

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1979

УДК 541.64:539.2:543.422(23+27)

### ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА С ПОМОЩЬЮ ПАРАМАГНИТНЫХ СДВИГАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

*Воронцов Е.Д., Русак А.Ф., Гусев В.В.,  
Филиппова Е.Е., Николаев Н.Н., Евдаков В.П.*

Изучено влияние добавок парамагнитных сдвигающих реагентов  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  и  $\text{Pr}(\text{DPM})_3$  на  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектры ЯМР атактического поли-4-винилпирридина в растворе дейтерохлороформа в интервале температур 28–100°. Из анализа спектров  $^1\text{H}$  (360 МГц) и  $^{13}\text{C}$  (22,63 МГц) определена микротактичность радикального поли-4-винилпирридина, которая хорошо описывается бернуlliевской статистикой с  $P_m=0,52$ . Показано, что  $^1\text{H}$  сдвиги полимера, индуцированные  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ , псевдоконтактны по природе. Вычислены значения геометрического множителя (пропорционального величине псевдоконтактного сдвига) для фрагментов регулярных конформаций изо- и синдиоцепей макромолекулы. На основании сравнительного анализа (по принципу максимального правдоподобия) экспериментальных и расчетных величин сдвигов, индуцированных  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ , определен конформационный состав полимера, который согласуется с предложенной моделью микротактичности поли-4-винилпирридина. Из температурной зависимости  $^1\text{H}$  сдвигов полимера сделан вывод об изменении конформационного набора поли-4-винилпирридина в сторону увеличения содержания синдио-транс-формы.

Применение техники парамагнитных сдвигающих реагентов в изучении структуры полимеров в основном ограничивается определением микротактичности нестереорегулярных полимеров [1–4] и анализом распределения звеньев в сополимерах [5–7]. Исследование виниловых полимеров с различной тактичностью, в частности ПММА [3], показало, что величины индуцированных сдвигов протонов сильно зависят от конфигурации цепи, т. е. от пространственной ориентации атомов в макромолекуле по отношению к парамагнитному центру, определяемой комбинацией отдельных конформаций, характерной для конкретной цепи. Таким образом, в случае псевдоконтактного механизма сдвига имеются все основания использовать технику парамагнитных сдвигающих реагентов как метод исследования пространственных форм полимеров. В качестве успешной попытки в этом направлении следует отметить работу [8], в которой на основании сравнения экспериментально измеренных сдвигов сигналов протонов изо- и синдиотактического ПММА, индуцированных *трис*-дипи-валоилметаном европия  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ , с теоретически рассчитанными стало возможным сделать отбор устойчивых конформаций из ряда предполагаемых структур.

Однако широкое применение этого метода ограничено специфическими требованиями, предъявляемыми методом парамагнитных сдвигающих реагентов, а также недостатком информации о геометрических параметрах всех возможных структур макромолекулы.

В настоящей работе техника парамагнитных сдвигающих реагентов применена для исследования конформаций атактического поли-4-винилпирридина (П-4ВП). Указания на использование сдвигающих реагентов в

ЯМР-спектроскопии поливинилпиридинов в литературе отсутствуют. Другие методы определения конформационной структуры этих полимеров и их ближайшего структурного аналога полистирола в ЯМР-спектроскопии дают противоречивые результаты [9, 10].

Спектры радикального П-4ВП (50 000) регистрировали с помощью спектрометров НХ-90Е и WH-360 фирмы «Bruker» в виде 4–5%-ных растворов в дейтерохлороформе в интервале температур 28–100°. Спектры  $^{13}\text{C}$  полимера для определения его микротактичности снимали в дейтерометаноле при 36°, число сканирований 100 000, химические сдвиги отсчитывали от внутреннего стандарта – тетраметилсилона.

Дейтерохлороформ очищали от примесей с помощью молекулярных сит с диаметром пор 4 Å.

Трис-дицивалоциметан европия  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  и празеодиума  $\text{Pr}(\text{DPM})_3$  неоднократно возгоняли в вакууме непосредственно перед приготовлением растворов. Присутствующую в полимере воду удаляли вакуумной сушкой и в дальнейшем образец хранили над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Значение геометрического множителя (пропорционального величине псевдоконтактного сдвига) рассчитывали для всех протонов регулярных конформаций фрагмента цепи, содержащего девять мономерных остатков, по уравнению:  $\Delta\delta_j = 3 \cos^2 \theta_j - 1/r_j^3$ , где  $r_j$  – длина вектора между параметрическим ионом и  $j$ -м ядром:  $\theta_j$  – угол между  $r_j$  и главной магнитной осью комплекса.

На основании работы [11] расстояние параметрического иона – атом азота брали равным 3 Å. В качестве главной магнитной оси принимали направление координционной связи  $\text{Eu}=\text{N}$ , совпадающей с осью крутильных колебаний ароматических заместителей  $\text{C}_{\text{цепи}}=\text{C}_v$ . Расчет вкладов отдельных конформаций производили по принципу максимального правдоподобия, полагая, что конформационный набор в цепи полимера описывается комбинацией трех структур. В этом случае величину сдвига  $j$ -го протона в присутствии сдвигающего реагента в условиях быстрого обмена

$$\text{между различными конформациями можно представить как } \Delta\delta_j^{\text{эксп}} = k \sum_{i=1}^3 f_i x_{ij}$$

при условии  $\sum_{i=1}^3 f_i = 1$ , где  $f_i$  – относительные доли различных конформаций;  $x_{ij}$  –

геометрический множитель для  $j$  протона в  $i$ -й конформации.

Значения  $f_i$  получали, решая методом наименьших квадратов уравнение

$$\Delta\delta_j^{\text{эксп}} = k(f_1 - f_3)x_{1j} + k(f_2 - f_3)x_{2j} + kx_{3j}$$

для всех химических сдвигов протонов одновременно. Все вычисления выполняли на миникомпьютере BNC-12 фирмы «Nicolet».

Исследование конформационного состава макромолекул атактического П-4ВП, полученного радикальной полимеризацией, невозможно без точной информации о его микротактичности. С этой целью были получены спектры полимера  $^{13}\text{C}$  (22, 63 МГц) и  $^1\text{H}$  (360 МГц), которые приведены на рис. 1 и 2. В литературе имеется несколько интерпретаций спектра  $^{13}\text{C}$  атактического П-4ВП [12–14], отнесения в которых и выводы о микроструктуре существенно различаются. Так, Луковкин [12] на основании триадного отнесения сигнала четвертичного атома углерода  $\text{C}_t$  сделал вывод о преимущественно синдиотактической конфигурации радикального П-4ВП с вероятностью изотактического присоединения  $P_m=0,3$ . В более поздних работах [13, 14] анализ пентадной структуры сигнала  $\text{C}_t$  дал величину  $P_m=0,5$ ; подтверждение этому авторы черпали также из  $^1\text{H}$ -спектров (250 МГц), для чего сигнал CH-цепи интерпретировали в рамках триадных, а сигнал  $\text{H}_\beta$ -кольца в пентадных стереопоследовательностях. Сравнение величин химических сдвигов отдельных сигналов в конформационном мультиплете  $\text{C}_t$  затруднено, так как условия съемки (температура) спектров у всех авторов различаются (наш опыт свидетельствует о значительной чувствительности химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  в полимере от температуры, при повышении которой все сигналы смешиваются в слабое поле). Объяснить эти различия в оценке микроструктуры П-4ВП за

счет неидентичных условий полимеризации нельзя, поскольку все попытки повлиять [13] на изменение конфигурационного состава по аналогии со стереоспецифической полимеризацией П-2ВП окончились безуспешно.

Сравнение наших данных с рассмотренными показывает, что по внешнему виду спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  очень похожи на те, что приведены в работах [13, 14]. Величины химических сдвигов пиков сигнала  $\text{C}_y$  отличаются в среднем на 0,9 м.д. от значений, приведенных Жескьером [14], и близки к данным Матсузаки [13]. О причинах таких разногласий уже упоминалось.

В табл. 1 представлены два варианта микротактичности образца П-4ВП, полученного по радикальному механизму, один из которых (I) близок к отнесению, сделанному Луковкиным [12], другой (II) совпада-

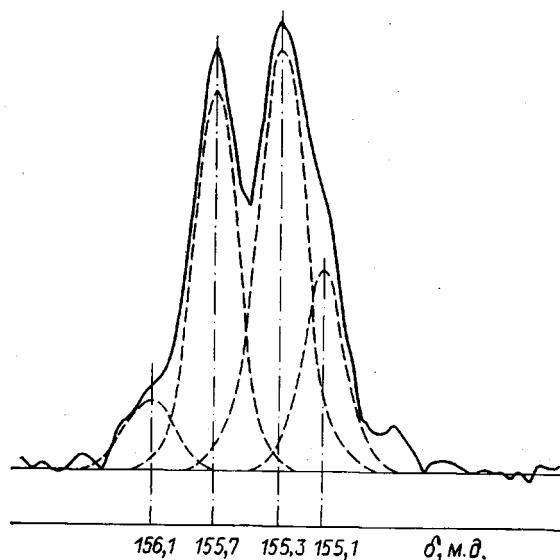
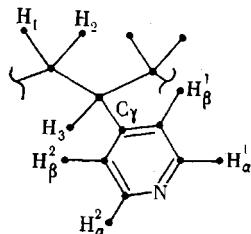


Рис. 1. Сигнал четвертичного углерода  $\text{C}_y$  в спектре

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  атактического П-4ВП

в растворе  $\text{CD}_3\text{OD}$



ет с точкой зрения Матсузаки [13] и Жескьера [14]. На основании одних лишь спектров  $^{13}\text{C}$  сделать однозначного вывода нельзя, так как пентадный анализ, выполненный на основании бернульиевской статистики, для обоих случаев одинаково хорошо коррелирует с экспериментальными данными. Только спектры  $^1\text{H}$  полимера, полученные при 360 МГц в растворе  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{CDCl}_3$  (табл. 1), позволили сделать однозначное отнесение. Сигнал (пик I) при 2,18 м.д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  (рис. 2, а), по-видимому, является изотриадой  $\text{CH}$ -протона с интенсивностью 25%, которую можно было ожидать только по варианту II. Более того, в этом сигнале в  $\text{CDCl}_3$  (рис. 2, б) нетрудно выделить три компоненты с относительными интенсивностями 1 : 2 : 1, которые хорошо описываются вероятностями  $tttt$ ,  $ttmr$  и  $rmmr$ , рассчитанными для  $P_m=0,52$ .

Таким образом, на основании изложенного в качестве наиболее вероятной конфигурационной модели радикального П-4ВП следует отнести вариант II с вероятностью изотактического присоединения  $P_m=0,52$ . Следовательно, в первом приближении атактическую цепь П-4ВП можно рассматривать как комбинацию изо- и синдиотриад с концентрациями 27 и 23% соответственно и значительной долей (50%) гетеротриад, которые,

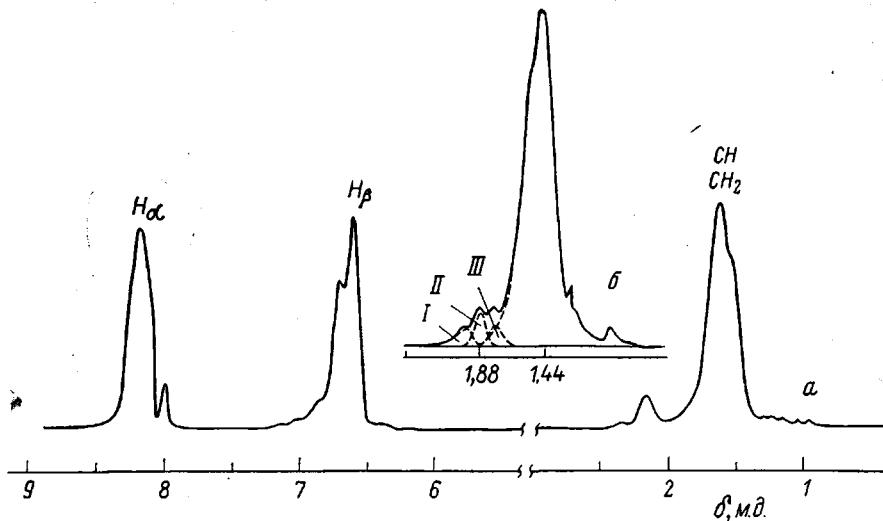


Рис. 2. ПМР-спектры (360 МГц) атактического П-4ВП в  $\text{CD}_3\text{OD}$  (а) и  $\text{CDCl}_3$  (б)

как было показано теоретически [15], строятся из выгодных конформаций конфигурационно однородных цепей без появления новых пространственных форм.

Таблица 1  
Микротактичность П-4ВП, определенная из анализа спектров  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$

обозна- чение	Пентады					
	рассчитанные для $P_m=0,35$ (вариант I)	наблюдаемые в спектрах				рассчитанные для $P_m=0,52$ (вариант II)
		$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$			
		$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{CDCl}_3$		
<i>mmmm</i>	0,015	0,071	0,07 (пик I)			0,07
<i>mmmr</i>	0,056					0,135
<i>rmmr</i>	0,052					0,06
<i>mmrm</i>	0,056					0,135
<i>mmrr</i>	0,104	0,316	0,34 (пик II)			0,125
<i>rmmm</i>	0,104					0,125
<i>rmrr</i>	0,191					0,115
<i>mrrm</i>	0,052		0,42 (пик III)			0,06
<i>rrrm</i>	0,191	0,434				0,115
<i>rrrr</i>	0,179		0,17 (пик IV)			0,05

Из графика зависимости величины индуцированного сдвига  $\Delta\delta$  (м.д.) от отношения числа молей  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  к числу молей субстрата  $n_{\text{Eu}}/n_c$  (рис. 3) видно, что эта зависимость для всех сигналов хорошо аппроксимируется уравнением прямой, наклон которой определяли методом наименьших квадратов. Прямолинейный характер изменения  $\Delta\delta$  от концентрации парамагнитных сдвигивающих реагентов в интервале изученных значений  $n_{\text{Eu}}/n_c$  позволяет предположить один тип комплекса и отсутст-

вие каких-либо изменений в конформационном наборе макромолекулы при добавлении комплексообразователя, поскольку, как будет показано в дальнейшем, значения геометрического множителя для отдельных структур существенно различаются.

Увеличение концентрации  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  вызывает слабопольный сдвиг всех протонов П-4ВП с последовательным уширением сигналов. В исходном спектре атактического полимера (рис. 4, a) сигналы  $\text{CH}_-$  и  $\text{CH}_2$ -протонов цепи не разрешаются и проявляются в виде широкой несимметричной полосы с максимумом в районе 1,44 м.д. (от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана). Добавление парамагнитного иона вызывает разделение сигналов цепных протонов, и при концентрации  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ , равной 0,2 моль/моль субстрата (рис. 4, б), отчетливо наблюдаются два сигнала с отношением интегральных интенсивностей 1 : 2. К сожалению, уширение сигналов не позволяет даже при 360 МГц различить сигналы, относящиеся к различным стереохимическим последовательностям. Сравнение индуцированных сдвигов в полимере и его низкомолекулярном аналоге 4-этилпиридине обнаруживает принципиально иной взаимный порядок в величинах  $\Delta\delta$  для  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{CH}$ - и  $\text{CH}_2$ -протонов (геометрическими аналогами  $\text{CH}_-$  и  $\text{CH}_2$ -протонов цепи полимера в 4-этилпиридине являются протоны  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп соответственно). Так, в полимере  $\Delta\delta$  для  $\text{CH}$ -протона

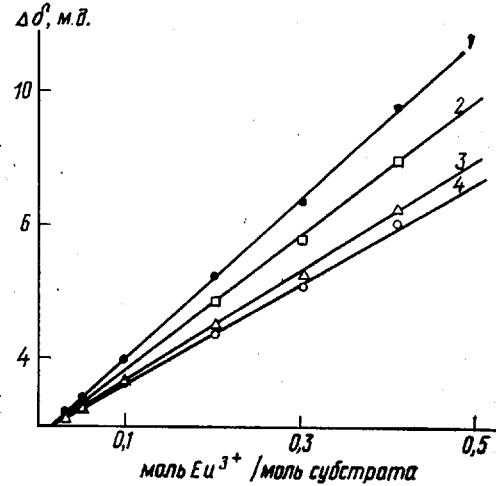


Рис. 3. Зависимость индуцированных  $^1\text{H}$ -сдвигов  $\Delta\delta$  сигналов  $\text{H}_\alpha$  (1);  $\text{CH}$  (2);  $\text{H}_\beta$  (3) и  $\text{CH}_2$  (4) П-4ВП от концентрации  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

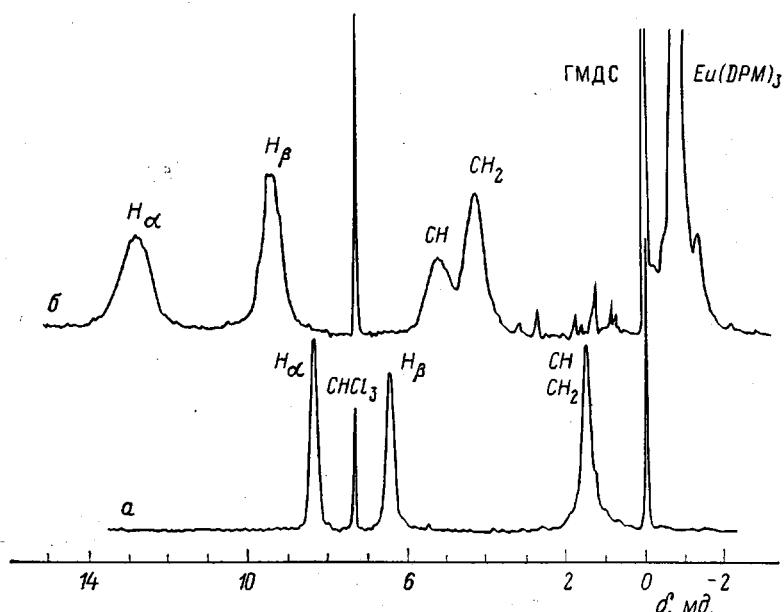


Рис. 4. ПМР-спектры (90 МГц) атактического П-4ВП в  $\text{CDCl}_3$ : исходного (a) и в присутствии 0,2 моля  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  на 1 моль субстрата (б)

цепи больше, чем для  $H_\beta$ -протонов кольца, тогда как в низкомолекулярной модели наблюдается следующий порядок:  $H_\alpha > H_\beta > CH_2 > CH_3$ . Эта «аномалия» в случае полимера объясняется влиянием парамагнитного иона на другие мономерные звенья цепи, не связанные с ним непосредственно. При этом наблюдаемые сдвиги представляют собой интегральную величину вкладов всех возможных пар: парамагнитный ион — ядро. Величина этих вкладов должна зависеть от структуры макромолекулы, что и послужило импульсом для постановки данной работы.

Сравнение экспериментальных и вычислений индуцированных сдвигов возможно лишь в случае, когда сдвиг определяется исключительно дипольным (псевдоконтактным) механизмом. В пиридине и его производных контактный вклад в величину сдвига несуществен и проявляется только в спектрах  $^{13}C$  [11]. Для окончательной проверки этого вывода были измерены сдвиги в П-4ВП, индуцированные  $Pr(DPM)_3$ . Как известно [16], постоянство соотношений сдвигов в субстрате при замене лантанид-

Таблица 2

**Относительные величины  $^1H$  сдвигов в П-4ВП, индуцированных  $Eu(DPM)_3$  и  $Pr(DPM)_3$**

Сдвигающий реагент	Кольцо		Цепь	
	$H_\alpha$	$H_\beta$	$CH$	$CH_2$
$Eu(DPM)_3$	1,58	1,08	1,33	1,0
$Pr(DPM)_3$	1,58 (плечо)	1,22 (плечо)		1,0 *
	1,37	1,05		

\* За единицу принят сдвиг общего максимума сигнала  $CH$ - и  $CH_2$ -протонов цепи.

ного иона является надежным свидетельством псевдоконтактного механизма сдвига. Зависимости изменения  $\Delta\delta$  от концентрации  $Pr(DPM)_3$  также носят линейный характер, причем величины удельных сдвигов в  $\sim 1,5$  раза больше, чем в случае иона европия. К сожалению,  $Pr(DPM)_3$  вызывает значительно большее уширение сигналов, вследствие чего все протоны цепи проявляются в виде широкой неразрешенной полосы, что затрудняет точное измерение химических сдвигов этих сигналов. И наоборот, сигналы ароматических протонов обнаруживают сложную структуру: на сильнопольной стороне контуров сигналов  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  отчетливо наблюдается плечо, появление которого может объясняться либо недостаточным усреднением химических сдвигов  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  при заторможенном вращении ароматических заместителей вокруг оси  $C_{\text{цепи}}=C_t$ , либо недостаточно быстрым обменом между свободными и связанными в комплекс пиридиновыми основаниями. Эти обстоятельства затрудняют прямое сравнение величин сдвигов, индуцированных этими двумя парамагнитными ионами. Тем не менее, близкие относительные величины сдвигов сигналов в  $H$ -спектрах П-4ВП, вызываемые  $Eu(DPM)_3$  и  $Pr(DPM)_3$  (табл. 2), подтверждают вывод о псевдоконтактном механизме сдвига в полимере, что дает возможность использовать экспериментальные данные в структурном анализе.

Чтобы определить вклад тех или иных структур, участвующих в построении атактической цепи П-4ВП, мы провели расчет псевдоконтактных сдвигов (геометрических множителей) для протонов возможных устойчивых конформаций полимера. Длину фрагмента цепи ограничивали девятью остатками, парамагнитный ион располагали у центрального звена, величину сдвига определяли суммированием отдельных вкладов от каждого остатка.

Согласно теоретическому конформационному анализу, синдиотактическая цепь П-4ВП [17] характеризуется двумя устойчивыми структурами: транс-зигзагом  $Z_s$  с  $tt$  углами внутреннего вращения в скелете и экивиэнергетическими левыми и правыми спиралями типа  $2_1$ , с  $ttag$  чередованием углов. Изотактическая цепь [18] вероятнее всего описывается спиральными конформациями типа  $3_1$ . Эти три структуры\* послужили исходными состояниями для расчета псевдоконтактных сдвигов, представленных в табл. 3. Как видно из таблицы, основной вклад в интегральную величину  $\Delta\delta$  вносят центральные три — пять остатков, за исключением структуры  $2_1$ , в которой  $H_\beta$ -протон первого остатка находится в непосредственной близости от парамагнитного иона центрального звена, что находит отра-

Таблица 3

Вычисленные значения геометрического множителя  $\Delta\delta_j \cdot 10^2$  для девяти остатков фрагмента регулярной цепи П-4ВП  
(Парамагнитный ион помещали у центрального пятого остатка)

Кон-формация	Протон	Остаток									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Σ
$3_1$	$H_1$	0,03	0,04	0,08	0,12	0,39	0,37	0,22	0,32	0,03	1,60
	$H_2$	0,02	0,04	0,08	0,16	0,35	0,26	0,38	0,27	0,05	1,61
	$H_3$	0,04	0,09	0,06	0,20	0,43	0,54	0,41	0,03	-0,06	1,74
	$H_\beta^1$	0,03	0,05	0,09	0,20	0,75	0,15	0,19	-0,06	0,01	1,41
	$H_\alpha^1$	0,04	0,02	0,07	0,12	1,92	0,08	0,05	-0,52	0	1,78
	$H_\alpha^2$	0,05	0,13	0,10	0,10	1,92	0,05	0,04	-0,27	-0,04	2,08
	$H_\beta^2$	0,05	0,12	0,18	0,15	0,75	0,21	0,07	-0,11	-0,06	1,36
	$H_4$	-0,01	-0,06	0,36	0,17	0,26	0,37	0,19	0,11	0,06	1,45
$2_1$	$H_2$	-0,07	0,02	0,13	0,17	0,37	0,39	0,22	0,08	0,09	1,40
	$H_3$	-0,04	0,05	0,20	0,52	0,43	0,20	0,11	0,12	0,05	1,64
	$H_\beta^1$	-0,34	0,35	0,09	0,17	0,75	0,17	0,08	0,05	0,04	1,36
	$H_\alpha^1$	-0,50	0,17	0,04	0,11	1,91	0,08	0,06	0,03	0,03	1,93
	$H_\alpha^2$	-0,21	0,04	0,02	0,18	2,11	0,07	0,09	0,04	0,11	2,45
	$H_\beta^2$	-0,17	0,04	0,06	0,45	0,75	0,12	0,13	0,08	0,09	1,55
	$H_4$	0	0,01	0,07	0,20	0,37	0,37	0,20	0,07	0,01	1,30
	$H_2$	0	0,02	0,08	0,17	0,26	0,26	0,17	0,07	0,02	1,05
$Z_s$	$H_3$	0	0,02	0,13	0,52	0,43	0,52	0,14	0,02	0	1,78
	$H_\beta^1$	-0,02	0	0,12	0,45	0,75	0,47	0,10	0	-0,02	1,85
	$H_\alpha^1$	-0,06	0	-0,10	0,14	1,92	0,15	-0,10	0	-0,06	1,89
	$H_\alpha^2$	-0,06	0,03	-0,10	0,11	1,93	0,11	-0,10	0,03	-0,07	1,88
	$H_\beta^2$	-0,02	0,04	0,10	0,17	0,75	0,17	0,12	0,04	-0,02	1,35

жение в необычно высоком (-0,50) значении  $\Delta\delta_\alpha$ . Справедливости ради надо отметить, что вероятность такого конформационно однородного отрезка в реальной цепи довольно мала. По той же причине сравнение экспериментальных индуцированных сдвигов в нестереорегулярном П-4ВП с вычисленными значениями  $\Delta\delta$  для довольно длинных фрагментов устойчивых конформаций нам представляется не совсем корректным, учитывая предложенные варианты микроструктуры полимера. Подобную корреляцию эксперимента и расчета правильнее проводить для более коротких последовательностей (например, триад), однако пренебрегать вкладом удаленных соседей было бы неверно, поскольку эта доля особенно для цепных протонов еще существенна и составляет 10–45 % от интегральной величины  $\Delta\delta$ . Из табл. 3 следует, что этот вклад, за некоторым исключением, мало меняется при переходе от одной конформации к другой. Основное различие, как и следовало ожидать, вносят ближайшие от центрального звена соседи слева и справа. Тем не менее, чтобы избежать специфики длинных конформационно однородных фрагментов цепи и в

\* Левые и правые спирали типа  $2_1$  ( $3_1$ ) имеют одинаковые интегральные величины сдвигов.

то же время сохранить необходимое влияние дальних остатков, аналогичные вычисления геометрических множителей были выполнены для наиболее вероятных гетеропоследовательностей ( $-rm-$ ;  $-rmt-$ ;  $-rrt-$ ;  $-mrr-$ ), с выгодными встречами регулярных конформаций [15]. Вклады всех дальних взаимодействий усредняли по всем регулярным и гетеропоследовательностям, и в дальнейшем рассматривали эту величину как некую постоянную, к которой прибавляли специфическое для каждой отдельной структуры значение  $\Delta\delta$ , рассчитанное для центральной триады. Подобный подход может быть оправдан, учитывая весь спектр конформационных последовательностей (табл. 1), который реализуется в макромолекуле, что приводит к усреднению всех дальних взаимодействий в условиях быстрой миграции парамагнитного иона. Вычисленные таким образом значения геометрического множителя для трех конформационных

Таблица 4

Экспериментальные и вычисленные значения относительных сдвигов в П-4ВП, усредненные поальным взаимодействиям

Протон	Эксперимент		Расчет *		
	28°	80°	2 <sub>t</sub>	Z <sub>s</sub>	3 <sub>t</sub>
CH <sub>2</sub>	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
CH	1,327	1,479	1,150	1,431	1,195
H <sup>1,2</sup>	1,082	1,090	1,086	1,260	1,040
H <sup>1,2</sup>	1,577	1,671	1,523	1,550	1,474

\* Для каждой пары CH<sub>2</sub>-H<sub>α</sub>- и H<sub>β</sub>-протонов даны средние значения сдвигов.

структур представлены в табл. 4 в относительных единицах. Сравнение этих величин с экспериментальными показывает, что ни одна из рассмотренных структур в отдельности не может надежно описывать наблюдаемые сдвиги.

Машинная корреляция расчета и эксперимента для 28° по методу максимального правдоподобия дает следующие доли каждой из структур: 2<sub>t</sub>=47%, Z<sub>s</sub>=28%, 3<sub>t</sub>=25%.

Полученный набор конформаций неплохо согласуется с предложенной моделью микротактичности полимера. Так, доля (25%) спиралей типа 3<sub>t</sub> близка к концентрации изо-триад (27%), транс-форма (28%), вероятнее всего, проявляется в спектрах <sup>13</sup>C как синдиотриада (23%), расположенная в сильноопольной части конформационного мультиплета C<sub>t</sub>. Синдио-спирали 2<sub>t</sub> (47%), учитывая ориентацию ароматических заместителей относительно цепи макромолекулы и чередование асимметрических центров, в методе парамагнитных сдвигающих реагентов могут отвечать гетеротактическим триадам, концентрация которых, согласно анализу, 50%.

С целью получения дополнительной информации о структуре П-4ВП исследовали температурную зависимость (рис. 5) сдвигов индуцированных Eu(DPM)<sub>3</sub>. В интервале концентраций парамагнитных сдвигающих реагентов 0,03–0,2 моль/моль субстрата величина  $\Delta\delta$  линейно уменьшается с повышением температуры для всех сигналов (рис. 5, а, б). Отклонение от линейной зависимости наблюдается только при больших концентрациях (рис. 5, в, г). Уменьшение индуцированных сдвигов с температурой характерно почти для всех соединений. Большой интерес представляет тот факт, что повышение температуры изменяет соотношения индуцированных сдвигов для отдельных сигналов, причем это изменение наиболее отчетливо проявляется при малых концентрациях парамагнитного иона (рис. 5, а). Такое поведение у низкомолекулярных соединений в случае псевдоконтактного механизма сдвига чаще всего связывают с

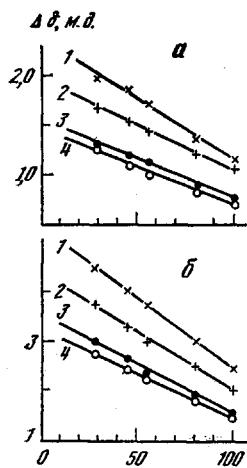


Рис. 5

Рис. 5. Температурная зависимость  $^1\text{H}$ -сдвигов  $\Delta\delta$  сигналов  $\text{H}_\alpha$  (1);  $\text{CH}$  (2);  $\text{H}_\beta$  (3) и  $\text{CH}_2$  (4) в спектрах П-4ВП при концентрациях  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  (моль  $\text{Eu}^{3+}$ /моль субстрата): 0,10 (а); 0,20 (б); 0,30 (в) и 0,41 (г)

Рис. 6. Зависимость индуцированных  $^{13}\text{C}$  сдвигов  $\Delta\delta$  сигналов  $\text{C}_\alpha$  (1);  $\text{C}_\beta$  (2);  $\text{CH}$  (3, 3');  $\text{CH}_2$  (4);  $\text{C}_\gamma$  (5) П-4ВП от концентрации  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

изменением структуры молекулы субстрата, если отсутствуют другие причины, связанные с изменением места координации субстрата, типа комплекса, расстояния парамагнитный ион — субстрат, которые в нашем случае или невозможны или маловероятны. Поэтому мы склонны думать, что основной причиной такого явления является изменение конформационного набора в цепи, а именно в соотношении синдиоконформаций  $Z_1$  и  $Z_s$ , тем более что потенциальные энергии этих структур близки [17]. Вполне понятно сглаживание этого эффекта при добавлении парамагнитного иона, поскольку увеличение ионной силы раствора должно гасить электростатические взаимодействия в макромолекуле [19]. Корреляционный анализ вычисленных и экспериментальных значений  $\Delta\delta$  для 100° и концентрации парамагнитных сдвигающих реагентов, равной 0,10 моль/моль субстрата (табл. 4), дал следующие доли структур:  $Z_1^* = 25\%$ ;  $Z_1 = 27\%$ ;  $Z_s = 48\%$ . Таким образом, можно сделать вывод об изменении конформационного набора в цепи атактического П-4ВП при повышении температуры в сторону увеличения содержания транс-формы. Аналогичный вывод был сделан Кобаяси [20], который наблюдал, что ИК-полосы, связанные со спиральными конформациями полистирола (конформационного аналога П-4ВП), заметно уменьшаются при повышении температуры, причем  $\Delta H$  для этого эффекта составляет не менее 1,5 ккал/моль.

Попытка применить  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  для получения более детальной информации о микроструктуре П-4ВП из спектров  $^{13}\text{C}$  показала, что даже минимальные добавки парамагнитных сдвигающих реагентов приводят к перекрыванию отдельных сигналов конфигурационного мультиплета четвертичного атома углерода, а сигналы цепи не дают качественно новой информации. Обращает на себя внимание также тот факт, что изменения

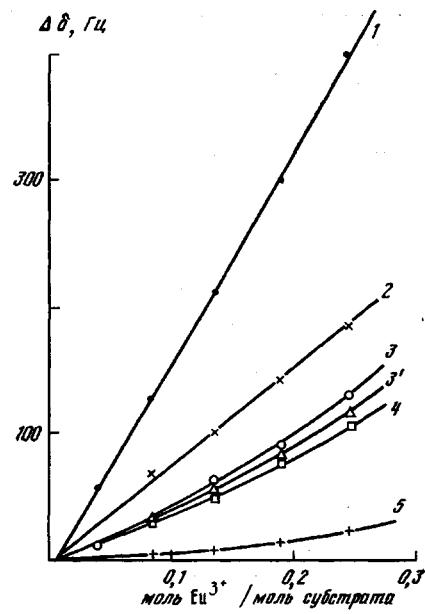


Рис. 6

\* Концентрацию спиралей  $Z_1$  как единственной рассматриваемой структуры изо-цепи принимали постоянной.

индуцированных сдвигов для  $C_\alpha$  и  $C_\beta$  (рис. 6) строго линейны от концентрации парамагнитных сдвигающих реагентов, тогда как для других сигналов  $C_1$ ,  $CH$  и  $CH_2$  отчетливо наблюдается более сложная зависимость, которую трудно интерпретировать.

Институт биофизики

Поступила в редакцию  
23 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Katritzky, A. Smith, Tetrahedron Letters, 1971, 1976.
2. J. E. Guillet, I. R. Peat, W. F. Reynolds, Tetrahedron Letters, 1971, 3493.
3. S. Amiya, I. Ando, R. Chūjō, Polymer J., 4, 385, 1973.
4. H. Yuki, K. Hataida, T. Hasegawa, Y. Terawaki, H. Okuda, Polymer J., 3, 645, 1972.
5. R. Chūjō, K. Koyama, I. Ando, Y. Inoue, Polymer J., 3, 394, 1972.
6. D. Fleischer, R. C. Schulz, Makromolek. Chem., 152, 311, 1972.
7. T. Okada, M. Izuhara, T. Hashimoto, Polymer J., 7, 1, 1975.
8. S. Amiya, I. Ando, S. Watanabe, R. Chūjō, Polymer J., 6, 194, 1974.
9. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Andersen, L. C. Snyder, J. Chem. Phys., 42, 3900, 1965.
10. В. П. Панов, Г. М. Луковкин, В. В. Гусев, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 666, 1974.
11. M. Hirayama, E. Edagawa, Y. Hanyu, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 24, 1343, 1972.
12. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Горчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., А15, 443, 1973.
13. K. Matsuzaki, T. Matsubara, T. Kanai, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 1573, 1977.
14. D. Ghesquière, B. Ban, C. Chachaty, Macromolecules, 10, 743, 1977.
15. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., А17, 1782, 1975.
16. C. M. Dobson, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2662.
17. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., А16, 2544, 1974.
18. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., А16, 2107, 1974.
19. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967, стр. 272.
20. M. Kobayashi, K. Tsumura, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1493, 1968.

---

#### THE STUDY OF THE STRUCTURE OF ATACTIC POLY-4-VINYLPYRIDINE USING PARAMAGNETIC SHIFTING REAGENTS

Vorontsov E. D., Rusak A. F., Gusev V. V., Filippova E. E.,  
Nikolaev N. N., Evdakov V. P.

#### Summary

The effect of the additives of paramagnetic shifting reagents of  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  and  $\text{Pr}(\text{DPM})_3$  on  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of atactic poly-4-vinylpyridine is studied in deuteriochloroform solution in the range of temperatures 28–100°. From the analysis of  $^1\text{H}$  (360 mHz) and  $^{13}\text{C}$  (22.63 mHz) spectra the microtacticity of radical poly-4-vinylpyridine is determined that is well described by the Bernulli statistics with  $P_m=0.52$ . It is shown that  $^1\text{H}$  shifts of polymer induced by  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  are pseudocontact by nature. The values of geometrical multiplier (proportional to a value of pseudocontact shift) are calculated for the fragments of regular conformations of iso- and syndiochains of a macromolecule. Basing on a comparative analysis (according to a principle of maximum probability) of the experimental and calculated values of shifts induced by  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ , the conformational composition of polymer is determined which is in agreement with the presented model of poly-4-vinylpyridine microtacticity. From the temperature relationship of  $^1\text{H}$  shifts of polymer a conclusion is made about the variation of poly-4-vinylpyridine conformational set to the direction of the increase of syndio-trans-form content.