

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИВИНИЛМЕТИЛДИ(ЭТОКСИ)СИЛАНА МЕТОДОМ  
ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$**

**Лаврухин Б. Д., Чернявская Н. А., Стрелкова Т. В.,  
Жданов А. А.**

Исследована структура поливинилметилди(этокси) силана методом ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Количество определены элементы структуры полимера, получающиеся в результате полимеризации по двойной связи и в реакции передачи цепи через этокси-группу.

При исследовании радикальной полимеризации винилалкил(алкокси)-силанов [1, 2] было отмечено, что несмотря на высокую степень завершенности процесса, молекулярные веса образующихся полимеров были низкими. Высказано предположение, что это связано с большим вкладом реакции передачи цепи на мономер. Последнее должно сказатьсь на строении полимеров.

С целью детального определения строения такого типа полимеров был проведен анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  поливинилметилди(этокси) силана (ПВМДЭС).

Полимер получали радикальной полимеризацией в масце при  $125 \pm 1^\circ$  в течение 28 ч в присутствии 0,2% перекиси третичного бутила. Полимер с  $M=5000-5500$  вакуумировали до постоянного веса при комнатной температуре. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получали на спектрометре «Bruker WP-200 SY» с фурье-преобразованием на частотах 200,13 МГц для  $^1\text{H}$ , 50,32 МГц для  $^{13}\text{C}$ . Для  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  использовали широкополосное подавление спин-спинового взаимодействия с протонами.

Спектры DEPT получали по методике [3, 4] с многоимпульсной последовательностью, в которой управляющий импульс  $\theta$  для наблюдения  $^{13}\text{CH} - \frac{\pi}{2}$  ( $23\mu\text{s}$ ), для наблюдения  $^{13}\text{CH}$  и  $^{13}\text{CH}_3$ , с положительными интенсивностями и  $^{13}\text{CH}_2$  с отрицательными интенсивностями  $- \frac{3\pi}{4}$  ( $35\mu\text{s}$ ).

Для получения интегральных интенсивностей снимали спектр  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  с импульсным подавлением, исключающим ядерный эффект Оверхаузера, с задержками после импульса 12 с. Длина импульса  $50^\circ$  ( $10\mu\text{s}$ ). Ширина спектров – 10 000 Гц при количестве точек 8192. Использовали 40–50% образцы в растворах  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$  в 10 мм стандартных ампулах, в качестве внутреннего эталона применяли  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ПВМДЭС, помимо сигналов протонов  $\text{SiCH}_3$  и этокси-групп, содержат уширенные сигналы  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$  в области 1,4–1,6 м.д. и  $\text{SiCH}(\text{SiCH}_2)$  в области 0,5–0,8 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1. Последнее противоречит образованию полимера исключительно посредством присоединения по двойным связям, так как структуре  $(\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$  должно соответствовать соотношение сигналов 2 : 1 в указанных областях. Спектр также содержит сигналы протонов двух олефиновых групп – винильной ( $\delta=5,91$ ; 6,0 и 6,07 м.д.) и винилиденовой ( $\delta=5,54$  и 5,71 м.д.). Общее их содержание составляет 5% от исходного количества винильных групп.

Спектр  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  ПВМДЭС дает широкий набор сигналов в области от –6 м.д. до 150 м.д. (рис. 1). Для отнесения сигналов были сняты спектры

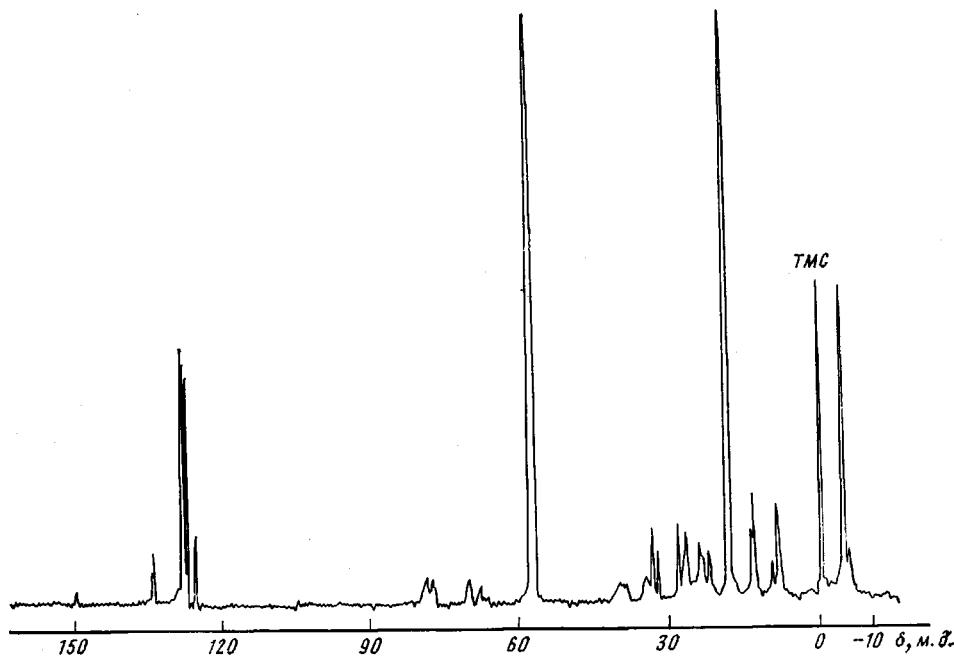


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  ПВМДЭС в  $\text{C}_6\text{D}_6$

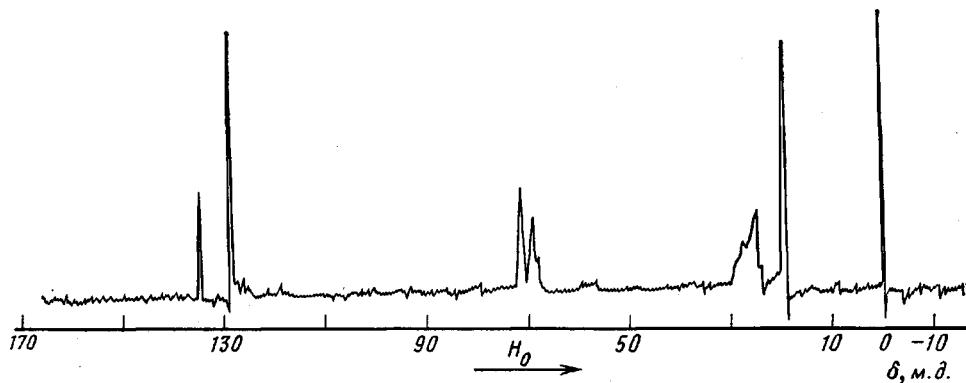


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$  DEPT ( $\theta=\pi/2$ ) спектр СН углеродов ПВМДЭС в  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Сигналы с искаженными фазами – остаточные сигналы тетраметилсилана и этокси-групп. Сигнал с  $\delta=128,27$  м.д. относится к недеятерированным углеродам бензола

с применением импульсной последовательности DEPT (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer), описанной в работах [3, 4]. Были использованы два набора параметров данной последовательности. Один из них позволяет наблюдать только сигналы СН (рис. 2). Этот спектр дает возможность выделить сигнал SiCH в области 24–27 м.д., находящийся в «подножии» сигналов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  в полном спектре. По этому же спектру было оценено соотношение интенсивностей сигналов  $-\text{CHO}-$  ( $\delta=68,0$  и 70,8 м.д.) и сигналов SiCH, что в дальнейшем позволило определить содержание SiCH-групп в полимере. На спектре с другим набором параметров DEPT сигналы углеродов  $\text{CH}_3$  и СН имеют положительные интенсивности,  $\text{CH}_2$  – отрицательные (рис. 3).

При сопоставлении всех трех спектров сигналы были отнесены к  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , СН- и  $-\overset{\circ}{\text{C}}$ -группам. По литературным данным [5, 6], определено ближайшее окружение этих групп. Результаты отнесений представлены в табл. 1. Для отнесений олефиновых углеродов дополнительно использовали спектр  $^{13}\text{C}$  без подавления спин-спинового взаимодействия (CCB)

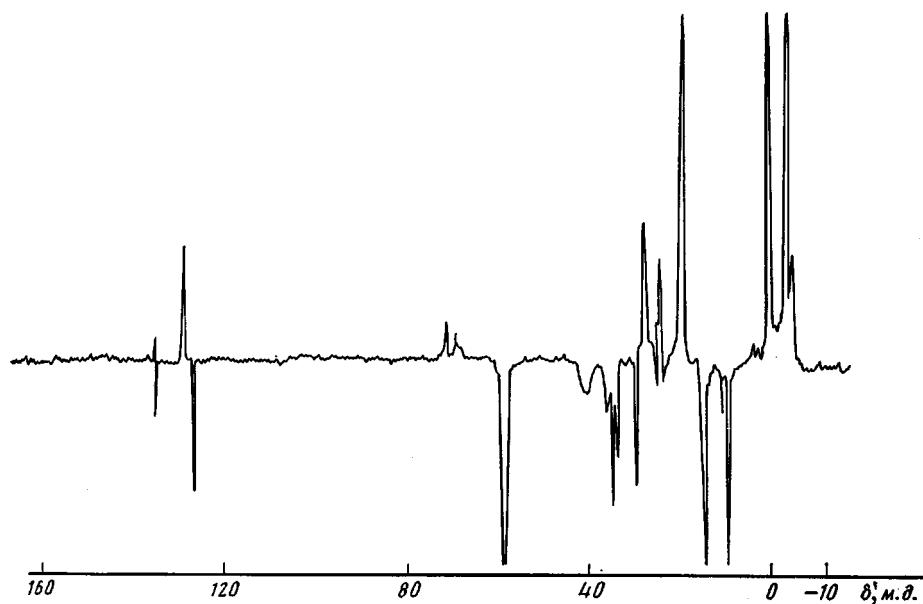


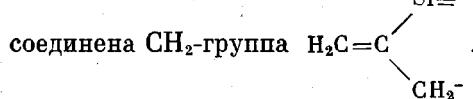
Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  DEPT  $\left( \theta = \frac{3}{4}\pi \right)$  спектр ПВМДЭС в  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Интенсивности сигналов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}$  – положительные, сигналов  $\text{CH}_2$  – отрицательные

$^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ . Помимо констант ССВ были приняты во внимание химические сдвиги олефиновых углеродов исходного винилметилди(этокси) силана ( $\delta_{\text{CH}}=134,70$  и  $\delta_{\text{CH}_2}=134,58$  м.д.) и тот факт, что замещение атома водорода на углерод в положении  $\text{C}_1$  приводит к смещению в слабое поле сигнала  $\text{C}_1$  на величину до 10 м.д. и того же порядка смещению сигнала  $\text{C}_2$  в сильное поле [5]. К винильной группе отнесены сигналы: тройплет дублетов ( $\delta_{\text{CH}_2}=134,5$  м.д.  $^1I_{\text{CH}}=158$  Гц и  $^2I_{\text{CCH}}=12,0$  Гц) и дублет дублетов ( $\delta_{\text{CH}}=134,8$  м.д.,  $^1I_{\text{CH}}=143$  Гц и  $^2I_{\text{CCH}}=5$  Гц), расщепление на втором протоне  $\text{CH}_2$ -группы меньше 2 Гц. Сигналы с хим. сдвигами  $\delta=125,7$  м.д. и  $\delta=150,5$  м.д. отнесены к углеродам  $=\text{CH}_2$  и  $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\end{array}$  винилиденовой группы. Сигнал  $\text{CH}_2$  расщеплен на четыре компоненты благодаря несколько различающемуся спин-спиновому взаимодействию углерода с соседними прото-

Таблица 1  
Химические сдвиги углеродов ПВМДЭС в  $\text{C}_6\text{D}_6$

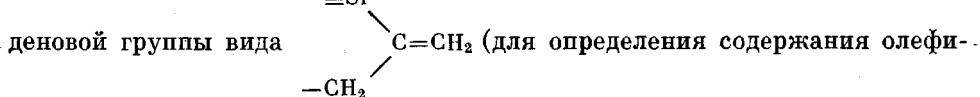
Фрагмент	$\delta$ , м. д.	Фрагмент	$\delta$ , м. д.
$\equiv\text{SiCH}_3$	-4,5; -5,5	$\equiv\text{SiH}$	24–27
$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	18,7	$-\text{OCH}-$	68,0; 70,8
$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	58,0	$-\text{OC}-$	78,2; 79,4
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	23,2; 27,2	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	134,5
$\equiv\text{SiCH}_2-$	8,7; 10,0; 13,8	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	134,8
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \end{array}$	24,6; 29,0; 33,2; 34,3; 35,3; 39,5–40,5	$>\text{C}=\text{CH}_2$	125,7
		$>\text{C}=\text{CH}_2$	150,5

нами. Кроме того, каждая компонента является триплетом ( ${}^3I_{CCCH}=7$  Гц). Последнее указывает на то, что к атому C<sub>1</sub> винилиденовой группы присоединена CH<sub>2</sub>-группа



Для количественной оценки соотношения фрагментов ПВМДЭС снимали спектр  ${}^{13}\text{C}-\{{}^1\text{H}\}$  с импульсным подавлением, исключающим ядерный эффект Оверхаузера (Inverse Gate Decoupling), и длительными задержками.

На основании анализа данных полученного спектра были сделаны следующие выводы относительно количественного состава ПВМДЭС: ~30% винильных групп исходного мономера образуют углеводородную цепь ПВМДЭС и превращаются в фрагмент вида  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ ; ~3% винильных групп от исходного мономера остаются неизменными и входят в состав полимера; 2% винильных групп пошло на образование винилиденовой группы вида



группы этокси-радикала атома кремния.

Из общего количества  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$ -групп ~80% остаются неизменными, а 20% этокси-групп превращаются во фрагменты вида  $\text{CH}_3-\text{CHO}-$  и  $-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$  (последних несколько больше).

Возможно, что ~10% от общего количества групп  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ , пошло на образование  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$ -групп за счет отрыва протона от метильной группы, но точность, с которой определяли интегральные интенсивности, не позволяет сделать вывод с большой степенью достоверности.

Для более подробного установления структуры полимера необходимо воспользоваться тем разнообразием информации, которые дают спектры CH<sub>2</sub>-групп.  ${}^{13}\text{C}$  спектры CH<sub>2</sub>-групп дают несколько групп сигналов в широком диапазоне хим. сдвигов: 8–40 м.д. Столь широкое распределение позволяет отнести CH<sub>2</sub>-группы к различным фрагментам цепи полимера. Известно, что для углеводородов и их производных спектры  ${}^{13}\text{C}$  хорошо описываются аддитивной схемой (точность 1 м.д.) [5]. В нашем случае необходимо дополнить эту схему соответствующими инкрементами Si-содержащих заместителей.

Так как большое число фрагментов содержит  $\equiv\text{SiCH}_2$ -звенья, следует рассмотреть влияние заместителя  $-\text{Si}(\text{OR})_2$  на хим. сдвиги углеродов

$\alpha-\text{CH}_2$ -групп, а также на последующие  $\beta$  и  $\gamma$  атомы углерода.

Для выбора соответствующих инкрементов рассмотрены данные Шрамма [6] для метилалкилди(этокси) силанов как наиболее близких модельных соединений.

$\alpha$ - и  $\beta$ -эффекты являются слабоположительными или слабоотрицательными. Их можно не учитывать.  $\gamma$ -эффект в одном случае достигает 2,2 м.д. Но его также не будем учитывать, так как этот эффект имеет стереохимическую природу, а конформационное состояние аналогичных участков цепи полимера может быть иным, чем для низкомолекулярных соединений. При этом предполагается, что точность расчета хим. сдвигов  $\gamma$ -углеродов может не превышать 2 м.д. Следовательно, для расчета хим. сдвигов углеродов участков цепи исследуемого полимера можно заменить силильный заместитель атомом водорода.



Так как в изучаемом полимере присутствуют звенья  $\equiv \text{SiOCH}-\sim$  и  $\text{SiOC}\sim$ , то, очевидно, необходимо иметь данные о влиянии  $-\text{OSi=}$  заместителя на спектры углеводородных частей молекулы. Эти данные были получены из сопоставления спектров  $^{13}\text{C}$  модельных соединений со спектрами алканов, отличающихся от первых замещением силокси-группы на метильную. Были рассмотрены три случая: силокси-группа присоединена к первичному, вторичному и третичному атомам углерода.

Для первого случая были сопоставлены химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  trimethyl(аллокси)силанов [7] и углеводородов [8, 9]. Инкременты даны в табл. 2. Найдено, что  $\alpha$ -эффект для этокси-группы составляет 41–42 м.д. Для более длинных радикалов он составляет 39–39,5 м.д.  $\beta$ -эффекты составляют 2,5 м.д., 1,4 м.д. и в среднем 0,5 м.д. для этокси-, пропокси- и более длинных радикалов соответственно.  $\gamma$ -Эффекты находятся в пределах –2,6–3,9 м.д.

Для определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -эффектов во втором случае использован спектр метилвинилди(изопропокси)силана (табл. 3).  $\gamma$ -Эффект оценивали по спектру поливинилди(пропокси)силана, поскольку он также, как и описываемый в данной работе поливинилметилди(этокси)силан содержит

Таблица 2

Влияние trimetilsiloksi-группы на хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  алкильной группы  
( $\Delta = \delta(\text{R}-(\text{CH}_2)_n\text{H}) - \delta(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{H})$ ) \*

n	Алкильная группа	$\Delta$ , м. д.			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
2	$-\text{C}_2\text{H}_5$	41,6	2,5	–	–
3	$-\text{C}_3\text{H}_7$	39,5	1,4	–2,6	–
4	$-\text{C}_4\text{H}_9$	39,4	0,7	–3,2	–0,17
5	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	38,9	0,5	–3,9	–0,4
6	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	39,4	0,2	–3,4	–0,3

\* Рассчитано из данных по спектрам trimetilsiloksiалкилсиланов [7] и углеводородов [8, 9];  $\text{R} = \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ .

Таблица 3

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  разветвленных аллокси-групп и инкременты силокси-групп ( $\Delta = \delta(\text{R}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) - \delta(\text{CH}_3-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ , где  $\text{R} = \text{OSiR}_3$ ) \*

Соединение	$\delta$ , м. д.			$\Delta$ , м. д.		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OCH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \end{array}$	64,7	25,7	–	39,8	1,6	–
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OC} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \end{array}$	72,3	31,9	–	44,4	0,4	–
Поливинилметилди(пропокси)-силан	–	–	9,7(9,2)	–	–	–1,9
$\begin{array}{c} \text{O}-\overset{\alpha}{\underset{\sim}{\text{CH}}}-\overset{\beta}{\underset{\sim}{\text{CH}_2}}-\overset{\gamma}{\underset{\sim}{\text{CH}_3}} \\   \\ \text{O} \end{array}$	81,1	–	9,2(9,7)	46,3	–	2,0

\* Для расчета инкрементов использованы хим. сдвиги углеводорода [8, 9].

Фрагменты с разветвлением:  $\text{OCH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  и  $\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ . Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  метильных групп этих фрагментов составляют 9,2 и 9,7 м.д. Так как отнесение выполнить не удалось, то для расчета  $\gamma$ -эффектов в обоих случаях выбрана средняя величина 9,5 м.д.

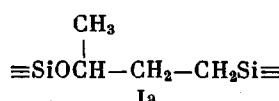
Для получения эффектов  $\text{R}_3\text{SiO}$ -группы в третьем случае использовали спектры метилвинилди(трет-бутокси) силана и  $\text{OC}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  фрагментов поливинилди(пропокси) силана (табл. 3).  $\gamma$ -Эффект в данном случае положительный (2 м.д.) в отличие от первых двух.

Тенденция изменения  $\gamma$ -эффекта силокси-группы в ряду  $\equiv\text{SiOCH}_2-$ ,  $\equiv\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{SiOCH}}}-$  и  $\equiv\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{SiOC}}}-$  была подтверждена при изучении строения поливинилди(метокси) силана и поливинилметилди(пропокси) силана, подробное изучение которых будет предметом следующей публикации. Проведенный анализ позволяет принять для расчета округленные значения: во втором случае  $\Delta\alpha=40$ ,  $\Delta\beta=1,5$  и  $\Delta\gamma=-2,0$  м.д., а для третьего случая  $\Delta\alpha=45,5$ ,  $\Delta\beta=0,5$  и  $\Delta\gamma=2$  м.д. Из рассмотрения  $\beta$ -эффектов в случае неразветвленного алcoxси-радикала можно видеть, что  $\beta$ -эффект зависит от длины радикала. Для второго и третьего случая отсутствуют необходимые данные, чтобы установить аналогичную зависимость. Если принять во внимание  $\beta$ -эффекты для первого случая, то можно считать, что точность 1 м.д. будет обеспечена.

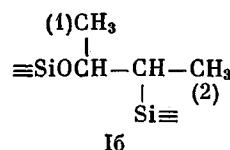
Таким образом, зная влияние силильных и силоксильных групп на хим. сдвиги окружающих углеродов, можно рассчитать хим. сдвиги углеродов фрагментов исследуемого полимера.

Учитывая высокое содержание групп  $\text{SiOCH}_2-$ ,  $\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{SiOC}}}-$  и  $\text{Si}-\text{CH}_2-$  и исходя из того, что первые два фрагмента могут образоваться присоединением винилсилана к радикалам  $\equiv\text{SiO}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-$  и  $\equiv\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{SiOC}}}-$ , а  $\text{Si}-\text{CH}_2-$  может образовываться при отрыве радикалом растущей цепи  $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-$  атома водорода из этокси- или  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -группы, рассчитаем хим. сдвиги углеродов следующих участков цепи.

Присоединение одной молекулы винилорганосилана к  $\equiv\text{SiOCH}_2-$  и передача цепи

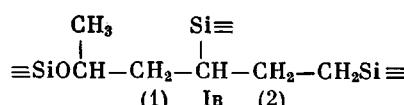


Присоединение одной молекулы винилсилана по  $\alpha$ -углероду и обрыв цепи



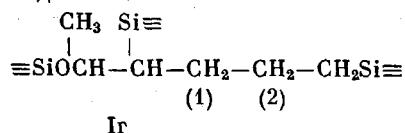
16

Присоединение двух молекул винилсилана и передача цепи

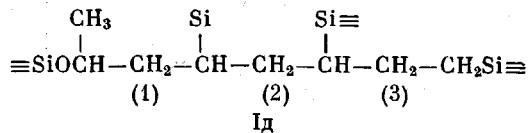


Присоединение двух молекул винилсилана, но для одной молекулы

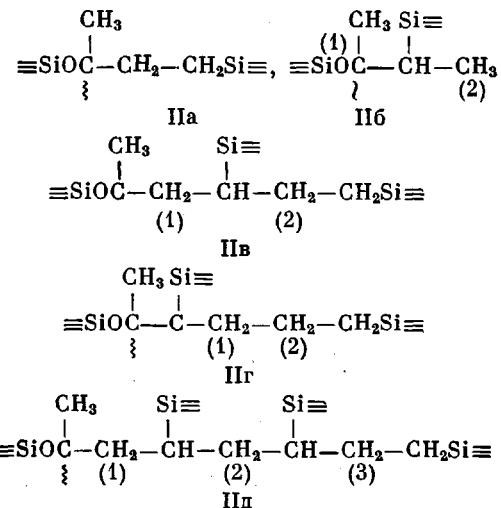
## **изменен порядок присоединения**



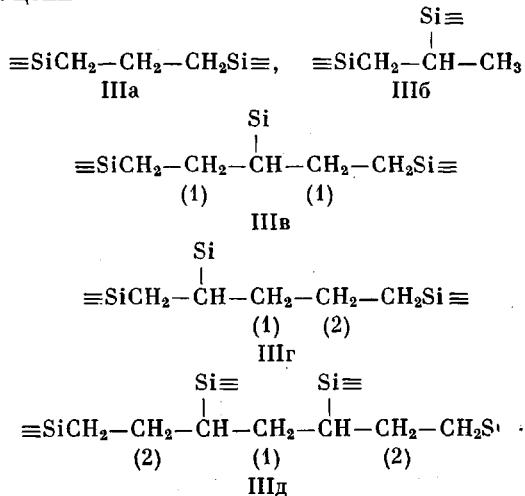
## Присоединение трех молекул винилсилина



Группу II составляют аналогичные первой группе участки цепи, с той лишь разницей, что вместо вторичного атома углерода к  $\text{SiO}$  присоединен третичный атом углерода



Структуры типа III предполагают возможное образование участков цепи за счет присоединения винилсилана к радикалу  $\text{SiCH}_2$ , образующегося в свою очередь при отрыве атома водорода от  $\text{SiCH}_3$ -группы и последующего обрыва цепи



Структура типа IV — это длинная цепь  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{Si}\equiv \end{array} \right)_n$ , в которой атомы углерода удалены от разветвляющих центров и не испытывают их влияния. (Для более удобного представления расчетных данных введена независимая нумерация для различных типов групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiCH}_2$  и т. п.)

Рассчитанные хим. сдвиги углеродов для данных фрагментов цепи представлены в табл. 4. Для расчета использовали хим. сдвиги углеводородов [8, 9], которые отличались от приведенных выше структур тем, что группа  $\equiv Si$  заменена на атом водорода, а группа  $SiO$  — на группу  $CH_3$ . К хим. сдвигам соответствующих углеродов прибавлялись  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -эффекты группы  $\equiv SiO$ . Инкременты силильной группы не учитывались. При расчете хим. сдвигов углеродов структур типа II принимались во внимание боковые ответвления.

Из табл. 4 видно, что рассчитанные спектры различных фрагментов цепи резко отличаются друг от друга, что позволяет сделать выбор между альтернативными структурами и выполнить отнесение в спектре полимера. Коротким структурам Ia и IIa в спектре отвечают сигналы  $SiCH_2$  в области 8,7–10 м.д. и сигналы  $C—CH_2—C$  в области 33–35 м.д. Рассчитанные и экспериментальные хим. сдвиги углеродов групп  $CH_3$ ,  $OCH$ ,  $OC$  также совпадают с хорошей точностью. Для структур, включающих одно



звено  $—CH_2—CH—$  (Ib и IIb), характерными являются сигналы  $SiCH_2$  (область 13–14 м.д.), сигналы  $C—CH_2—C$  (область ~24 м.д. и 40 м.д.) и сиг-



налы  $—CH—$  (~28 м.д.). В спектре имеются сигналы, отвечающие этим структурам. Определенно можно сказать, что структур с присоединением винилсилана по  $\alpha$ -углероду к  $\equiv SiOCH—$ ,  $\equiv SiO\overset{\downarrow}{C}—$  и  $\equiv Si—CH_2—$  не обра-



зуется в заметном количестве, так как в спектре не наблюдаются сигналы групп  $CH_3$ , в области 10 и 15 м.д., характерные для Ib, IIb и IIIb и сигналы  $—CH—$  в области 40 м.д., характерные для Ig и IIg. Спектры структур



Iд и IIд должны отличаться от Ib и II в дополнительными сигналами  $C—CH_2—C$  в области 30–31 м.д. и  $CH$  в области 32 м.д. Существование их можно допустить, если принять, что точность расчетов составляет ~3–4 м.д. Но их присутствие в значительном количестве противоречит соотношение интегральных интенсивностей сигналов в области 8,7–10 м.д. и 33–35 м.д. Экспериментальное значение составляет ~1 : 1. Это означает, что они практически полностью относятся к структурам типа Ia и IIa.

Таблица 4

Расчитанные хим. сдвиги  $^{13}C$  возможных фрагментов цепи ПВМДЭС

Структура	$C—CH_2—C$			$SiCH_2$	$SiCH$		$OCH$	$OC$	$C—CH_3$	
	1	2	3		1	2			1	2
Ia	33,1	—	—	9,5	—	—	69,9	—	23,5	—
Ib	—	—	—	—	33,1	—	69,9	—	23,5	9,5
Ib	40,4	23,0	—	13,5	27,7	—	68,1	—	24,0	—
Ig	27,7	23,0	—	13,5	40,4	—	68,1	—	24,0	—
Iд	40,7	29,7	22,7	13,6	26,0	32,0	68,0	—	23,9	—
IIa	33,9	—	—	9,7	—	—	—	77,8	26,1	—
IIб	—	—	—	—	33,9	—	—	77,8	26,1	9,7
IIb	41,8	23,7	—	13,7	28,4	—	—	78,0	26,9	—
IIg	28,4	23,7	—	13,7	41,8	—	—	78,0	26,9	—
IIд	41,5	30,7	22,7	13,8	24,0	32,0	—	78,0	27,0	—
IIIa	15,9	—	—	15,4	—	—	—	—	—	—
IIIб	—	—	—	15,4	15,9	—	—	—	15,4	—
IIIb	22,0	—	—	13,5	34,1	—	—	—	—	—
IIIg	34,1	22,0	—	13,5	22,0	—	—	—	—	—
IIIд	22,6	29,0	—	13,7	32,0	—	—	—	—	—
IV	30,0	—	—	—	30,0	—	—	—	—	—

Присутствие структур I<sub>d</sub> и II<sub>d</sub> изменило бы это соотношение в пользу сигналов в области 33–35 м.д. Присутствие структур типа III<sub>a</sub> возможно, так как имеется небольшой сигнал с хим. сдвигом 16,0 м.д. (спектр <sup>13</sup>C ПВМДЭС в CDCl<sub>3</sub>) и соотношение интенсивностей сигналов в области 13–14 м.д. и 40 м.д. несколько больше, чем 1:1, что соответствовало бы только присутствию структур I<sub>b</sub> и II<sub>b</sub>. Другие структуры типа III не могут быть представлены в сколько-нибудь значительном количестве, поскольку это вступило бы в противоречие с измеренными соотношениями интенсивностей сигналов в различных областях спектра. В той же мере сказанное относится к структуре типа IV. (Сигнал CH<sub>2</sub> с хим. сдвигом δ=29,0 м.д. не принимался во внимание при рассмотрении основных фрагментов полимера, так как он очень узкий и, вероятно, относится к концепциям высокоподвижным группам.)

Проведенный анализ спектра поливинилметилди(этокси) силана свидетельствует о том, что образуются главным образом структуры типа I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub> и III<sub>a</sub> и III<sub>b</sub>. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов позволило определить содержание отдельных фрагментов: I<sub>a</sub> и I<sub>b</sub> по 10–15%, III<sub>a</sub> и III<sub>b</sub> – 30–35 и 20–25% соответственно, причем предполагается, что на два фрагмента III<sub>a</sub> и III<sub>b</sub> или их комбинацию приходится один разветвляющийся центр OC–, на фрагменты III<sub>a</sub> и III<sub>b</sub> – 5 и 10% соответственно.

Следует отметить, что установленный с помощью спектров <sup>13</sup>C состав полимера хорошо согласуется с соотношением интегральных интенсивностей сигналов <sup>1</sup>H в областях 0,4–0,8 и 1,4–1,5 м.д., которым соответствуют сигналы протонов SiCH<sub>2</sub>, SiCH и C–CH<sub>2</sub>–C.

Таким образом, развитие цепи полимера обусловлено конкурирующими реакциями — присоединением к двойной связи винилоргансилана и передачей цепи за счет отрыва атома водорода от OCН<sub>2</sub>- или OCН-групп, причем передача цепи является более эффективным процессом. Это объясняется легкостью отрыва указанных выше атомов водорода и статистическим фактором (количество этокси-групп вдвое больше винильных). Следует также отметить существенно большую реакционную способность OCН по сравнению с OCН<sub>2</sub>-группой. Об этом свидетельствует большое содержание фрагментов III<sub>a</sub> и III<sub>b</sub>, чем I<sub>a</sub> и I<sub>b</sub>, при том, что вероятность столкновения радикала растущей цепи с группами OCН<sub>2</sub> значительно выше, чем с OCН.

Авторы благодарят И. И. Кандрова за участие в обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Делазари К. А., Емелькина Н. А., Крамаренко Т. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2325.
2. Андрианов К. А., Делазари Н. В., Емелькина Н. А., Печеркина З. В., Лейтес Л. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 749.
3. Morris G. A., Freeman R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 3, p. 760.
4. Pegg D. T., Bendall M. R., Doddrell P. M. J. Magn. Res., 1981, v 44, № 2, p. 238.
5. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1975.
6. Schraml J., Chvalovsky V., Magi M., Lippmaa E. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1979, v. 44, № 3, p. 854.
7. Фешин В. П., Хамаганова Л. Д., Воронков М. Г., Дубинская Э. Н., Комаров В. Г., Ясман Я. Б., Курамшин Р. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, № 6, с. 1401.
8. Grant D. M., Paul E. G. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 15, p. 2984.
9. Lindeman L. P., Adams J. Q. Anal. Chem., 1971, v. 43, № 8, p. 1245.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
30.V.1984

#### STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYVINYL METHYL DIETHOXYSILANE BY <sup>1</sup>H AND <sup>13</sup>C NMR METHOD

Lavrukhin B. D., Chernyavskaya N. A., Strelkova T. V., Zhdanov A. A.

#### Summary

The structure of polyvinylmethyl di(ethoxy)silane has been studied by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR-spectroscopy method. The elements of the polymer structure being formed as a result of polymerization via the double bond and reaction of chain transfer with ethoxy group were quantitatively determined.