

УДК 541.64:543.422.23

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМИ СДВИГАМИ В СПЕКТРАХ
ЯМР ^1H И ^{13}C ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И НЕКОТОРЫМИ
ПАРАМЕТРАМИ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д.

Приведены корреляционные соотношения между химическими сдвигами спектров ЯМР ^1H и ^{13}C ряда алифатических, ароматических и гетероциклических виниловых мономеров и параметрами их активности в радикальной гомо- и сополимеризации, включая энергию активации роста цепи, локализации для мономеров и радикалов, произведение констант сополимеризации стирола с винильными мономерами и другие. Рассмотрена возможность использования найденных корреляций для предсказания реакционной способности мало изученных мономеров.

К известным линейным соотношениям в радикальной полимеризации [1, 2] следует добавить зависимость между σ -константами Гамметта и параметрами реакционной способности для полимеризации n -замещенных стиролов и ряда винильных мономеров. Автором показано, что для мономеров, полимеризация которых подчиняется уравнению Гамметта, характерна линейная зависимость между общими и элементарными константами полимеризации [3].

В работе [4] установлена линейная корреляция между химическим сдвигом α - и β -углеродов в ^{13}C ЯМР-спектрах и электростатическим параметром в схеме $Q-e$ для радикальной сополимеризации ряда алифатических винильных мономеров и производных стирола. Причем в противоположность данным [5] установлены два отдельных ряда корреляционных зависимостей для замещенных стиролов и алифатических мономеров.

Ранее [6] была найдена корреляция между химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C 9-винилкарбазалов и σ -константами Гамметта, а также между величиной, обратной константе сополимеризации тех же производных карбазола с винилбутиловым эфиrom в катионной сополимеризации, и их химическими сдвигами [7].

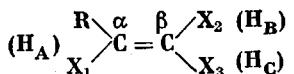
Цель настоящего сообщения — установление возможности корреляции между некоторыми параметрами реакционной способности мономеров и характерными значениями ^1H и ^{13}C химических сдвигов спектров ЯМР.

В качестве олефинов выбраны мономеры, которые хорошо изучены в термодинамическом и кинетическом отношениях и для которых в литературе [2, 8, 9] приведены параметры реакционной способности: винилацетат (ВА), хлористый винил (ХВ), этилен, метилакрилат (МАК), метилметакрилат (ММА), акрилонитрил (АН), метакрилонитрил (МАН), стирол, n -замещенные стиролы, α -метилстирол (α -МС), 9-винилкарбазол (ВК). В табл. 1 представлены некоторые из них, а также химические сдвиги спектров ЯМР винильных мономеров [10].

Теоретической основой взаимосвязи между параметрами реакционной способности и химическими сдвигами атомов винильных групп в спектрах ЯМР может являться зависимость константы e в схеме Алфрея — Прайса от π -электронного заряда на атомах C=C-группы [2]. С другой стороны, в настоящее время хорошо известны корреляционные зависимости между химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C олефинов и общей и π -зарядовой плотностью на соответствующих атомах [12—14]. В частности, одна из таких зависимостей представлена на рис. 1, на котором изображена связь между полным зарядом на β -углеродном атоме ряда виниловых мономеров q_b [15] и их химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^1H ,

Таблица 1

Химические сдвиги спектров ПМР и ЯМР ^{13}C виниловых мономеров и некоторые параметры их реакционной способности в радикальной полимеризации и сополимеризации



Мономер	Заместители				Хим. сдвиги в спектрах ПМР, м. д.			Хим. сдвиги C_β в ЯМР ^{13}C -спектрах, м. д.	Параметры реакционной способности					
	R'	X_1	X_2	X_3	H_A	H_B	H_C		Энергия *** локализации для мономеров	Энергия локализации для радикалов	$r_1 \cdot r_2 (60^\circ)$	$1/r (60^\circ)$	β^*	E_p , кДж/моль
ВА	CH_3O	H	H	H	7,25	4,85	4,55	96,30	2,037	0,320	65,00	100,00	3,00	39,91
ВК	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$	H	H	H	7,06	5,36	4,97	101,08	—	—	—	83,30	4,18	28,88 **
α -МС	C_6H_5	CH_3	H	H	—	5,28	5,0	112,43	1,703	0,729	42,50	—	—	—
Стирол	C_6H_5	H	H	H	6,63	5,63	6,11	113,20	1,704	0,720	—	1,00	4,85	26,37
ХВ	Cl	H	H	H	6,19	5,41	5,29	117,30	1,877	0,635	34,00	50,00	3,65	16,3
MMA	COOCH_3	CH_3	H	H	1,90	6,04	5,49	121,80	1,740	0,770	24,00	2,20	4,90	19,67
Этилен	H	H	H	H	5,29	5,29	5,29	123,30	2,000	—	—	—	—	20,67
МАК	COOCH_3	H	H	H	6,06	5,75	6,33	132,30	1,704	0,645	13,50	6,70	5,20	17,16
АН	CN	H	H	H	5,47	5,97	5,79	137,90	1,696	0,834	1,60	25,00	5,30	16,32

* Данные работы [1].

** Данные работы [11].

*** Энергии локализации даны в единицах интеграла β [2].

Таблица 2

Уравнения регрессии, коэффициенты корреляции, стандартная ошибка

Уравнение регрессии *	Коэффициент корреляции r	Стандартная ошибка s	Мономеры, выпадающие из корреляции
$C_B = 38H_B - 88$	0,996	1,3	
$C_B = 33,1 \cdot H_C - 56,70$	0,970	3,1	ВК, MMA
$1/r = -78,20 \cdot H_B + 484,24$	-0,950	11,25	МАК
$1/r = 1,76 \cdot C_B + 263,56$	-0,984	5,18	МАК, стирол
$1/r = -54,825 \cdot H_C + 347,96$	-0,986	5,5	Стирол, МАК
$\beta = 1,92 \cdot H_B - 6,28$	0,915	0,32	MMA, стирол
$\beta = 1,88 \cdot H_B - 5,75$	0,95	0,015	XB, МАК
$\beta = 0,046 \cdot C_B - 0,44$	0,911	0,005	XB
$L_R = 0,41 \cdot H_B - 1,63$	0,980	0,0380	
$L_R = 0,43 \cdot H_C - 1,62$	0,980	0,0385	
$L_M + L_R = 0,00475 \cdot C_B + 1,91$	0,901	0,0195	МАК
$L_M + L_R = 0,141 \cdot H_B + 1,691$	0,968	0,0165	
$L_M + L_R = 0,157 H_C + 1,646$	0,933	0,011	
$r_1 r_2 = -1,502 \cdot C_B + 2,108$	-0,956	0,063	
$q_B = 0,03 \cdot H_C - 0,20$	-0,939	0,005	
$E_u = -11,82 \cdot H_C + 150,33$	-0,990	0,77	
$E_p = -15,143 \cdot H_C + 103,01$	-0,995	0,597	МАК
$E_p = -0,40 \cdot C_B + 134,30$	-0,930	2,15	
<i>n</i> - Замещенные стиролы			
$1/r = -1,36 \cdot H_B + 8,61$	0,98	0,026	
$1/r = -1,13 \cdot H_C + 6,80$	-0,997	0,010	
$1/r = -0,06 \cdot C_B + 7,69$	-0,990	0,018	
$r_1 r_2 = -1,21 \cdot H_C + 6,94$	-0,913	0,021	

* E_a — энергия активизации полимеризации, кДж/моль; обозначения остальных параметров указаны в тексте.

находящихся в *транс*-положении к заместителю. В соответствии с этим (табл. 2) наблюдается и хорошая линейная зависимость между химическими сдвигами ^{13}C атомов и концевыми винильными протонами, причем корреляция лучше с протоном в *цис*-положении к заместителю (H_B). Данная зависимость позволяет перейти от параметров спектров ЯМР ^{13}C к ^1H .

В табл. 2 и на рис. 2 показана зависимость между величинами энергий локализаций L_M и L_R и их суммой и химическими сдвигами. Обращает на себя внимание лучшая корреляция химических сдвигов с L_R , чем с L_M . Очень важно, что зависимости между величинами энергий локализации и химическими сдвигами являются общими и для алифатических и ароматических мономеров, а не распадаются на два класса, как в случае корреляции химических сдвигов с параметром e [4].

Обнаруженная корреляция между расчетными квантовохимическими величинами L_M и L_R и экспериментально определенными спектральными параметрами интересна тем, что она позволяет понять характер изменения электронной плотности на β -атоме углерода двойной связи в мономерах, исходя из химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C .

Согласно теоретической концепции [2], чем меньше величина энергии локализации для мономера, тем больше реакционная способность данного атома β -углерода, по сравнению с α -атомом. При этом ряд убывания L_M (соответственно возрастанию L_R) будет рядом возрастания реакционной способности мономеров и убывания активности радикалов. Следовательно, химическая активность мономеров (равным образом и их радикалов) может быть выражена величинами L_M и L_R . Если эти величины связаны каким-либо образом с электронными плотностями на β -атомах углерода, то, в принципе, можно ожидать наличия корреляции между любыми параметрами реакционности и химическими сдвигами соответствующих ядер ^1H и ^{13}C . Подтверждением сказанному являются данные рис. 3, из которого видно, что линейное соотношение между L_M и величиной β [1, 2], выра-

жающей относительную реакционность в передаче цепи на мономер, хорошо выполняется, о чем свидетельствует коэффициент корреляции, равный 0,976.

На этом основании не должно вызывать удивление наличие корреляции между β и химическими сдвигами атомов C_β и 1H .

Для β и трех шкал химических сдвигов ЯМР наблюдали линейную связь, а также связь между C_β и 1H и другими константами радикальной

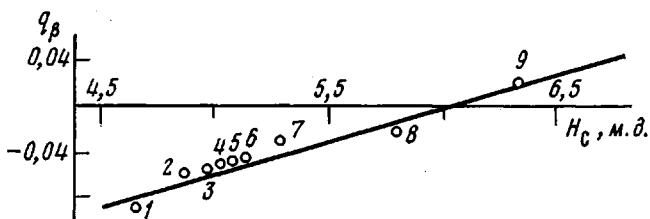


Рис. 1. Зависимость между полным зарядом на β -углеродном атоме ряда виниловых мономеров q_β и их химическими сдвигами в спектрах ЯМР $^1H(H_c)$: 1 – изобутилен, 2 – пропилен, 3 – $n-C_3H_7O$ – стирол, 4 – $n-C_3H_7$ – стирол, 5 – стирол, 6 – $n-Cl$ – стирол, 7 – этилен, 8 – АН, 9 – МАК

полимеризации виниловых мономеров (табл. 2). В этой связи особого внимания заслуживают данные по корреляции химических сдвигов C_β и 1H с величинами констант совместной полимеризации стирола с рядом мономеров разной химической природы, так как они дают количественную информацию об исследуемой стадии полимеризационного процесса.

На рис. 4 приведена зависимость $r_1 \cdot r_2$ при сополимеризации стирола с рядом мономеров от химических сдвигов C_β , из которого видно, что между

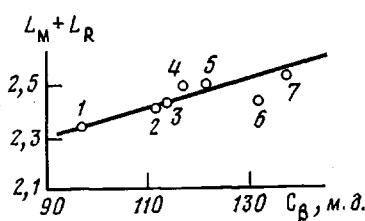


Рис. 2

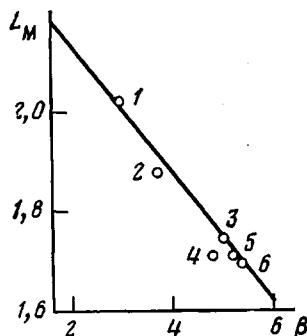


Рис. 3

Рис. 2. Связь между суммой энергий локализации для мономеров L_M и радикалов L_R и химическими сдвигами в спектрах ЯМР $^{13}C(C_\beta)$: 1 – ВА, 2 – α -МС, 3 – стирол, 4 – ХВ, 5 – ММА, 6 – МАК, 7 – АН

Рис. 3. Линейное соотношение между L_M и параметром β : 1 – ВА, 2 – ХВ, 3 – ММА, 4 – стирол, 5 – МАК, 6 – АН

этими величинами наблюдается корреляция ($r=0,956$). Аналогичным образом коррелирует величина относительной активности мономеров ($1/r$) с C_β и 1H .

Анализируя вышеуказанные зависимости $r_1 \cdot r_2$ и $1/r$ от C_β и 1H , следует заметить, что в случае $r_1 \cdot r_2$ и C_β точки хорошо попадают на прямую линию, в то время как для связи $1/r$ – C_β такой зависимости не наблюдали. В частности, для ряда мономеров (ММА, МАК, МАН) соответствующие точки не попадают на прямую. Причина этого отклонения от линейности (и, таким образом, от теории идеальной реакционности [2]) сводится к тому, что указанные мономеры склонны к чередованию в сополимеризации со стиролом.

Следовательно, указанная зависимость $1/r$ от C_B (равным образом от 1H) дает, вероятно, возможность предсказания новых пар мономеров, склонных давать чередующиеся сополимеры со стиролом. Кроме того, если приведенные зависимости отражают более фундаментальные закономерности, то можно предположить, как это сделано в работе [16], что величины $r_1 \cdot r_2$ и $1/r$ в точке пересечения существующих зависимостей с осью абсцисс (шкалы химических сдвигов) имеют определенный физический смысл: мономеры с химическим сдвигом атомов C_B более 140 м.д. практически не должны давать сополимеры со стиролом.

Как известно, увеличение энергии сопряжения в мономере увеличивает энергию активации роста цепи и при этом чем реакционноспособнее мономер, тем медленнее протекает реакция роста цепи при гомополимеризации. Это связано с тем, что сопряжение с заместителем в большей степе-

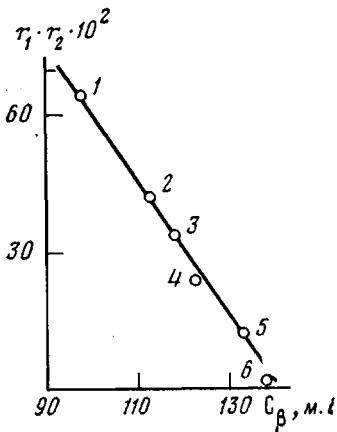


Рис. 4

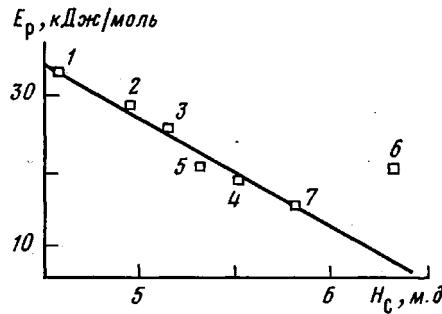


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость между произведением констант сополимеризации стирола с рядом виниловых мономеров ($r_1 \cdot r_2$) и C_B : 1 – ВА, 2 – α -МС, 3 – XB, 4 – MMA, 5 – MAK, 6 – АН

Рис. 5. Линейная корреляция между энергией активации роста цепи (кДж/моль) и H_C : 1 – ВА, 2 – ВК, 3 – стирол, 4 – MMA, 5 – этилен, 6 – MAK, 7 – АН

ни понижает реакционность радикала, чем увеличивает реакционность мономера. В этой связи рассмотрим связь энергии активации роста цепи E_p . Как видно из рис. 5, между E_p и H_C имеется хорошая корреляция ($r=0,995$) (табл. 2).

Судя по вышеприведенным корреляциям ряда параметров от химических сдвигов, следует ожидать таковой и для k_p от C_B и 1H . Однако в действительности характер этой зависимости сложный. Причина здесь, по нашему мнению, в том, что численные значения k_p получены авторами с разной точностью. Например, для ВА в работах [2] и [8] можно встретить k_p , равное 3700, 2300 и 1700 л/моль·с, так же и для других мономеров.

В табл. 2 приведены также уравнения регрессии для *n*-замещенных стиролов, из которой видно, что кинетические параметры сополимеризации хорошо коррелируют с химическими сдвигами C_B и 1H .

В заключение следует отметить, что полученные связи были использованы для предсказания количественных параметров на примере 9-винилкарбазола. Во всех случаях были получены данные, очень близкие к литературным, например, из связи $E_p - C_B$ и $E_p - H_C$ величина E_p для ВК должна быть 29, 72 кДж/моль, а E_p по лит. данным – 28, 88 кДж/моль [11]. Далее из зависимости $\beta - C_B$ и $\beta - H_C$ следует, что величина β равна 3,95–4,0, а экспериментальная величина равна 4,18 [1]. Используя корреляции между L_M и β и $r_1 \cdot r_2 - C_B - H_C$ были определены $L_M = 1,84$ и $L_M + L_R = 2,38$ для ВК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дженкинс А. В кн.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 148.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 113–277.
3. Зелинченко Ж. Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Днепропетровск: Днепропетровский химико-технологический ин-т им. Ф. Э. Дзержинского, 1979, с. 6, 8.
4. Hermann J. J., Teyssie Ph. Macromolecules, 1978, v. 11, № 4, p. 839.
5. Hatada K., Nagata K., Yuki H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 3267.
6. Филимонов В. Д., Афиногенов В. А., Матюков Н. З. Химия гетеропицикл. соед., 1976, № 10, с. 1368.
7. Горбачев С. Г., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 811.
8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 222, 361, 368.
9. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 554.
10. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 46.
11. North A. M., Hughes J. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, № 7, p. 1866.
12. Miyajima G., Takahashi K., Nishimoto K. Organ. Magnet. Resonance, 1974, v. 6, p. 413.
13. Henry H., Fliszar S. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3312.
14. Roth H. Plaste und Kautschuk, 1973, v. B. 20, S. 121.
15. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л.: Наука, 1976, с. 70.
16. Макаров К. А., Николаев А. Ф., Ткачук И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 9, с. 706.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
2.VI.1981

RELATION BETWEEN CHEMICAL SHIFTS IN ^1H AND ^{13}C NMR SPECTRA OF VINYL MONOMERS AND SOME PARAMETERS OF THEIR REACTIVITY IN RADICAL POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

Sutyagin V. M., Lopatinskii V. P., Filimonov V. D.

Summary

The correlations between chemical shifts of ^1H and ^{13}C NMR spectra in some aliphatic, aromatic and heterocyclic vinyl monomers and parameters of their reactivity in radical homo- and copolymerization are presented including activation energies of chain propagation, localization energies for monomers and radicals, the product of constants of copolymerization of styrene with vinyl monomers and other parameters are presented. The possibility to use these correlations to predict the reactivities of poorly studied monomers is discussed.