

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1974

УДК 541.64:543.422.23

ВЛИЯНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СДВИГАЮЩИХ РЕАКТИВОВ НА СПЕКТРЫ ЯМР ОЛИГОМЕРОВ С ПРОСТЫМИ ЭФИРНЫМИ СВЯЗЯМИ

*А. Х. Булат, А. Г. Грузнов, Я. Г. Урман,
Л. М. Романов, И. Я. Слоним*

Методом ЯМР высокого разрешения в присутствии *tris*-(дипивалометанато) европия ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$) изучен ряд полиэтиленгликолей, олигомеров формальдегида и сополимеров формальдегида с окисью этилена. Показано, что величины парамагнитных сдвигов, вызываемых $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, зависят от распределения европия между различными координационными центрами в цепи. С помощью $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ оценена относительная основность различных атомов кислорода в цепи олигомеров.

Использование хелатных соединений редкоземельных элементов в качестве парамагнитных сдвигающих реактивов (ПСР) позволяет существенно упрощать спектры ЯМР органических соединений, содержащих атомы с неподеленной парой электронов [1]. Однако в ЯМР спектроскопии полимеров применение ПСР пока ограничено, и полученные результаты противоречивы [2, 3], хотя в принципе этим методом может быть существенно увеличена информация о химической и стереохимической структуре макромолекул. Затруднения в применении ПСР при съемке спектров полимеров обусловлены тем, что в макромолекуле имеется большое число координационных центров, различающихся по степени связывания лантанида. В условиях, когда отношение ПСР : субстрат меньше единицы, возникает конкуренция, и химический сдвиг данного протона в цепи зависит от распределения ПСР между координационными центрами. Это явление неоднократно наблюдалось для молекул с двумя координационными центрами, например с двумя группами $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [4], но, насколько нам известно, не было изучено на моделях полимерных систем с большим числом атомов кислорода.

В данной работе рассмотрено влияние парамагнитного реактива — *tris*-(дипивалометанато) европия ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$) на спектры олигомерных простых полиэфиров, цепь которых состоит из звеньев $-\text{O}-\text{CH}_2\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$. Олигомеры формальдегида и окиси этилена являются моделями технически важных полимеров. Кроме того, их изучение представляет самостоятельный интерес в связи с вопросом о распределении электронной плотности, которая влияет на элементарные акты полимеризации [5].

Экспериментальная часть

Объекты исследования. 1. Олигомеры окиси этилена $\text{R}_1\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$: полиэтиленгликоли ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) ПЭГ-400 ($n=9$); ПЭГ-600 ($n=13$); ПЭГ-1000 ($n=22$); диглим ($n=2$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$); тетраглим ($n=4$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$); бутилцеллозольв ($n=1$, $\text{R}_1=-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}_2=\text{H}$).

2. Чередующиеся сополимеры формальдегида и окиси этилена, полученные из метилала и диоксолана $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ($n=1, 2, 3$ и 5).

3. Олигомеры формальдегида $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n=1; 4-10$).

Спектры ЯМР снимали при комнатной температуре на спектрометре C60HL (JEOL) в растворах в CCl_4 с циклогексаном (1 вес.%) в качестве внутреннего эталона (химический сдвиг циклогексана 1,43 м.д.). Концентрация олигомеров 5–10 вес.% (отношение $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]$: субстрат = 0,1–0,5).

Результаты и их обсуждение

Полиэтиленгликоль. В спектре ЯМР ПЭГ-400 протоны всех метиленовых групп дают один неразрешенный сигнал при $\delta=3,53$ м.д. (рис. 1, а). При добавлении $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ спектр представляет собой три отдельных сигнала (рис. 1, б).

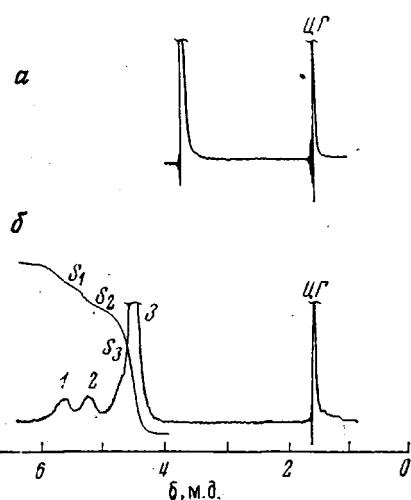


Рис. 1

Рис. 1. Спектр ЯМР ПЭГ-400 в CCl_4 без добавки (а) и в присутствии 0,04 моля $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ на 1 моль субстрата (б); ЦГ — сигнал протонов циклогексана; 1 — HOCH_2 , 2 — CH_2O , 3 — CH_2CH_2

Рис. 2. Зависимость $\Delta \text{Eu}'$ от степени поликонденсации n полиэтиленгликоля для концевых гидроксильных групп (1) и для звена цепи (2)

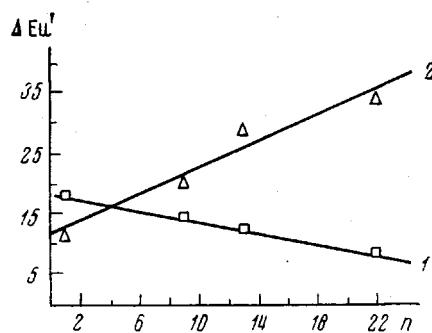


Рис. 2

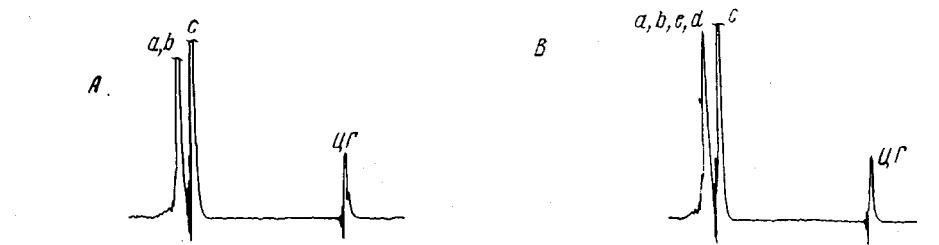


Рис. 3. Спектры ЯМР диглима (А, Б) и тетраглима (В, Г) без добавок (А, Б) и в присутствии 0,04 моля $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ на 1 моль субстрата (Б, Г). Спектры сняты для раствора в CCl_4

Обозначения сигналов: А — $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$; Б — $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$; В — $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$; Г — $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

вычислить значение n по формуле $n=S_3/S_1+2$ (где S_1 и S_3 — интегральная интенсивность сигналов концевых и центральных CH_2 -групп (рис. 1)); $M=44n+18$, полученные по ЯМР-спектрам значения молекулярного веса (370, 550 и 986) близки к паспортным.

Весьма интересна зависимость величины удельного сдвига $\Delta E_{\text{u}'}^*$ от молекулярного веса ПЭГ: для концевых метиленовых групп $\Delta E_{\text{u}'}$ падает, а для метиленовых групп в середине цепи растет (рис. 2). 16, м.д

Такой характер зависимостей обусловлен конкуренцией между координационными центрами в молекуле ПЭГ. Когда цепь коротка, большая часть Eu связывается концевыми гидроксильными группами в силу их большей координирующей способности по сравнению с эфирными группами [1]. В ПЭГ с длиной цепью число эфирных групп настолько больше числа концевых гидроксильных групп, что основная часть Eu(DPM), координируется поместу эфирных атомов кислорода.

Диглим и тетраглим. В присутствии Eu(DPM)₃ разделяются сигналы концевых и средних групп CH₂ в диглиме и всех четырех неэквивалентных групп CH₂ в тетраглиме (рис. 3). Отнесение пиков в спектре тетраглима с Eu(DPM)₃ (рис. 3, Г) сделано по спектру смесей диглима и тетраглима. Большой парамагнитный сдвиг сигналов протонов крайних групп CH₂ указывает на большую координирующую способность (основность) крайних эфирных атомов кислорода.

Сополимеры формальдегида с окисью этилена. Из рис. 4 видно, что сигналы метиленовых протонов при крайних атомах кислорода сдвигают-

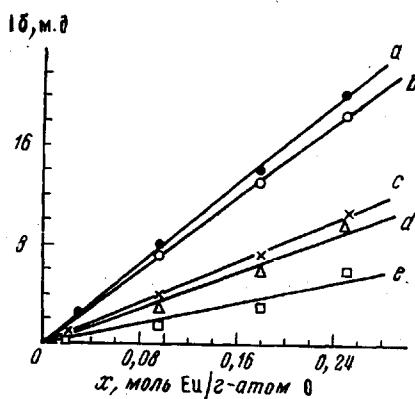


Рис. 4. Зависимость величины парамагнитного сдвига $\Delta\delta$ от отношения $\text{Eu}(\text{DPM})_3 / \frac{e}{d}\text{-атом кислорода}$ (x) для различных групп соединения $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{---}$
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$

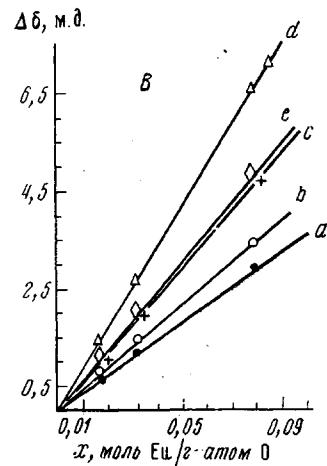
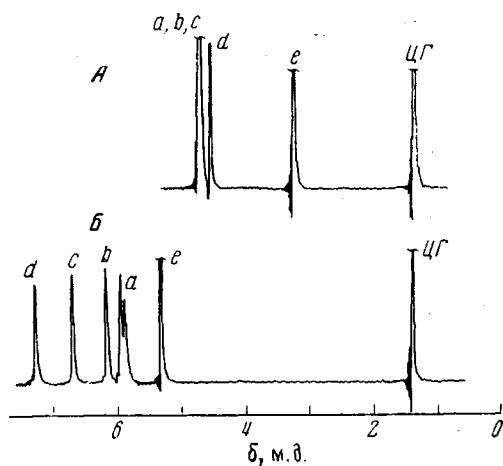


Рис. 5. Спектры ЯМР декамера $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2(\text{OCH}_2)_4\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ без добавки (A) и в присутствии 0,06 моля $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ на 1 z -атом О (B), а также зависимость величины парамагнитного сдвига $\Delta\delta$ от отношения $\text{Eu}(\text{DPM})_3 : \text{z}$ -атом О для различных групп этого декамера (B)

ся слабее, чем при центральных. (Угол наклона прямой a больше, чем b , и прямой c больше, чем d .) Аналогичные результаты получены и для со-полимеров с $n=1$; 3 и 5. Очевидно, основность атомов кислорода в этих

* $\Delta E'$ — сдвиг, экстраполированный на содержание 1 моля $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ на 1 звено (для звеньев цепи) или на 1 концевую группу (для концевых групп).

сочинениях ослабевает от середины к концу цепи. Вывод о меньшей основности крайних атомов кислорода в сополимерах формальдегида и оксиэтилена согласуется с ранее полученными данными по ИК-спектрам и кинетике полимеризации формальдегида [6].

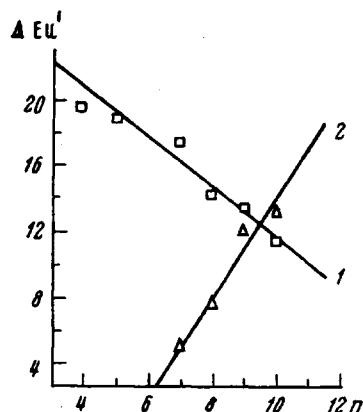


Рис. 6. Зависимость $\Delta Eu'$ от степени полимеризации $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ для концевых метоксильных групп (1) и для центральных оксиметиленовых групп (2)

(рис. 6) такой же, как и в случае наблюдается конкуренция между координационными центрами двух типов: крайними и центральными атомами кислорода.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
5 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 93, 641, 1971.
2. A. R. Katritzky, A. Smith, Tetrahedron Letters, 1971, N 21, 1765.
3. J. E. Guillet, I. R. Peat, S. W. T. Reynold, Tetrahedron Letters, 1971, N 38, 3493.
4. F. Lafuma, C. Quivoron, Compt. rend., C272, 2020, 1971.
5. А. Г. Грузнов, Е. Ф. Дудко, Л. М. Романов, Пласт. массы, 1970, № 8, 17.
6. А. Г. Грузнов, Л. М. Романов, Докл. АН СССР, 203, 640, 1972.