

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 12

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

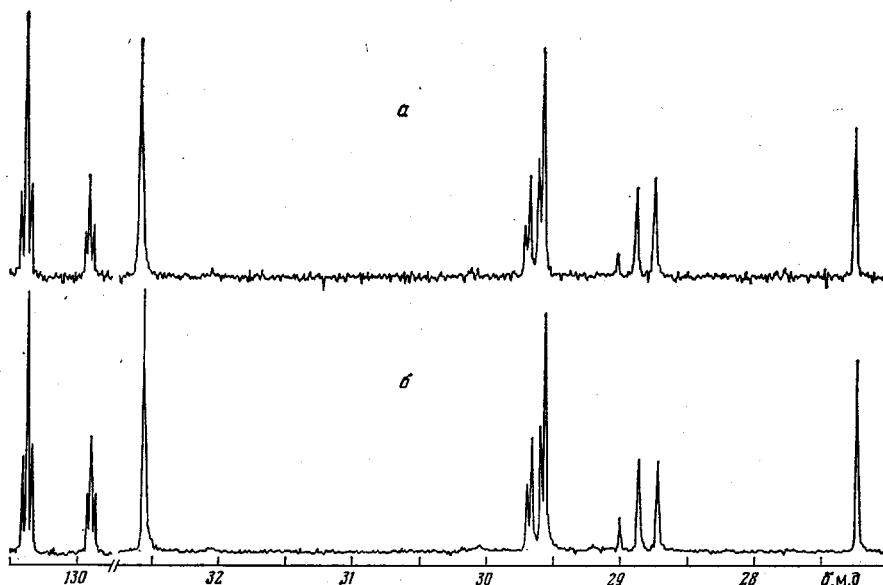
УДК 541.64:542.422.23

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ЯМР ^{13}C
ПОЛИГЕПТЕНАМЕРА

Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л.,
Гаврилова Л.В., Сятковский А.Н.

В настоящей работе впервые сообщается об определении диад цис- и транс-звеньев в полигептенамерах (ПГН) по их ЯМР ^{13}C -спектрам.

Спектры ЯМР ^{13}C полимеров получали на спектрометре «Брукер НХ-270» с рабочей частотой углеродного резонанса 67,88 МГц. Съемку спектров осуществляли при комнатной температуре с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$. В качестве образцов



ЯМР ^{13}C -спектры образцов ПГН, содержащих 30 (a) и 40% цис-звеньев (b)

использовали $\sim 5\%$ -ные растворы в CDCl_3 . Химические сдвиги сигналов приведены в шкале δ , внутренний стандарт ТМС. Производили ~ 500 накоплений спектра с реальным разрешением 0,5 Гц, задержка между импульсами составляла 6 с. Образцы ПГН синтезировали полимеризацией с раскрытием кольца циклогептена на каталитической системе $\text{WCl}_6 - [(\text{изо-С}_5\text{H}_9)_2\text{Al}]_2\text{O}$ [1].

На рисунке приведены ЯМР ^{13}C -спектры двух образцов ПГН, содержащих 30 и 40% цис-звеньев. Эти спектры отличаются от опубликованных ранее [2, 3] двумя характерными особенностями: 1) в области 29,7–

Химические сдвиги и отнесение сигналов ЯМР ^{13}C в полигептенамере

Углерод *	Химический сдвиг, м. д.	Углерод	Химический сдвиг, м. д.
1T	130,41	3Cc	29,69
	130,37		29,66
	130,33		29,59
1C	129,92	3Tt	29,56
	129,90		
	129,86		
2T	32,56	4cc	29,00
	27,23		28,86
2C		4ct	28,72
		4tt	

* Цифры соответствуют номерам углеродов в структуре

$$-\left(\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & \text{CH}=\text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ | & & | & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{array}\right)_n-$$

 Буквами T и C обозначена конфигурация ближайшей для данного углерода двойной связи.

29,5 м. д имеется четыре сигнала, которые связаны с проявлением в спектре различных диад: *цис-цис* (cc), *цис-транс* (ct) и *транс-транс* (tt); 2) сигналы *цис-* и *транс-*олефиновых углеродов имеют тонкую структуру: каждый расщеплен на три компоненты.

Химические сдвиги и отнесение сигналов в спектре приведены в таблице.

Природа тонкой структуры олефиновых сигналов в ЯМР ^{13}C -спектре ПГН представляется в настоящий момент неясной. Заметим, что аналогичный эффект наблюдается в углеродных спектрах полипентенамеров и полиоктенамеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Syatkowsky A. I., Denisova T. T., Ikonitsky I. V., Babitsky B. D., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, N 12, p. 3939.
2. Chen H. Y. Polymer Preprints, 1976, v. 17, N 2, p. 688.
3. Katz T. J., Lee S. J., Action N. Tetrahedron Letters, 1976, N 47, p. 4247.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука им.
С. В. Лебедева

Поступило в редакцию
25.VIII.1980