

УДК 541.64:543.422.23

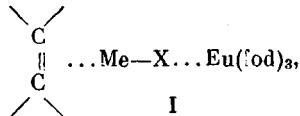
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАНТАНИДНЫХ СДВИГАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИДИЕНОВ
И ПОЛИАЛКЕНАМЕРОВ СПЕКТРОСКОПИЕЙ ЯМР ^1H**

Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Ефимов В. А.

Предлагается метод определения содержания *цис*- и *транс*-звеньев и их распределения в цепи полибутадиена и *транс*-полипентенамера методом спектроскопии ЯМР ^1H . Показано, что возможна посадка *триис-1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионата европия* в комбинации с AgNO_3 на двойные связи полимерной цепи. Метод позволяет дифференцировать диадные конфигурации *цис*- (*c*) и *транс*- (*t*) звеньев в цепи полидиенов и полиалкенамеров *cc*, *tc* (*ct*) и *tt*. Статистический анализ данных по диадному составу изученных соединений показал, что распределение *цис*- и *транс*-звеньев в цепи *транс*-полипентенамера подчиняется статистике Бернулли. Полибутадиен, полученный на никелевой каталитической системе, имеет блочное распределение *цис*- и *транс*-звеньев вдоль цепи, существенно отклоняющееся от статистики Бернулли.

Применение хелатных соединений лантанидов в качестве сдвигающих реагентов позволяет не только существенно упрощать спектры ЯМР органических соединений, содержащих атомы с неподеленной парой электронов, но и определять пространственную структуру молекул [1, 2]. В последние годы сдвигающие реагенты получают все большее распространение при изучении микроструктуры полимеров [3–5] и сополимеров [6–12], содержащих мономерные звенья с полярными группами. Координация парамагнитных центров происходит при этом как по атомам кислорода [3, 4, 8–12], так и азота [5–7]. Установлено, что величина индуцированного лантанидным сдвигающим реагентом (ЛСР) парамагнитного сдвига зависит от микротактичности полимерной цепи [3–5], от числа полярных звеньев в конфигурационных последовательностях [6–12], а также от конформации полимерной цепи [4, 5]. Для полимеров с полярными группами метод ЛСР оказался весьма информативным, однако до сих пор он был совершенно неприменим для полимеров без полярных групп.

Недавно Эванс с сотр. предложил использовать для олефинов ЛСР в комбинации с солями Ag , Pd , Rh , которые способны образовывать комплексы как с олефинами, так и с ЛСР [13]. Парамагнитные сдвиги сигналов от протонов 4-метилстиrolа, индуцированные ЛСР, оказались меньше наблюдаемых для субстратов с полярными группами [1, 2]. Это позволило предположить [13], что комплексы олефинов с ЛСР имеют вид



где Me – атом металла, образующий с олефинами π -комплексы, а X – группа, способная координироваться с ЛСР ($\text{Eu}(\text{fod})_3$ – *триис-1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионат европия*).

В настоящей работе показано, что возможна посадка ЛСР на двойные связи полимерной цепи. Предлагаемый метод позволяет дифференцировать диадные конфигурации *цис*- (*c*) и *транс*- (*t*) звеньев в цепи полиалкенамеров *cc*, *tc* (*ct*) и *tt*.

В качестве объектов исследований при отработке методики использован полибутадиен (ПБ), полученный на никелевой каталитической системе, с содержанием *цис*-звеньев 81 мол. % и $M \sim 20\,000$, и *транс*-полипентенамер

(ТПП), полученный полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла в присутствии небольших количеств гексена-1. Модельным соединением служил циклодекатриен-1,5,9 (ЦДТ), представляющий собой, по данным ГЖХ и ИК-спектроскопии, смесь изомеров *транс*-, *транс*-, *транс*- и *цикло*-, *цикло*-, *транс*- в соотношении 1 : 2,13.

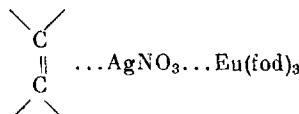
Содержание *цикло*- и *транс*-звеньев в ПБ, ТПП и в модельном соединении ЦДТ определяли независимо по данным ЯМР- и ИК-спектроскопии. Для определения содержания *цикло*- и *транс*-звеньев, а также диад *cc*, *tc* (*ct*) и *tt* спектроскопией ЯМР¹Н готовили 10%-ные растворы вышеуказанных соединений в CDCl₃, в которые добавляли 10 мг/мл AgNO₃ категории х.ч. и Eu(fod)₃. Весовое соотношение Eu(fod)₃ : субстрат варьировали от 1,0 до 5,6. Следует заметить, что AgNO₃ практически не растворяется в CDCl₃, однако π -комплекс типа I хорошо растворим. Поэтому для создания оптимальных условий комплексообразования AgNO₃ вводили в избыток, контролируя визуально по наличию кристаллического осадка в изучаемом образце. Перед проведением анализа образец фильтровали. Спектры ЯМР¹Н записывали на спектрометре «Tesla BS-487C» с рабочей частотой 80 МГц при 25°. Химические сдвиги отчитывали от гексаметилдисилоксана, использованного в качестве внутреннего стандарта, с погрешностью ±0,005 м.д.

ИК-спектры записывали в тонком слое на спектрофотометре «Specord 75 JR».

Хроматографический анализ ЦДТ проводили на ГЖХ-хроматографе типа ЛХМ-72 с колонкой длиной 1 м, наполненной 15% силикона DC-550 на хроматоне N-AW.

Известно [14], что для определения содержания *цикло*- и *транс*-изомеров, а также диадных конфигураций *cc*, *tc*, *ct* и *tt* в полибутадиенах-1,4 и полиалканамерах спектроскопией ЯМР¹Н необходимо либо селективное дейтерирование цепи, либо использование спин-спиновой связки для подавления сильного спин-спинового взаимодействия протонов макромолекулы. Однако вследствие малого различия химических сдвигов сигналов от последовательностей *cc*, *ct* (*tc*) и *tt* (2,09; 2,06 и 2,04 м.д. для метиленовых групп) даже эти методики позволяют провести количественное определение содержания диад только на спектрометрах со сверхпроводящим магнитом.

Использование π -комплексов типа



дает возможность различать *цикло*- и *транс*-изомеры, а также диады *cc*, *ct* (*tc*) и *tt* без дейтерирования и спин-спиновой связки при любых рабочих частотах спектрометра. Метод основан на установленном ранее факте [15] различия констант устойчивости π -комплекса серебра с *цикло*- и *транс*-олефинами. При этом для одних и тех же олефинов константы устойчивости *цикло*-изомеров в 4–5 раз выше, чем *транс*-изомеров. Это различие обусловлено самой природой комплекса. Согласно Дьюару [15], атом серебра связан с олефином как за счет образования σ -связи при перекрытии занятой π -орбитали олефина и свободной s -орбитали серебра, так и за счет π -связи при перекрытии вакантной разрыхляющей π -орбитали олефина с занятой d -орбиталью серебра.

Как следует из приведенных ниже результатов, образование тройного комплекса при введении Eu(fod)₃ не изменяет указанного различия констант устойчивости π -комплексов серебра с *цикло*- и *транс*-олефинами.

На рис. 1, *a*, *b* показаны спектры ЯМР¹Н растворов ТПП (16,5 мол. % *цикло*-изомера) и ПБ (81 мол. % *цикло*-изомера) до и после введения AgNO₃—Eu(fod)₃. Исходный спектр ТПП имеет мультиплет при 1,31 м.д., относящийся к β -метиленам, и широкие сигналы от α -метиленовых и олефиновых групп при 1,91 и 5,25 м.д. (рис. 1, *a*, спектр 1). При введении ЛСР более интенсивные высокопольные составляющие всех сигналов незначительно смещаются в слабое поле. Однако при увеличении его концентрации наблюдается расщепление α -метиленовых и олефиновых сигналов на две и три компоненты, причем индуцированный парамагнитный сдвиг слабопольных сигналов малой интенсивности достигает 1 м.д. в использованном диапазоне концентраций ЛСР (рис. 1, *a*, спектр 2). Исходный спектр ПБ содержит только два широких сигнала от метиленовых и олефиновых групп при 1,98 и 5,32 м.д. (рис. 1, *b*, спектр 1). При введении ЛСР в раствор ПБ

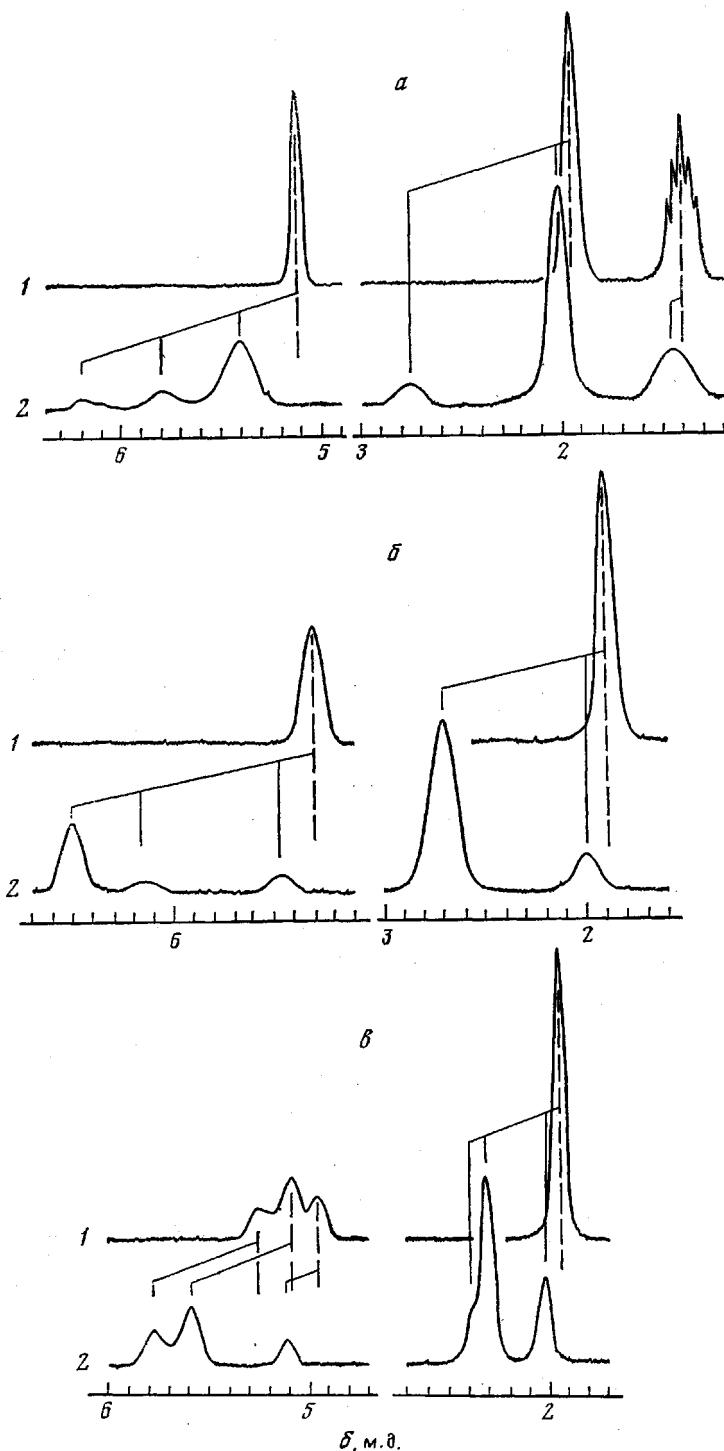


Рис. 1. Спектры ЯМР¹Н 10%-ных растворов ТПП (α), ПБ (β) и ЦДТ (γ) в CDCl_3 до (1) и после введения $\text{AgNO}_3-\text{Eu}(\text{fod})_3$ (2). Весовое соотношение $\text{Eu}(\text{fod})_3 : \text{ТПП} = 5,6 : 1$; $\text{Eu}(\text{fod})_3 : \text{ПБ} = 4,5 : 1$; $\text{Eu}(\text{fod})_3 : \text{ЦДТ} = 3 : 1$

в его спектре также наблюдается расщепление этих сигналов на две и три компоненты, причем в слабое поле смещаются более интенсивные компоненты сигналов (рис. 1, б, спектр 2). Сдвиг высокопольных сигналов малой интенсивности невелик.

Дополнительная проверка результатов, полученных для полимеров, проведена с использованием циклододекатриена в качестве модельного соединения. Спектр ЯМР¹Н ЦДТ имеет синглет при 1,97 м.д. от протонов

CH_2 -групп и трехкомпонентный сигнал (4,92; 5,07 и 5,24 м.д.) от олефиновых протонов (рис. 1, в, спектр 1). При введении ЛСР ($\text{AgNO}_3\text{-Eu(fod)}_3$) метиленовый сигнал расщепляется на три компоненты (рис. 1, в, спектр 2). Высокопольная компонента, как и в спектрах полимеров, незначительно смещается в слабое поле. Две наложенные низкопольные компоненты имеют больший индуцированный сдвиг и смещаются симбатно. Аналогичные изменения наблюдаются в области олефиновых протонов ЦДТ. На основании имеющихся данных по спектрам ЯМР ^1H полибутадиена, полученным с протонной развязкой [14], и ЯМР ^{13}C изомеров ЦДТ [16] можно сделать вывод о том, что в спектрах ЯМР ^1H ЦДТ (рис. 1, в) три компоненты сиг-

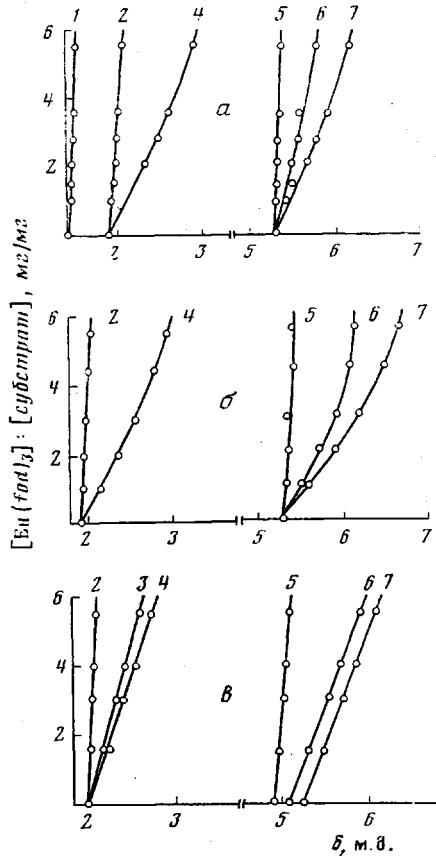


Рис. 2. Зависимости индуцированных ЛСР парамагнитных сдвигов сигналов от весового соотношения Eu(fod)_3 : субстрат для ТПП (а), ПБ (б) и ЦДТ (в). Отнесение сигналов: 1 – $\beta\text{-CH}_2$; 2 – $\text{CH}_2\text{-}t$, 3 – $\text{CH}_2\text{-}tc+ct$, 4 – $\text{CH}_2\text{-}c$; 5 – $=\text{CH-}tt$, 6 – $=\text{CH-}tc+ct$, 7 – $=\text{CH-}cc$

налов в направлении убывания поля соответствуют присоединениям *tt*, *tc* (ст) и *cc*.

Зависимости индуцированных ЛСР парамагнитных сдвигов сигналов от соотношения Eu(fod)_3 : субстрат приведены на рис. 2. Величина индуцированного парамагнитного сдвига увеличивается линейно до соотношения Eu(fod)_3 : субстрат = 3 : 1 по массе, а затем зависимости выходят на плато из-за исчерпывания мест координации на молекуле субстрата.

Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H , полученных при введении ЛСР, во всех изученных соединениях содержание *транс*-звеньев определено ИК-спектроскопией по полосе поглощения 970 cm^{-1} . Содержание *цикло*-структур вычислено по разности общей непредельности и содержания *транс*-звеньев. Сопоставление соотношения интегральных интенсивностей высокопольной и низкопольной компонент сигнала от протонов групп $-\text{CH}_2-$ с соотношением *транс*- и *цикло*-звеньев, по данным ИК-спектроскопии (табл. 1), показало хорошее совпадение. Это позволило отнести высокопольную компоненту к *транс*-изомерам, а низкопольную – к *цикло*-изомерам, как и в спектре ЦДТ. В области олефиновых сигналов наблюдаются три сигнала, соответствующие диадам *cc*, *st* (*tc*) и *tt*, причем величина индуцированного парамагнитного сдвига в этом ряду сигналов уменьшается (рис. 2).

Значения интегральных интенсивностей трех компонент сигнала от олефиновых протонов дают диадный состав, который приведен в табл. 2. Соотношения содержания *транс*- и *цис*-звеньев, рассчитанные на основании данных табл. 2 по уравнению $t:c=(tt+1/2\,ct):(cc+1/2\,ct)$, совпали с определенными по компонентам метиленового сигнала. Это также подтверждает правильность отнесения сигналов. Большее значение индуцированного ЛСР парамагнитного сдвига сигналов от *цис*-звеньев по сравнению со сдвигом сигналов от *транс*-звеньев обусловлено, как было отмечено

Таблица 1

*Значения содержания *цис*- и *транс*-изомеров в изученных соединениях*

Метод измерения	Содержание <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров (мол. %)					
	ПБ		ЦДТ		ТПП	
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
ЯМР	80,9	19,1	43,5	56,5	16,5	83,5
ИК-спектроскопия	81,2	18,8	38,3	61,7	14,0	86,0

Таблица 2

Диадный состав изученных соединений

Диады	Диадный состав, мол. %		
	ПБ	ЦДТ	ТПП
<i>cc</i>	77,0	19,4	2,8
<i>ct</i> (<i>tc</i>)	7,7	48,2	27,5
<i>tt</i>	15,3	32,4	69,7

выше, различием констант устойчивости π -комплексов серебра с *цис*- и *транс*-олефинами.

Статистический анализ данных по диадному составу изученных соединений (табл. 2) показал, что распределение *цис*- и *транс*-звеньев в цепи ТПП и при изомеризации в ЦДТ подчиняется статистике Бернулли со значениями параметра $P_{транс}=0,835 \pm 0,002$ и $0,575 \pm 0,010$ соответственно. Однако ПБ, полученный на никелевой каталитической системе, имеет блочное распределение *цис*- и *транс*-звеньев вдоль цепи, существенно отличающееся от статистики Бернулли. Условные вероятности чередования в нем *транс*- и *цис*-звеньев $P_{т/c}=0,201$ и $P_{c/t}=0,048$, а средние длины *цис*- и *транс*-участков цепи — 21 и 5 звеньев соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Orrel K. G.* In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, v. 9, N. Y.—L.: Pergamon Press, 1980, p. 1.
2. *Золин В. Ф., Коренева Л. Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980, с. 127.
3. *Kairitzky A. R., Smith A.* Brit. Polymer J., 1972, v. 4, № 3, p. 199.
4. *Inoue J., Konno T.* Makromolek. Chem., 1978, v. 179, № 5, p. 1311.
5. *Воронцов Е. Д., Русак А. Ф., Гусев В. В., Филиппова Е. Е., Николаев Н. Н., Евдаков В. П.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1415.
6. *Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Швецов О. К.* Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 2, с. 393.
7. *Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П., Ершов А. А.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 328.
8. *Ерофеев В. Ю., Миронова Н. М., Мусабеков Ю. Ю., Шапиро Ю. Е.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 63.
9. *Туров Б. С., Кошель Н. А., Шапиро Ю. Е., Мусабеков Ю. Ю., Быкова В. Н., Антонов Э. Л.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 216.
10. *Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Миронова Н. М., Балыбердин Т. Г.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1374.
11. *Suzuki T., Mitani K., Takegami Y., Furukawa J., Kobayashi E., Arai Y.* Polymer J., 1974, v. 6, № 6, p. 496.

12. Okada T., Ikushige T. Polymer J., 1977, v. 9, № 2, p. 121.
13. Evans D. F., Tucker J. N., De Villardi G. S. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, № 6, p. 205.
14. Tanaka Y., Sato H., Hatada K., Terawaki Y., Okuda H. Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 6, p. 1823.
15. Muhs M. A., Weiss F. T. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 24, p. 4697.
16. Deneke M., Broecker H. Ch. Makromolek. Chem., 1975, v. 176, № 5, p. 1471.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
2.XI.1981

**USAGE OF LANTHANIDE SHIFT REAGENTS FOR ANALYSIS
OF MICROSTRUCTURE OF POLYDIENES AND POLYALKENEMERS
BY ^1H NMR SPECTROSCOPY**

Shapiro Yu. Ye., Dozorova N. P., Turov B. S., Yefimov V. A.

S u m m a r y

The method of the determination of content of *cis*- and *trans*-units and their distribution in polybutadiene and *trans*-polypentenemer chains by ^1H NMR spectroscopy is proposed. The possibility of addition of *trans*-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanodionate of europium with AgNO_3 to double bonds of the polymer chain is shown. The method permits to resolve the diad configurations of *cis*- (*c*) and *trans*- (*t*) units in polydiene and polyalkenemers chain *cc*, *tc* (*ct*) and *tt*. The statistical analysis of the data about diad composition of polymers under study shows the Bernullian character of the distribution of *cis*- and *trans*-units in *trans*-polypentenemer chain. Polybutadiene synthesized on the nickel catalytic system has block distribution of *cis*- and *trans*-units along the chain essentially deviating from Bernullian one.