

УДК 541.64:543.422.23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ  
МЕТОДОМ ЯМР  $C^{13}$

Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кириш

Большинство известных в настоящее время работ по определению микроструктуры поливинилпиридинов (ПВП) было посвящено изучению поли-2-винилпиридина (П-2-ВП) [1—3]. Для ПВП другого строения микроструктура до сих пор не была расшифрована. Ввиду возрастающего интереса к исследованию ПВП становится особенно важным вопрос определения их микроструктуры.

Для выяснения применимости метода ЯМР  $C^{13}$  к определению микроструктуры ПВП нами были изучены спектры следующих полимеров: П-2-ВП, поли-4-винилпиридин радикальный (П-4-ВП<sub>р</sub>), П-4-ВП анионный (П-4-ВП<sub>а</sub>) и поли-2-метил-5-винилпиридин (П-2-М-5-ВП).

Полимеры П-4-ВП<sub>р</sub>, П-2-ВП и П-2-М-5-ВП получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в метаноле при отсутствии воздуха при 60° с использованием динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора. П-4-ВП<sub>а</sub> получали анионной полимеризацией 4-винилпиридина в тетрагидрофуране в присутствии кумилкалия в качестве инициатора при -60°.

Использовали фракции с молекулярными весами: П-4-ВП<sub>р</sub> — 50 000, П-2-ВП — 130 000, П-2-М-5-ВП — 70 000 и П-4-ВП<sub>а</sub> — 45 000. Молекулярные веса определяли вискозиметрически в соответствующих растворителях [4—6]. Спектры ЯМР  $C^{13}$  получены с применением шумовой развязки от протонов. Накопление велось в импульсном режиме на спектрометре «Вариан XL-100-15». Число импульсов варьируется от 8000 до 12 000. Концентрация исследованных растворов составляла 40—50 об. % в  $CD_3OD$ . Дейтерометанол был выбран в качестве растворителя из-за относительно малой вязкости получаемых растворов полимеров. При накоплении спектрометр стабилизировали относительно дейтерного сигнала  $CD_3$ -группы растворителя.

Отсчет химических сдвигов производили от внутреннего метанола, который вводили в раствор в количестве 10—15 об. %. Полученные параметры спектров ЯМР  $C^{13}$  приведены в табл. 1.

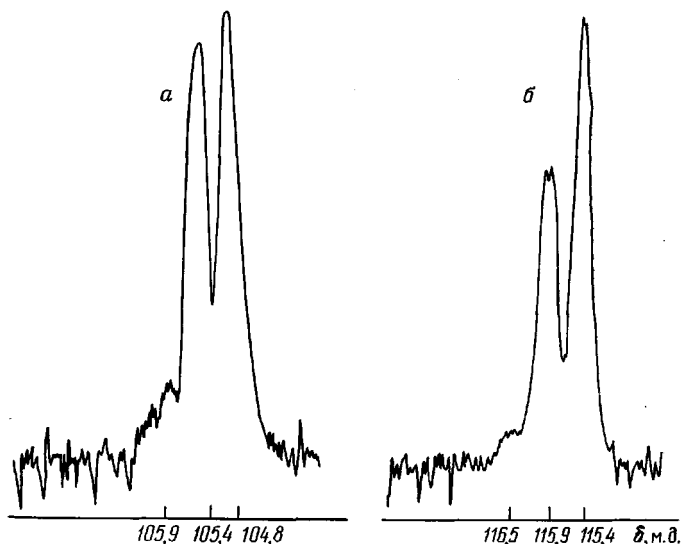
Таблица 1

Химические сдвиги углеродных ядер  $C^{13}$  в полимерах  
от внутреннего стандарта — метанола (м.д.) \*

Полимер	Цепь	Пиридин				
		$C_{\alpha_1}$	$C_{\alpha_2}$	$C_{\beta_1}$	$C_{\beta_2}$	$C_{\gamma}$
П-2-М-5-ВП	-6,4 — -11,1	107,3	98,6	86,6	74,2	86,6
П-2-ВП	-5,0	115,4	100,0	75,4	73,0	87,6
П-4-ВП <sub>р</sub>	-8,5	100,3	100,3	74,8	74,8	104,8
П-4-ВП <sub>а</sub>	-6,3 — -8,3	100,5	100,5	74,7	74,7	104,4

\* Ошибка в определении химических сдвигов  $\pm 0,2$  м.д.

Данные работ по применению спектроскопии ЯМР  $C^{13}$  к полимерам [7—10] дают основание считать, что наиболее удобными для исследования являются ядра четвертичных углеродов, т. е. углеродов, не связанных непосредственно с протонами. Такие ядра обычно имеют большие времена спин-спиновой релаксации и, следовательно, их резонансные системы имеют малую ширину. Чаще всего именно сигналы таких ядер в полимерах имеют разрешенную тонкую структуру, позволяющую судить о микроструктуре макромолекулы. Наиболее чувствительными к влиянию микроструктуры ПВП в нашем случае оказались те углеродные ядра пириди-



Сигналы ЯМР  $C_{\gamma}^{13}$  в П-4-ВП (а) и  $C_{\alpha}^{13}$  в П-2-ВП (б)

нового кольца, через которые осуществляется связь пиридина с углеродом цепи (рисунок). К сожалению, для П-2-М-5-ВП сигнал соответствующего  $\beta$ -углерода перекрывается сигналом  $C_{\gamma}^{13}$ , а сигнал  $C_{\alpha}^{13}$ , связанного с метильной группой, не обнаруживает тонкой структуры. Таким образом, идентификация микроструктуры П-2-М-5-ВП по спектрам ЯМР  $C^{13}$  затруднена. Для остальных исследованных образцов сигналы соответствующих углеродных ядер имеют четко выраженную триплетную структуру. Поскольку изученные нами образцы по способу полимеризации должны быть преимущественно синдиотактическими, нами было принято следующее отнесение сигналов триплетов в порядке увеличения экранирования: изо, гетеро,

Таблица 2

Относительное содержание различных триад в полимерах \*

Полимер	Синдио, %		Гетеро, %		Изо, %		P **
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
П-2-ВП	62	62	36	34	2	4	0,22
П-4-ВП <sub>р</sub>	49	49	45	42	6	9	0,30
П14-ВП <sub>а</sub>	57	57	38	37	6	6	0,25

\* Точность  $\pm 3\%$ . \*\* P — вероятность изотактического присоединения в бернуллиевском механизме полимеризации.

синдио. Косвенное подтверждение синдиотактичности наших полимеров было получено также из протонных спектров. Исходя из сделанного отнесения, нами были измерены относительные содержания изо, гетеро и синдиотриад, которые сравнивались с содержанием, вычисленным в предположении бернуллиевского механизма полимеризации. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таким образом, нами впервые показано, что методом ЯМР  $C^{13}$  можно изучать микроструктуру ПВП.

### Выводы

1. Измерены спектры ЯМР  $C^{13}$  30–40%-ных растворов в  $CD_3OD$  полимеров поли-4-винилпиридина (П-4-ВП), поли-2-винилпиридина (П-2-ВП) и поли-2-метил-5-винилпиридина (П-2-М-5-ВП) и определены химические сдвиги углеродных ядер  $C^{13}$  в полимерах от внутреннего метанола.

2. Обнаружена триплетная структура сигнала  $C_{\alpha}^{13}$  в П-2-ВП и  $C_{\gamma}^{13}$  в П-4-ВП, позволяющая рассчитать соотношение стереопоследовательностей. Сигнал  $C_{\beta}^{13}$  в П-2-М-5-ВП перекрывается сигналом  $C_{\gamma}^{13}$ .

3. Произведен расчет микроструктуры полимеров, полученных по радикальному и ионному механизмам.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
17 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. F. Holt, H. Lindsay, J. Chem. Soc., C, 1969, 1012.
2. K. Matsuzaki, T. Sugimoto, J. Polymer Sci., 5, 1320, 1967.
3. G. Geuskens, J. C. Lubikulu, C. David, Polymer, 7, 63, 1966.
4. A. G. Boyes, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 22, 463, 1965.
5. S. Arichi, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 439, 446, 1966.
6. M. Miura, Y. Kubota, T. Masuzukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 316, 1965.
7. G. Natta, M. Peruldo, M. Faria, G. Bressan, Makromolek. Chem., 55, 139, 1962.
8. F. Jonson, F. Heatley, F. A. Bovey, Macromolecules, 2, 619, 1969.
9. J. Schaefer, R. J. Katnik, R. J. Kern, Macromolecules, 4, 98, 1971.
10. J. Schaefer, R. J. Kern, R. J. Katnik, Macromolecules, 4, 107, 1971.

---

### DETERMINATION OF THE MICROSTRUCTURE OF POLYVINYLPIRIDINES BY THE NMR $C^{13}$ METHOD

*G. M. Lukovkin, O. P. Komarova, V. P. Torchilin, Yu. E. Kirsh*

#### Summary

Using the NMR  $C^{13}$  method, it is possible to determine the ratio of the iso-, hetero- and syndio-triades in poly-2-vinylpyridine and poly-4-vinylpyridine. The identification of the microstructure of poly-2-methyl-5-vinylpyridine presents some difficulties. On the basis of the ratio of the integral intensities of the triplet signal peaks of  $C^{13}_\gamma$  in poly-4-vinylpyridine and of  $C^{13}_\alpha$  in poly-2-vinylpyridine, the content in these polymers of the diastereosequences mentioned has been determined and compared with the theoretical calculations carried out under the assumption of the Bernoullian mechanism of polymerization. The theoretical and experimental data coincide.