

УДК 541.64:543.422.23

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРА 1-МЕТИЛЦИКЛООКТАДИЕНА
ПО СПЕКТРАМ ЯМР ^{13}C *Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л., Сялковский А.И.*

Проведен анализ спектра ЯМР ^{13}C полимера, полученного полимеризацией с раскрытием кольца 1-метилциклооктадиена-1,5. Показано, что полученный полимер по структуре полностью аналогичен чередующемуся сополимеру бутадиена с изопреном, в котором изопреновые звенья имеют исключительно *цис*-конфигурацию. Для бутадиеновых звеньев доля *цис*-изомеров в макромолекуле зависит от условий полимеризации и меняется от 25 до 40%.

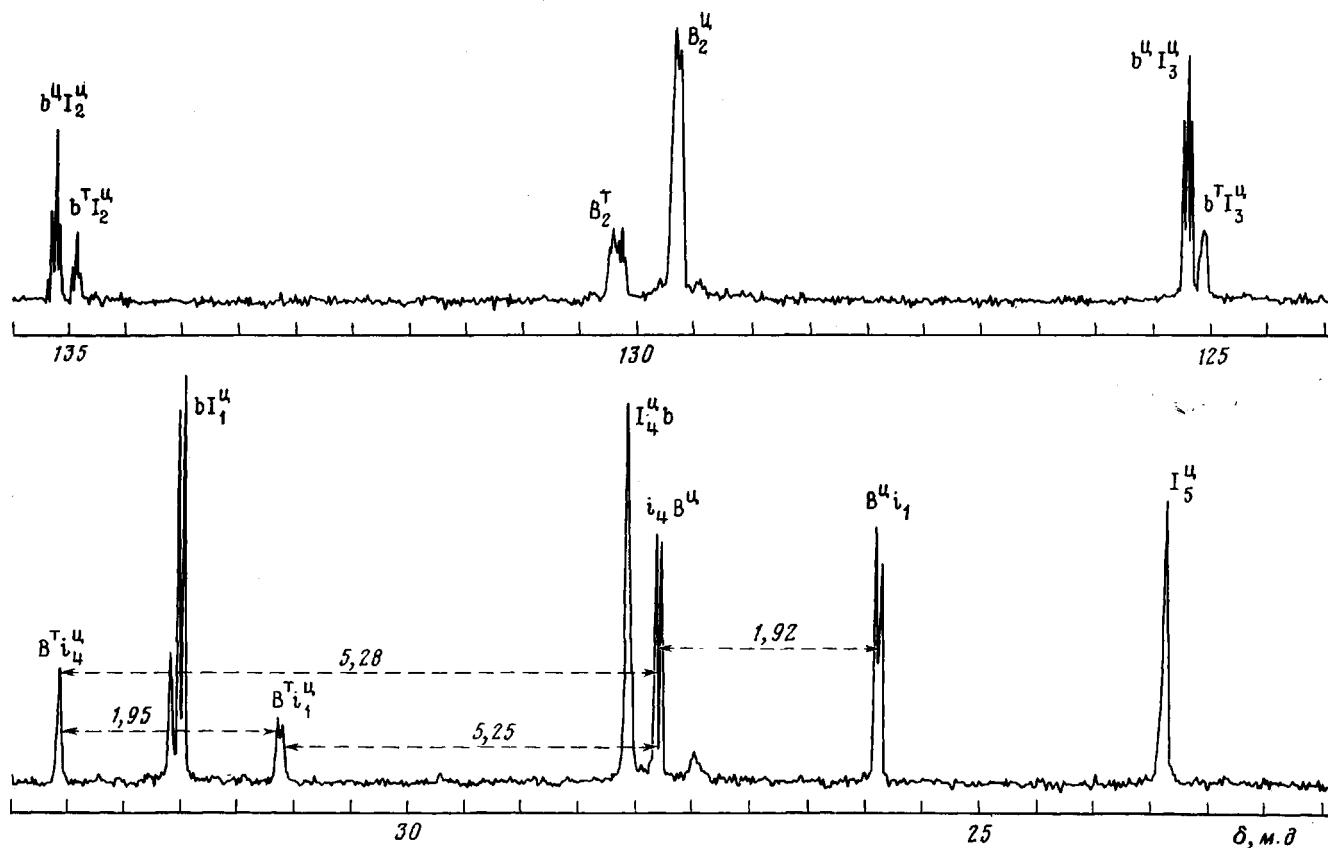
Настоящая работа посвящена интерпретации ЯМР ^{13}C -спектров полимеров, синтезированных полимеризацией с раскрытием кольца 1-метилциклооктадиена-1,5 (МЦОД). Получение этого циклического содимера бутадиена и изопрена, условия его полимеризации и характеристики полученных полимеров приведены в работе [1].

Полимеризация замещенных циклооктадиенов с раскрытием кольца изучалась ранее Офстедом, который по совокупности данных ряда методов (ИК-спектроскопия, ЯМР ^1H , масс-спектрометрия и ДТА) [2] пришел к выводу о том, что полимеры, полученные при небольших конверсиях, эквивалентны 1,4-сополимерам диенов с полностью чередующимися замещенными и незамещенными бутадиеновыми звеньями. По ИК-спектрам он заключил, что замещенная двойная связь в основном сохраняет свою *цис*-конфигурацию в полимере, а следовательно, эта связь не участвует в полимеризации с раскрытием цикла. Однако такая «инертность» замещенной двойной связи цикла при его раскрытии прямо была показана лишь для полимера 1,2-диметилциклооктадиена-1,5 по его протонному спектру ЯМР. Надежных данных о структуре этого и других полимеров замещенных циклооктадиенов в работе [2] не приводилось.

В соответствии со сказанным в исследованном полимере МЦОД следует ожидать регулярного чередования звеньев, соответствующих бутадиену и *цис*-изопрену (для простоты дальнейшего изложения мы будем называть бутадиен и изопрен). В таком случае полимерная цепь МЦОД может содержать структурные фрагменты, в которых *цис*- и *транс*-конфигурации центрального бутадиенового звена сочетаются с различным взаимным расположением («головой» или «хвостом») *цис*-звеньев изопрена (ниже см. схему 1). Такие полимеры представляют собой уникальные модели для изучения спектроскопического проявления различного рода структурной изомерии карбоцепных макромолекул. В то же время именно углеродные спектры ЯМР дают возможность наиболее глубокого проникновения в особенности строения полимерной цепи.

Атомы углеродов в молекуле полимера в дальнейшем обозначены в соответствии с предложенной в работе [3] символикой, а именно: углеродам, резонансы которых рассматриваются, присвоены большие буквы В (бутадиеновое элементарное звено) и I (изопреновое звено); малые буквы *b* или *i* приписываются рядом для обозначения элементарного соседнего звена, возмущающего электронное состояние рассматриваемого углерода; цифры при углеродах внизу отвечают номерам углеродов в элементарных диеновых звеньях; знаками *ц* и *т* отмечается *цис*- и *транс*-конфигурация двойной связи.

Углеродный спектр полимера МЦОД показан на рисунке, а спектральные параметры всех наблюдаемых линий и их отнесение приведены в таблице. Символами *s*, *d*, *t* и *q* (отвечающими синглету, дублету, триплету



Олефиновая (вверху) и алифатическая части спектра ЯМР ^{13}C полимера 1-метилциклооктадиена-1,5. Обозначения сигналов углеродов приведены в тексте

ту и квартету) в таблице показаны мультиплетности каждого из сигналов, полученные при съемке спектра со стробированным (см. экспериментальную часть) подавлением спин-спинового взаимодействия углерод — протон.

Положения линий алифатических углеродов в спектре полимера МЦОД почти полностью совпадают с известными данными для сочетания в полимере *цис*-звеньев бутадиена и изопрена [3], что позволило сделать отнесения, приведенные в таблице. В спектре наблюдаются также интенсивные сигналы с химическими сдвигами 31,14 и 33,09 м.д. Они отнесены к метиленовым углеродам *транс*-звеньев бутадиена, окруженных *цис*-звеньями изопрена ($i_4^{13}B_1^t$ и $i_4^{13}B_1^c$). Основанием для такого отнесения является величина смещения этих линий от положений для сигналов углеродов $i_4B_1^c$ (25,90 м.д.) и $i_4B_1^t$ (27,80 м.д.) [3]. Эта величина смещения ($\Delta \sim 5,30$ м.д., рисунок) совпадает с различием химических сдвигов метиленовых углеродов в гомополимере бутадиена для *цис*- и *транс*-конфигураций. Существенно, что для метиленовых углеродов как *цис*, так и *транс*-бутадиеновых звеньев разница в химических сдвигах при сочетании их с «головой» или «хвостом» *цис*-изопрена составляет одинаковую величину 1,95 м.д. (рисунок). Линии *транс*-звена бутадиена по интенсивности примерно вдвое слабее линий, принадлежащих его *цис*-изомеру.

В алифатической части спектра полностью отсутствуют полосы поглощения углеродов блочных фрагментов (т. е. состоящих из двух и больше одинаковых звеньев подряд) изопрена и бутадиена, а также линий *транс*-звеньев изопрена в любых сочетаниях.

В олефиновой части углеродного спектра полимера МЦОД имеются четыре сильные полосы. Линии с химическими сдвигами 129,66 и 130,18 м.д. с отношением интенсивностей $\sim 2:1$ приписаны олефиновым углеродам *цис*- и *транс*-звеньев бутадиена, окруженных *цис*-звеньями изопрена ($i^cB_2^c$ и $i^cB_2^t$). Основанием для такого отнесения является совпадение разности между химическими сдвигами этих линий с соответствующей величиной для углеродов $b^cB_2^c$ и $b^cB_2^t$ ($\sim 0,53$ м.д.) [5]. Положения двух других полос поглощения в олефиновой области спектра (~ 125 и ~ 135 м.д., таблица) согласуются с литературными данными для углерода *цис*-изомеров полизопрена I_3^c и I_2^c [4]. Каждая из полос состоит из двух раздельных линий с расщеплением 0,18 м.д. для I_2 и 0,14 м.д. для I_3 . Эти расщепления связаны с известным эффектом влияния изомерии двойной связи соседнего звена на резонанс олефиновых углеродов диена [4–6]. Отношение интенсивностей расщепленных компонент сигналов I_2 и I_3 составляет $\sim 2:1$, т. е. отражает соотношение *цис*- и *транс*-звеньев бутадиена в полимере.

Для проверки сделанных отнесений нами был использован образец полимера МЦОД-И, в котором путем изменения условий полимеризации (см. экспериментальную часть) была повышена доля *транс*-звеньев бутадиена (при этом изопрен остался полностью *цис*-изомером). Спектр ЯМР ^{13}C этого образца четко отразил изменение структуры: все отнесенные выше к *транс*-звеньям бутадиена линии углерода увеличили свои интенсивности; возросло также отношение интенсивностей компонент сигналов олефиновых углеродов изопрена $b^cI_2^c/b^cI_2^t$ и $b^cI_3^c/b^cI_3^t$. Кроме того, в полимере МЦОД-И в 2 раза увеличилась амплитуда одной из компонент (32,11 м.д.) тонкого расщепления линии метиленового углерода изопрена bI_1^c (таблица). Это дало основание считать, что компонента с химическим сдвигом 32,11 м.д. обусловлена проявлением эффекта *транс*-конфигурации соседнего бутадиенового звена. Для двух других компонент линии определяющим, по-видимому, является соседство *цис*-звеньев бутадиена. Для сравнения можно отметить, что наблюдаемое расщепление ($\sim 0,11$ м.д.) примерно вдвое меньше того, которое обусловлено влиянием геометрической изомерии соседнего звена в гомополимере изопрена (0,24 м.д. для i_4I_1 [4], 0,27 м.д. для $i_4I_1^c$ и 0,29 м.д. для $i_4I_1^t$ [7]). В то же время эффект влияния конфигурации соседнего звена на химический сдвиг метиленового углерода в гомополимере бутадиена в спектре ЯМР ^{13}C до сих пор не наблюдался.

Сигнал «хвоста» изопрена (углерода i_1) в полимере МЦОД остается нерасщепленным (в гомополимере изопрена влияние изомерии соседнего звена обуславливает расщепление линии такого углерода на две компоненты с разностью химических сдвигов 0,09 м.д [4]), так же как и сигнал углерода метильной группы i_5 .

Из таблицы видно, что почти все углеродные резонансы полимера МЦОД обнаруживают дополнительное тонкое расщепление. Характер этих расщеплений в спектрах полимеров МЦОД и МЦОД-И остается неизменным. Таким образом, их взаимосвязь с конфигурацией двойной связи звена бутадиена исключается. Поэтому наблюдаемый эффект можно считать следствием неодинакового расположения звеньев изопрена вокруг данного бутадиенового звена. В результате полимеризации МЦОД в макромолекуле могут реализоваться 6 типов структурных фрагментов

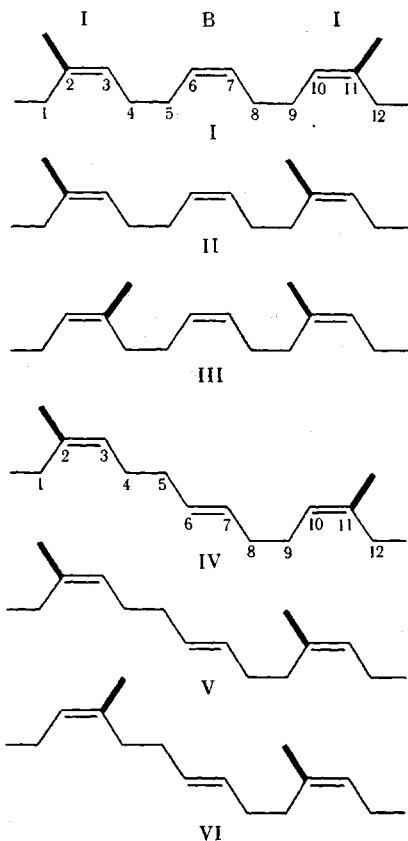


Схема 1

Фрагменты типа II и V характеризуются регулярным присоединением изопреновых звеньев («голова к хвосту»), остальные типы — инверсным присоединением («голова к голове» (III и VI), «хвост к хвосту» (I и IV)).

Для метиленовых углеродов 5 бутадиена на схеме 1 различие в ориентации звеньев полизопрена между структурами II и III (так же, как и между структурами V и VI) приводит к известному смещению резонанса на 1,95 м.д. Дополнительная неэквивалентность для атома 5 может осуществляться за счет различия в способе присоединения другого звена изопрена к углероду 8 бутадиена (т. е. из-за различия между структурами I и II, а также между структурами IV и V). Если нет существенного предпочтения для координации цикла на активном центре в ходе полимеризации, то указанная неэквивалентность должна привести к симметричному раздвоению сигналов углеродов 5 и 8, что наблюдается на спектре (таблица, расщепление на 0,03—0,05 м.д сигналов $i_1B_1^u$, $i_1B_1^d$ и сигнала $i_1B_1^r$).

Химические сдвиги (м.д) и отнесение линий ЯМР ^{13}C -цис-звеньев изопрена (bI) и звеньев бутадиена (iB) в полимере МЦОД

Резонирующий углерод	Экспериментальные химические сдвиги	Мультиплетность	Химические сдвиги из литературы	Ссылки
bI ₁ ^п	31,98 32,03 32,11	t	31,95	[3]
bI ₄ ^п	28,07	t	28,05	[3]
bI ₅ ^п	23,27	q	23,25	[4]
b ^п I ₂ ^п b ^т I ₂ ^п	135,13 * 134,95 *	s	134,85 (I ₂ ^п) 134,38 (I ₂ ^т)	[4] [4]
b ^п I ₃ ^п b ^т I ₃ ^п	125,21 * 123,87	d	124,65 (I ₃ ^п) 123,87 (I ₃ ^т)	[4] [4]
i ₁ ^п B ₁ ^п	25,87 25,92	t	25,90	[3]
i ₄ ^п B ₁ ^п	27,79 27,83	t	27,80	[3]
i ₁ ^п B ₁ ^т	31,127 31,154	t	—	—
i ₄ ^п B ₁ ^т	33,09	t	—	—
i ^п B ₂ ^п	129,64 129,68	d	129,77 (b ^п B ₂ ^п)	[5]
i ^п B ₂ ^т	130,14–130,22	d	130,30 (b ^п B ₂ ^т)	[5]

* Сигналы дополнительно расщеплены на три компонента с разницей химических сдвигов 0,03–0,04 м.д.

Отметим, что сигналы олефиновых углеродов бутадиенового звена МЦОД также могут быть чувствительны к такого рода структурной неоднородности. Это приводит к сложному расщеплению или уширению указанных линий. Подобный эффект был замечен у некоторых сигналов олефиновых углеродов цис-1,4 звена бутадиена в полибутадиене, состоящем только из звеньев цис-1,4 и 1,2-присоединения [8]. Расщепление пиков, составляющее 0,11 м.д., было объяснено дальней (через двойную связь) структурной неэквивалентностью.

Небольшое (0,03 м.д.), но четкое расщепление резонансов олефиновых углеродов изопрена в МЦОД на три компоненты с отношением интенсивностей 1 : 2 : 1 (таблица, углероды I₂ и I₃) свидетельствует о том, что и они, по-видимому, также чувствительны к способу присоединения ближайших (через бутадиеновое звено) изопреновых звеньев. В таком случае крайним двум компонентам могут отвечать структуры с наиболее сближенными и разведенными третичными углеродами (с обеих сторон присоединение «головами» или «хвостами» соответственно). Центральный же сигнал двойной интенсивности отвечает тогда двум вырожденным структурам с промежуточным удалением разветвленных углеродов.

Нельзя также исключить возможность того, что характер относительного расположения звеньев изопрена («хвостом» или «головой») сказывается и на резонансе алифатического изопренового углерода b^пI₁^п, вызывая его раздвоение (31,98 и 32,03 м.д., таблица).

Необычность обсуждаемого тонкого расщепления сигналов углеродов состоит в том, что оно связывается с проявлением в спектре структурной неэквивалентности для бутадиеновых алифатических углеродов на расстоянии шести связей по цепи макромолекулы, а для изопреновых олефиновых углеродов — на расстоянии до восьми связей. Однако высокая

структурная чистота полимеров, получаемых полимеризацией с раскрытием кольца, а также достигнутое качество углеродного спектра делает, на наш взгляд, предлагаемую интерпретацию достаточно обоснованной.

Спектры ЯМР ^{13}C полимеров МЦОД и МЦОД-И получали на спектрометре «Брукер» HX-270 с рабочей частотой углеродного резонанса 67,88 МГц при комнатной температуре. При съемке спектров проводили как полное подавление спин-спинового взаимодействия углеродов с протонами, так и стробированное. В последнем случае подавление выключается на время регистрации сигнала в памяти ЭВМ, при этом сочетается сохранение спин-спинового взаимодействия с усилением сигнала за счет эффекта Оверхаузера. Накопление ~500 спектров шириной 12 КГц проводили в 32 К памяти ЭВМ «Аспект-2000». Задержка между импульсами длительностью 20 мкс ($\sim 60^\circ$) составляла около 7 с. Химические сдвиги сигналов измеряли в шкале δ от ТМС.

В качестве образцов использовали 20%-ные (вес/объем), а для повышения разрешения 5%-ные растворы в CDCl_3 . Полимеризацию МЦОД осуществляли на катализитической системе WCl_6 – тетраизобутилалюмоксан [9] при 10 и 40° (образец полу-МЦОД-И).

ЛИТЕРАТУРА

1. Редькина Л. И., Маковецкий К. Л., Кершенбаум И. Л., Джемилев У. М., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Серия химич., 1981, № 1, с. 133.
2. Ofstead E. A. In: 4th International Synthetic Rubber Symposium. L., 1969, № 2, p. 42.
3. Lobach M. I., Poletayeva I. A., Khatchaturov A. S., Druz N. N., Kormer V. A. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1196.
4. Tanaka Y., Sato H. Polymer, 1976, v. 17, № 2, p. 113.
5. Tanaka Y., Sato H., Hatada K., Terawaki Y., Okuda H. Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 6, p. 1823.
6. Conti F., Segre A., Pini P., Porri L. Polymer, 1974, v. 15, № 1, p. 5.
7. Sato H., Ono A., Tanaka Y. Polymer, 1977, v. 18, № 6, p. 580.
8. Elgert K. F., Quack G., Stützel B. Makromolek. Chem., 1975, v. 176, № 3, p. 759.
9. Syatkowsky A. I., Denisova T. T., Ikonitsky I. V., Babitsky B. D. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 12, p. 3939.

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

Поступила в редакцию
4.VII.1980

STRUCTURE OF 1-METHYLCYCLOOCTADIENE POLYMER ACCORDING TO ITS ^{13}C NMR SPECTRA

Khatchaturov A. S., Abramenko Ye. L., Syatkowskii A. I.

Summary

The ^{13}C NMR spectrum of a polymer synthesized by the ring opening polymerization of 1-methylcyclooctadiene-1,5 has been analysed. The complete analogy in the structure of polymer product and alternating copolymer of butadiene with isoprene with *cis*-configuration of isoprene units was shown. The fraction of *cis*-butadiene units in a macromolecule depends on the conditions of polymerization and changes from 25 to 40%.