷ в объеме образца 0,1 см³. Часть измерений выполнена на частоте 37,6 Мгц на спектрометре ЯМР-535. Образцы сополимеров представляли собой растворы в четыреххлористом углероде с концентрацией 10—15 %. Вследствие малой концентрации ядер F¹⁹ в полимерах спектры ЯМР регистрировались в дифференциальной форме с частотой модуляции 30 гц. В этом случае реализовалась наибольшая чувствительность спектрометра, а разрешение ограничивалось частотой модуляции (10⁻⁶). Химический сдвиг измерялся в миллионных долях (м. д.) приложенного поля по отношению к сигналу трифтормускусной кислоты. Погрешность составляла 3 %. Определение отношения интенсивностей линий производилось с погрешностью 10 %. Все исследования проведены при комнатной температуре.

Экспериментальные данные и их обсуждение

α-Метилпентафторстирол (α-МПФС). На рис. 1 приведен спектр ЯМР α-МПФС на частоте 19 Мгц. Отчетливо разрешены три группы линий A (66 м. д.), B (80 м. д.), C (86 м. д.) с мультиплетным расщеплением на четыре, три и шесть линий, соответственно для каждой группы. Соотношение интенсивностей для групп составляет 2 : 1 : 2. С переходом от частоты 19 до 37,6 Мгц расстояние между группами линий A, B, C в спектре возрастает пропорционально частоте, тогда как расщепление между компонентами мультиплетов от частоты не зависит. Следовательно, положение групп линий A, B, C обусловлено химическим сдвигом, а мультиплетное расщепление в каждой группе — косвенным спин-спиновым взаимодействием. Наблюдаемый спектр относится к случаю, когда химические сдвиги велики по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия.

Неэквивалентными являются ядра F¹⁹, находящиеся в *ортого*- (F₁, F₅), *мета*- (F₂, F₄) и *пара*- (F₃) положениях. Ядра F₁ и F₅, а также F₂ и F₄ по соображениям симметрии эквивалентны. Из соотношения интенсивностей A, B, C следует, что группа линий B принадлежит к ядрам F₃. Триплет в B обусловлен спин-спиновым взаимодействием ядер F₃ с эквивалентными

ядрами F_2 и F_4 . Взаимодействие F_1 с F_2 и F_5 с F_4 приводит к дублетному расщеплению сигнала ядер F_1 и F_5 в группе линий A . Группа линий C отвечает ядрам F_2 , F_4 . Взаимодействие соседних ядер бензольного кольца одинаково в силу его симметрии, что вызывает триплетное расщепление C с соотношением интенсивностей в мультиплете $1 : 2 : 1$. Приведенная интерпретация находится в согласии с закономерностью о смещении сигнала ЯМР в сторону слабого поля с уменьшением электроотрицательности соседних групп атомов [3]. Действительно, суммарная электроотрицательность

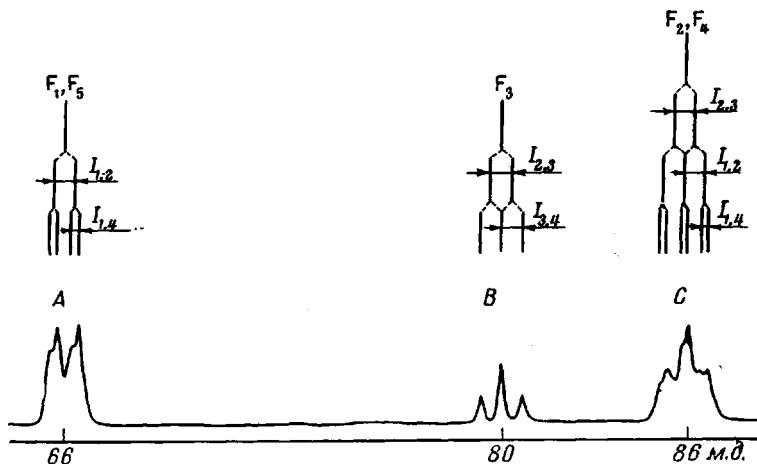


Рис. 1. Спектр ЯМР F^{19} α -метилпентафторстирола (α -МПФС) на ча-
стоте $19\text{ M}_{\text{Г}}\text{ц}$

нность соседних атомов *мета*-ядер (F_2 , F_4) и *пара*-ядер (F_3) больше, чем *орто*-ядер (F_1 , F_5).

Из рис. 1 видно, что каждая из линий дублета A и триплета C , в свою очередь, расщеплена в дублет, что не наблюдается для группы линий B . Следовательно, существует спин-спиновое взаимодействие ядер F_1 , F_4 и F_2 , F_5 , обусловливающее это дополнительное расщепление. Полная картина расщеплений схематически изображена в верхней части рис. 1. Изменение констант спин-спинового взаимодействия ядер (I) дало следующее значение:

$$I_{1,2} = I_{2,3} = I_{3,4} = I_{4,5} = 19 \text{ гц}; \quad I_{1,4} = I_{2,5} = 9 \text{ гц}.$$

В спектре ЯМР α -МПФС не обнаружено расщеплений за счет спин-спинового взаимодействия ядер F_1 , F_3 и F_5 , F_3 . Его величина, следовательно, меньше разрешения спектрометра.

Таким образом, спин-спиновое взаимодействие ядер F_1 , F_4 (F_2 , F_5), разделенных пятью гомеополярными связями, оказывается сильнее, чем разделенных четырьмя F_1 , F_3 (F_5 , F_3). Это говорит о том, что дальнее спин-спиновое взаимодействие осуществляется не только через электронную оболочку ближайших химически связанных атомов. Мы считаем, что, поскольку однотипные связи $C-F_1$ и $C-F_4$ ($C-F_2$ и $C-F_5$) расположены вдоль оси, нельзя исключать возможности частичного перекрытия электронных орбиталей, образующих эти связи. Следует ожидать, что перекрытие орбиталий, принадлежащих связям $C-F_1$ и $C-F_3$, должно быть меньше, так как угол между направлениями этих связей отличен от 180° (120°). По нашему мнению, именно с этим связано более сильное взаимодействие ядер F_1 , F_4 (F_2 , F_5) по сравнению с F_1 , F_3 , (F_3 , F_5). Этот так называемый механизм взаимодействия «через пространство» был привлечен для объяснения спектров ЯМР протонов в бицикло-(2,1,1)-гексанах [4] и ряда фторированных стероидов [5].

α,β,β -Трифтостирол (ТФС). На рис. 2 приведен спектр ЯМР ТФС на частоте 19 МГц. В спектре разрешены девятнадцать линий, которые объединены в группы: A — четыре (24 м. д.), B — четыре (39 м. д.), C — четыре (98 м. д.), D — состоящая из центрального триплета (50 м. д.), с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1, и двух симметрично расположенных линий малой интенсивности (d' , d'') и одиночных линий E (83 м. д.) и F (88 м. д.). В спектре ЯМР ТФС наблюдаются трансформации, если образец выдерживать при комнатной температуре (рис. 2, б). Интенсивности группы D, а также E и F возрастают, а A, B, C — падают. При изучении кинетики изменения интенсивности спектра установлено, что первоначальное строение молекул отражает спектр ЯМР, состоящий из групп

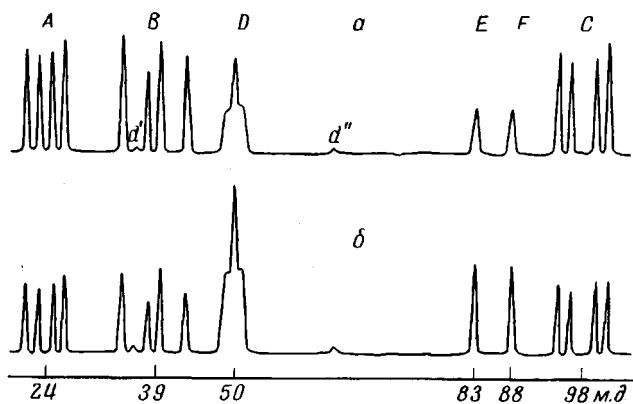


Рис. 2. Спектры ЯМР F^{19} ТФС и его димера на частоте 19 МГц; а и б — отвечают различной продолжительности выдерживания ТФС при комнатной температуре

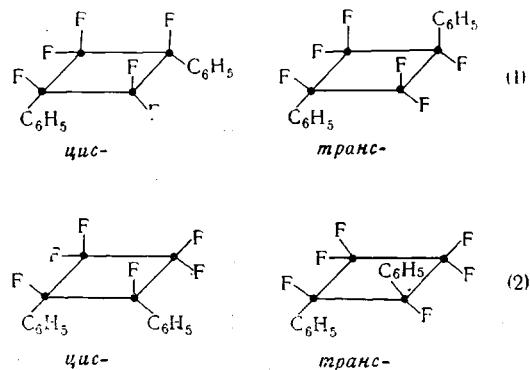
A, B, C. Остальные линии спектра связаны с образованием каких-то молекул с отличным от исходных строением электронной оболочки. Принадлежность линий A, B, C ТФС подтверждается сравнением спектра со спектром ЯМР F^{19} параметил- α,β,β -трифтостирола [1]. Следует отметить, что метильная группа совершенно не оказывает влияния на спектр ЯМР F^{19} . Химические сдвиги неэквивалентных ядер F^{19} одинаковы для этих молекул. Спектр ТФС, состоящий из A, B, C групп линий, относится к случаю, когда химические сдвиги велики по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия, он идентифицирован в работе [1]. Мультиплетное расщепление до четырех линий в A, B, C вызвано спин-спиновым взаимодействием каждого ядра фтора с двумя другими неэквивалентными ядрами. Константы спин-спинового взаимодействия равны $I_{A,B} = 67$, $I_{B,C} = 100$, $I_{A,C} = 27$ Гц.

Как показали измерения на частотах 19 и 37,6 МГц, расщепление центрального триплета в группе D, а также положения линий E и F связаны с химическими сдвигами. Линии d' и d'' в спектре ЯМР на частоте 37,6 МГц в силу недостаточной чувствительности ЯМР-535 не были зафиксированы. Суммарная интенсивность группы линий D вдвое больше суммы интенсивностей E и F. На этом основании D отнесли к ядрам F^{19} в CF_2 -группах, а E и F к ядрам F^{19} в CF -группах. Такое отнесение линий согласуется с правилом электроотрицательностей, когда величина химического сдвига возрастает с уменьшением суммарной электроотрицательности групп атомов, связанных с тем же атомом углерода, что и рассматриваемый атом фтора [3].

Нет оснований считать, что ТФС самопроизвольно полимеризуется при комнатной температуре с течением времени, так как увеличения его вязкости не было замечено, а спектр ЯМР новых молекул существенно отли-

чается от спектра, характерного для поли-ТФС [1]. Было замечено [6], что при хранении ТФС увеличивается температура кипения, и высказано предположение о его димеризации. ТФС можно рассматривать как производное трифторметилена, для которого характерны реакции в промежуточной неполярной форме, что способствует присоединению с образованием цикла других ненасыщенных углеводородов, двойная связь которых с трудом отдает π -электроны [7]. В простейшем случае это приводит к образованию циклического димера из двух молекул трифторметилена. Следовательно, вполне вероятна циклизация ТФС. На это указывает также и то, что при полимеризации ТФС в значительной мере протекает побочная реакция димеризации с образованием производного циклобутана [8].

Циклизация ТФС может привести к образованию либо гексафтор-1,2-дифенилциклобутана; либо и гексафтор-1,3-дифенилциклобутана. В обоих случаях фенильные кольца могут находиться в *цис*- и *транс*-положениях.



Зарегистрированные спектры ЯМР F^{19} не могут отвечать ни одной из этих структур по отдельности. В спектре наблюдаются две линии *E* и *F*, принадлежащие неэквивалентным ядрам F^{19} в CF-группах. В каждой стереоформе ядра F^{19} CF-групп эквивалентны. Наблюдаемый спектр ЯМР находит объяснение, если допустить, что димеризация идет с образованием гексафтор-1,3-дифенилциклобутана одновременно как в *цис*-, так и *транс*-формах. В молекулах гексафтор-1,3-дифенилциклобутана в *транс*- и *цис*-формах F^{19} CF-группы находятся не в одинаковых положениях по отношению друг к другу, что обуславливает их различное диамагнитное экранирование в разных стереоформах. Тогда линии *E* и *F* можно отнести к F^{19} в CF-группах разных стереоформ. Проводя аналогию с положением CF-группы в мезо- и рецемической формах молекулы $CF_2ClFCIClF_2 \cdot CFClCF_2Cl$, можно предположить, что линия *F* отвечает F^{19} в CF-группе *цис*-формы гексафтор-1,3-дифенилциклобутана, а *E* — *транс*-формы. Изомеры существуют в равных количествах, как это следует из интенсивностей линий *E* и *F*. В *цис*-гексафтор-1,3-дифенилциклобутане ядра F^{19} в CF₂-группах неэквивалентны, а в *транс*-форме — эквивалентны. В этом случае *цис*-форма должна давать две линии, отвечающие неэквивалентным F^{19} , а в *транс*-форме — одну. На рис. 2 в группе линий *D* центральную линию триплета можно отнести к *транс*-форме, а равные по интенсивности боковые линии — *цис*-форме. Соотношение интенсивностей 1 : 2 : 1 линий триплета также подтверждает ранее сделанный вывод о том, что концентрация стереоформ гексафтор-1,3-дифенилциклобутана одинакова. Так как ядра F^{19} в CF₂-группах изомера *цис*- неэквивалентны, между ними может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие. Разностный химический сдвиг в CF₂-группах *цис*-формы невелик, поэтому можно ожидать типичный *AB* спектр, когда константы спин-спинового взаимодействия больше величины химического сдвига. По-видимому, две линии *d'*, *d''*, а также две бо-

ковые линии триплета в группе D принадлежат этому спектру. Расчет величин разностного химического сдвига и констант спин-спинового взаимодействия можно сделать по формуле [3].

$$c = \frac{1}{2} [(v_0 - \delta)^2 + I^2]^{\frac{1}{2}},$$

где δ — разность химических сдвигов в CF_2 -группах неэквивалентных ядер F^{19} , I — константа спин-спинового взаимодействия между ними в гц , v_0 — резонансная частота в гц , c — положительное число, $[2c - |I|]$ — расстояние между внутренними линиями спектра]. Измеренное $I = 230 \text{ гц}$, расчетное значение $\delta = 7 \text{ м. д.}$

Итак, наблюдаемый спектр ЯМР (рис. 2) полностью объясняется, если предположить, что димеризация ТФС происходит с образованием гексафтор-1,3-дифенилцикlobутана в *цикло*- и *транс*-формах. Димеризация ТФС с образованием одновременно *цикло*- и *транс*-изомера гексафтор-1,2-дифенилцикlobутана исключается по следующим соображениям. Ядра F^{19} CF_2 -групп в *цикло*- и *транс*-изомерах гексафтор-1,2-дифенилцикlobутана неэквивалентны и, если в образце находится смесь изомеров, в спектре ядер F^{19} для CF_2 -групп должно быть наложение двух (*AB*) квадруплетов. Этого не наблюдается. Кроме того, образование гексафтор-1,2-дифенилцикlobутана маловероятно по стерическим соображениям и вряд ли может происходить самоизривольно при комнатной температуре в тех количествах, которые соответствуют интенсивностям ЯМР спектра.

Сополимеры α -метилпентафторстирилола (α -МПФС) со стиролом (9,15 мол. %) и пентафторстирилола (ПФС) со стиролом (27,4 мол. %). Спектры ЯМР F^{19} в дифференциальной форме приведены на рис. 3, а и б соответственно для сополимеров α -МПФС со стиролом и ПФС со стиролом. Спектры состоят из трех линий с соотношением интенсивностей 2 : 1 : 2. Учитывая изученный спектр ЯМР F^{19} мономера α -МПФС (рис. 1), можно утверждать, что линии 60,64 м. д. принадлежат орто-ядрам F^{19} фенильного кольца, линии 80 м. д. — *пара*-ядрам, а линии 85 м. д. — *мета*-ядрам. Величины химических сдвигов в этих сополимерах для *пара*- и *мета*-ядер совпадают, в то время как у орто-ядер они отличаются на довольно значительную величину — 4 м. д. Объяснение этого интересного явления в настоящее время затруднительно. Возможны два механизма, по которым α -метильная группа оказывает влияние на химический сдвиг орто-ядер: а) непосредственное влияние; б) за счет изменения статистического распределения поворотных изомеров в сополимере α -МПФС со стиролом по сравнению с сополимером ПФС со стиролом, так как измеряемый химический сдвиг является усредненной величиной по всем поворотным изомерам, если внутримолекулярное движение достаточно интенсивно. Сейчас пока недостаточно данных для однозначного выбора между этими механизмами.

Сополимер α -метилпентафторстирилола с параметил- α,β,β -трифторстиролом (ПМТФС) и со стиролом (сополимер-3).

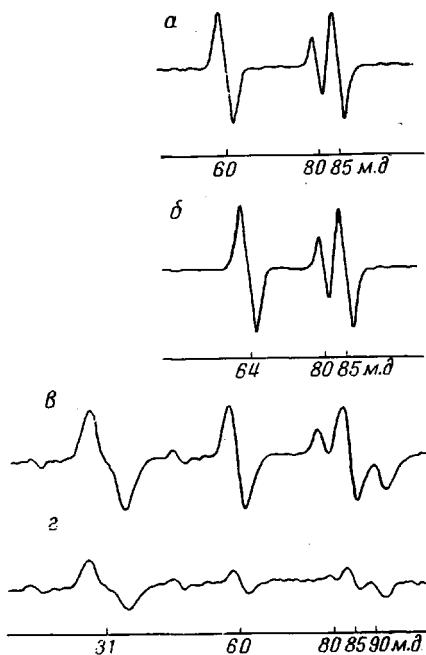


Рис. 3. Спектры ЯМР F^{19} в дифференциальной форме растворов в четыреххлористом углероде сополимеров:
а — α -МПФС со стиролом (9,15 мол. %) и б — ПФС со стиролом (24 мол. %), γ , δ — α -МПФС; ПМТФС со стиролом различного состава

Химическим анализом в сополимере-3 оказалось невозможно определить процентное содержание различных звеньев. Это удалось осуществить при помощи изучения спектров ЯМР F¹⁹. На рис. 3, в, г приведены спектры ЯМР F¹⁹ в дифференциальной форме двух сополимеров-3 различного состава. В спектре семь разрешенных линий, отношение интенсивности линий при 31 и 90 м. д. меняется различным образом по сравнению с линиями 60, 80, 85 м. д. от изменения состава сополимера-3. Следовательно, линии 31, 90 м. д. принадлежат одним фторсодержащим звеньям, а линии 60, 80, 85 м. д.— другим. Сравнение со спектром сополимеров α -МПФС со стиролом и ПМПФС со стиролом [1] показывает, что линии 60, 80, 85 м. д. принадлежат ядрам F¹⁹ в *ортос*-, *пара*- и *мета*-положениях соответственно. Линии 31, 90 м. д. в пределах ошибок измерения совпадают со спектром сополимера ПМТФС со стиролом [1], линия 31 м. д. и симметрично расположенные относительно нее мало интенсивные линии принадлежат к ядрам F¹⁹ CF₂-групп и интерпретированы как наложение двух AB квадруплетов [1]. Линия 90 м. д. принадлежит ядрам фтора в CF-группах. Из наблюдаемого спектра можно определить соотношение фторсодержащих звеньев, входящих в сополимер-3. Из соотношения интенсивностей линий спектра следует, что в образце со спектром (рис. 3, в) находится 68% ПМТФС и 32% α -МПФС, в другом (рис. 3, г)— 80 и 20% соответственно от общего числа фторсодержащих звеньев. Определив химическим путем содержание фтора, удалось установить состав двух сополимеров-3: 12 мол.% ПМТФС; 5 мол.% α -МПФС; 83 мол.% стирола (рис. 3, в) и 8 мол.% ПМТФС; 2 мол.% α -МПФС; 90 мол.% стирола (рис. 3, г).

Выводы

1. На частотах 19 и 37,6 МГц изучены спектры ЯМР F¹⁹ α -метилпентафторстиrolа, димеров трифторстиrolа, сополимеров α -МПФС со стиролом (9,15 мол. %), ПФС со стиролом (24,7 мол. %) и сополимера α -метилпентафторстиrolа, параметил- α , β , β -трифторстиrolа со стиролом и установлено строение молекул.

2. Указано на возможность осуществления дальнего спин-спинового взаимодействия «через пространство» в α -метилпентафторстиrolе.

3. Показано, что при комнатной температуре возможна димеризация трифторстиrolа с образованием одновременно *цис*- и *транс*-изомеров гексафтор-1,3-дифенилцикlobутана.

4. Установлено, что введение α -метильной группы в звено полифторстиrolа в его сополимере со стиролом изменяет величину химического сдвига на 4 м. д. *ортос*-ядер F¹⁹.

5. Определен состав сополимера α -метилпентафторстиrolа, параметил- α , β , β -трифторстиrolа со стиролом.

Ленинградский
политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
10 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Максимов, М. П. Вотинов, А. Ф. Докукина, Высокомолек. соед., 8, 1117, 1966.
2. В. В. Антуфьев, М. П. Вотинов, Ю. Н. Толпаров, В. Л. Максимов, А. Г. Саини, Научно-техн. информац.; Бюлл. Ленингр. политехн. ин-та им. М. И. Калинина, 1961, № 1, 100.
3. Д. Полл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, Изд-во иностр. лит., 1962.
4. I. Meinwald, A. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2769, 1961.
5. A. D. Cross, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4011, 1964.
6. M. Prober, J. Amer. Chem. Soc., 75, 968, 1953.
7. П. Вакулишук, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
8. Фтор и его соединения, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1956.
9. F. A. Bouguer, A. V. D. Tiers, Fortschr. Hochpol. Forsch. 3, 139, 1963.

NMR-SPECTRA OF F¹⁹ AND STRUCTURE
OF α -METHYLFUOROSTYRENE α , β , β -TRIFLUOROSTYRENE
AND THEIR COPOLYMERS WITH STYRENE

M. P. Votinov, V. A. Kosobutskii, A. F. Dokukina

Summary

NMR-spectra on F¹⁹ at frequencies 19 and 37,6 mc of α -methylpentafuorostyrene, dimers of α,β,β -trifluorostyrene, copolymers of α -methylpentafuorostyrene, pentafuorostyrene with styrene and triple copolymers of α -methylpentafuorostyrene with *p*-methyl- α,β,β -trifluorostyrene and with styrene and structure of the molecules have been studied. At room temperature dimerization of α,β,β -trifluorostyrene to simultaneously *cis*- and *trans*-isomers of hexafluoro-1,3-diphenylcyclobutanoccures. Long-range spin-spin interation «through space» in α -methylpentafuorostyrene has been established. Introduction of α -metyl group in pentafuorostyrene changes chemical shift of *ortho*-nuclei of F¹⁹ onto 4 p.p.m.
