

УДК 541.(64+67):543.42

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ  
В АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРАХ ПО ДАННЫМ  
ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ  $^{13}\text{C}$**

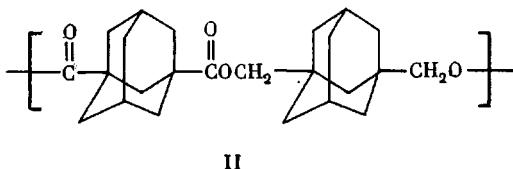
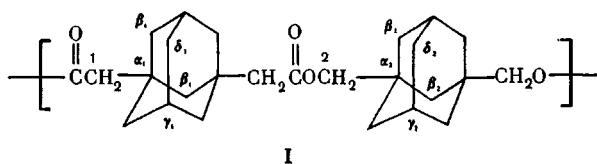
Морозов П. А., Ильясов А. В., Морозова Н. К.,  
Радченко С. С.

Определены параметры ядерной магнитной релаксации  $^{13}\text{C}$  полиэфиров адамантандикарбоновых кислот с 1,3-бис-(оксиметил)адамантаном на частотах 25,14 и 62,9 МГц в интервале 298–358 К. Результаты экспериментов проанализированы в рамках моделей, использующих эмпирические распределения времен корреляции. Определены энергии активации внутренних движений полимерных цепей. Введение метиленовых мостиков в состав адамантандикарбоновой кислоты приводит к повышению мобильности цепи полизэфира.

Одним из направлений в разработке новых мономерных структур и высокомолекулярных соединений на их основе является использование функциональных производных адамантана [1]. Адамантан, являясь жестким фрагментом в полимерных цепях, подобен в этом плане ароматическим структурам, но в отличие от последних полиэдранные ядра имеют одинарные связи, уподобляясь таким образом насыщенным углеводородам. Это приводит к ряду особенностей в свойствах полимеров на основе адамантана [2, 3], выгодно отличающих их как от ароматических, так и от алифатических полимеров.

В настоящей работе представлены результаты температурных релаксационных исследований на ядрах  $^{13}\text{C}$  внутримолекулярных движений полимеров, содержащих адамантановый фрагмент в главной цепи.

Объектами исследования служили поли[1,3-бис-(оксиметил)адамантан-1,3-диметиленадамантандикарбоксилат] (I) и поли[1,3-бис-(оксиметил)адамантан-1,3-адамантандикарбоксилат] (II) в разбавленных растворах<sup>1</sup>.



Методика проведения полимеризации, физические и химические свойства этих полимеров, достоинства и особенности, отличающие их от аналогов, не содержащих полиэдранных структур, приведены в работах [1–3].

Релаксационные параметры измеряли на спектрометрах «Tesla BS-567A» с рабочей частотой для ядер  $^{13}\text{C}$  25,14 МГц и «Bruker WM-250» с рабочей частотой для

<sup>1</sup> Атомы углерода, расположенные в нижней части адамантанового цикла должны быть  $\beta_1'$  и  $\beta_2'$ .

ядер  $^{13}\text{C}$  62,9 МГц. С целью выбора оптимальных экспериментальных условий предварительно провели оценку влияния растворителя, концентрации и растворенного кислорода на времена релаксации  $T_1$ . По результатам этих исследований в качестве растворителя выбрали тетрахлорэтилен, концентрация растворов 150 мг на 1 мл растворяющей смеси (75% растворителя и 25% бензола- $d_6$  по объему) для полимера I и максимальная концентрация для полимера II, растворимость которого весьма слаба. Бензол добавляли для обеспечения стабилизации резонансных условий. Влиянию растворенного кислорода лишь слегка подвержены времена релаксации непротонированных атомов углерода. В дальнейшем времена релаксации этих углеродов не измеряли, поскольку вследствие их большой длительности это требовало значительных дополнительных затрат приборного времени, но никак не оправдывалось из-за отсутствия надежной интерпретации полученных результатов. По указанным причинам обезгаживание образцов не проводили.

Времена релаксации  $T_1$  определяли по методу инверсия – восстановление [4], коэффициенты усиления  $\eta$  за счет ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) измеряли по методике [5]. Значения времен релаксации  $T_1$   $^{13}\text{C}$  и коэффициентов усиления  $\eta$  за счет ЯЭО при 298 К, которые необходимы для исследования подвижности и для структурно-аналитических работ, в изученных соединениях I и II представлены в табл. 1. Обработку спектральных параметров и получение численных значений  $T_1$  и  $\eta$  проводили с помощью математического обеспечения ЭВМ, входящих в состав обоих спектрометров. Погрешность полученных результатов составила 5% для времени  $T_1$  и 10% для  $\eta$ .

Анализ экспериментальных результатов проводили в предположении чисто дипольного механизма релаксации в рамках трех моделей: распределения Фуосса – Кирквуда [6, 7] (в дальнейшем модель А), распределения Коула – Коула [6, 8] (модель Б), модели тетраэдрической решетки [9–13] (модель В). С помощью ЭВМ по каждой модели на каждой рабочей частоте рассчитали теоретические зависимости времени релаксации и  $\eta$  от времени корреляции  $t_0$ . Шаг параметра ширины распределения выбрали равным 0,01 в пределах от 0,1 до 1,0, шаг изменения  $\lg t_0$  составлял 0,2 в пределах от –6 до –12. Собственно анализ заключался в нахождении пары теоретических кривых  $T_1$  и  $\eta$ , отвечающих одному и тому же параметру ширины, которые при одинаковом  $t_0$  давали бы значения  $T_1$  и  $\eta$ , равные экспериментальным. Программы вычисления были составлены на языке Фортран-IV. Вычисления проводили на ЭВМ «Наури-31» с использованием программы-транслятора «Фортран-ИФВЭ-МИЭМ».

Общий характер изменения  $T_1$  и  $\eta$  с температурой для всех протонированных углеродных атомов полимеров I и II на обеих резонансных частотах одинаков: с ростом температуры  $T_1$  и  $\eta$  увеличиваются. Это свидетельствует о том, что диапазон частот внутренних движений данных полимеров в изученном температурном интервале соответствует высокочастотной ветви графика зависимости времени  $T_1$  от времени корреляции [6]. Отличительной особенностью частоты 62,9 МГц является то, что на графиках температурных зависимостей  $T_1$  (рис. 1) при низких температурах видна явная близость минимума (кривая 2), а для углеродных атомов фрагмента  $Ad_1$  полимера II минимум  $T_1$  даже наблюдается (кривая 1).

Необходимость использования для интерпретации экспериментальных результатов моделей с распределением времен корреляции продиктована тем, что значения  $T_1$  в минимуме более чем в 2 раза превышают величину, получаемую на основе изотропной модели. Кроме того, экспериментальные значения коэффициента усиления за счет ЯЭО на обеих резонансных частотах далеки от теоретического максимума 1,988 даже у верхней гра-

Таблица 1  
Времена релаксации  $T_1$  (с)  $^{13}\text{C}$  и коэффициентов усиления  $\eta$  ЯЭО  
в соединениях I и II при 298 К

Соединение	Частота, МГц	Параметры	$\text{CH}_2$	$^1\text{CH}_2$	$\beta_1$	$\beta_1'$	$\gamma_1$	$\delta_1$	$^2\text{CH}_2$	$\beta_2$	$\beta_2'$	$\gamma_2$	$\delta_2$
I	25,14	$T_1$	—	0,082	0,067	0,08	0,11	0,056	0,11	0,073	0,10	0,11	0,058
	62,90	$T_1$	—	1,5	1,20	1,30	1,20	1,20	1,60	1,50	1,60	1,40	1,40
		$\eta$	—	0,11	0,13	0,14	0,23	0,12	0,15	0,11	0,13	0,19	0,10
		$T_1$	—	1,1	0,97	1,00	0,93	0,91	1,40	1,10	1,30	0,90	0,90
II	25,14	$T_1$	0,11	—	0,066	0,073	0,1	0,055	—	0,07	0,10	0,11	0,05
		$\eta$	1,5	—	1,10	1,10	1,0	1,00	—	1,50	1,60	1,40	1,30
	62,90	$T_1$	0,15	—	0,15	0,15	0,28	0,14	—	0,11	0,13	0,19	0,10
		$\eta$	1,3	—	0,90	0,90	0,8	0,80	—	1,10	1,30	1,00	1,00

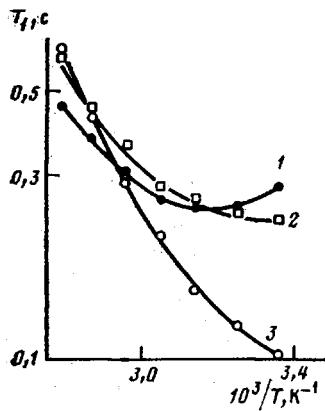


Рис. 1

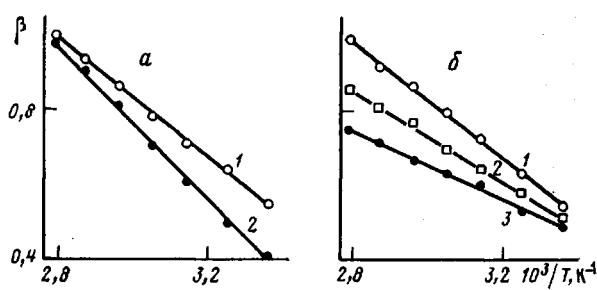


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости времени релаксации  $T_1$   $\gamma_1$ -углерода на частотах 62,9 (1) и 25,14 МГц (3), а также  $\gamma_2$ -углерода на частоте 62,9 МГц (2) в полимере II

Рис. 2. Температурные зависимости параметра ширины в распределении Фуосса – Киркуда; а – для  $\beta_1'$ -углерода в полимере I на частотах 25,14 МГц (1) и 62,9 МГц (2); б – для  $\beta_1'$ -углерода (1),  $\beta_1$ -углерода (2) и  $\gamma_1$ -углерода (3) в полимере I на частоте 62,9 МГц

ницы изученного температурного интервала (1,6–1,7 при 358 К), что также указывает на существование распределения времен корреляции внутренних движений в указанных полимерах. В работах, где для анализа экспериментальных данных привлекались различные распределения [6–8], отмечено, что с ростом ширины распределения кривая  $T_1$  становится более пологой и в минимуме повышается. С этих позиций сравнение графиков  $T_1$  для  $\gamma$ -углеродов в двух фрагментах полимера II (рис. 1) позволяет сделать по крайней мере качественный вывод о том, что поведение фрагмента  $A_d$  будет описываться более широким распределением времен корреляции.

Результаты количественного анализа экспериментальных данных в рамках выбранных моделей частично иллюстрируют рис. 1 и 2. Параметры ширины распределения в моделях А и Б изменяются практически линейно в зависимости от величины  $T^{-1}$ , что подтверждает предположения, сделанные в работах [7, 14]. Если сравнивать значения параметров ширины для любого углеродного атома в рамках одной модели (А либо Б), но на разных частотах, при высоких температурах значения параметров практически совпадают, при низких же температурах частоте 25,14 МГц соответствует более узкое распределение (рис. 2, а). Различие параметров составляет  $\sim 0,1$ . Это означает, что набор частот, генерируемых внутренними движениями полимерных молекул при низких температурах, менее эффективен в релаксации ядер  $^{13}\text{C}$  в магнитных полях, соответствующих резонансной частоте 62,9 МГц, чем при 25,14 МГц.

Интересные результаты дает сравнение скоростей изменения параметров ширины распределения в моделях А и Б для различных углеродных атомов в молекуле при одинаковой частоте. При низких температурах все углеродные атомы имеют довольно близкие значения параметров ширины (рис. 2, б). С повышением температуры параметры ширины всех углеродов увеличиваются (распределения сужаются), обнаруживая при этом весьма четкую градацию скоростей роста. Быстрее всего изменяются с температурой параметры ширины для углеродов групп  $\text{CH}_2$ , входящих в главную цепь, и  $\beta$ -углеродов, адамантановых групп. Параметры ширины  $\gamma$ - и  $\delta$ -углеродов, наиболее удаленных от главной цепи, изменяются с наименьшей скоростью.

В модели В параметр  $\tau_0/\tau_D$  (где  $\tau_0$  – время корреляции для конформационных скачков в решетке и  $\tau_D$  – время корреляции общей реориентации молекулы) устойчиво растет с увеличением температуры, оставаясь при этом  $<1$ , что представляется вполне реальным, поскольку время корреля-

ции для маломасштабных локальных движений ожидается меньшим, чем для реориентации большого масштаба. Некоторые трудности в нахождении наилучшего соответствия эксперимента и теории встречались для всех трех моделей, поэтому нет оснований к тому, чтобы предпочесть какую-либо одну из них остальным. Этот вывод подтверждается важным фактом: все три модели для каждого углеродного атома при каждой температуре дали величины  $\tau_0$ , редко отличающиеся более, чем в 1,5 раза, а обычно много меньше.

На основе представления об аррениусовом активационном процессе по полученным значениям  $\tau_0$  были вычислены энергии активации внутренних движений полимерной молекулы. Эти данные сведены в табл. 2.

Изученные полиэфиры отличаются друг от друга структурой фрагмента адамантандикарбоновой кислоты. В полимере I между адамантановым каркасом и карбоксильной группой имеется группа  $\text{CH}_2$ , в полимере II ее нет. Это вносит определенное отличие в поведение указанных фрагментов. Наличие группы  $\text{CH}_2$  в качестве гибкого мостика увеличивает двигательные возможности адамантанового фрагмента, и распределение, описывающее такое движение, будет уже. Если сравнивать поведение 1,3-бис-(карбоксиметил)адамантана и 1,3-бис-(оксиметил)адамантана в полимере I, то здесь оба адамантановых фрагмента описываются практически идентичными параметрами распределений и одноименные углеродные атомы имеют близкие значения энергии активации. Если же взять полимер II, в нем фрагмент адамантандикарбоновой кислоты характеризуется более широкими распределениями времен корреляции и более высокими значениями энергии активации движения углеродных атомов, нежели  $\text{Ad}_2$  мономерного звена. Все выводы довольно хорошо коррелируют с данными по сравнительной термостойкости изученных полиэфиров [15]. Согласно этим данным, введение метиленовых мостиков в состав адамантандикарбоновой кислоты приводит к снижению термостойкости полимера.

Следующим фактом, общим для всех  $\text{Ad}$ -фрагментов в изученных полиэфирах, является то, что движение углеродных атомов, близких к углеродам  $\text{C}_\alpha$ , описывается более узкими распределениями, чем движение уг-

Таблица 2

Энергии активации для углеродов групп  $\text{CH}_2$  и адамантана в соединениях I и II

Модель *	$^1\text{CH}_2$	Энергии активации, кДж/моль								
		$\beta_1$	$\beta'_1$	$\gamma_1$	$\delta_1$	$^2\text{CH}_2$	$\beta_2$	$\beta'_2$	$\gamma_2$	
Соединение I, частота 25,14 МГц										
A	19	22	18	28	29	17	24	19	28	27
B	20	21	17	29	29	17	23	19	28	26
B	20	22	17	29	28	18	24	20	29	27
Соединение I, частота 62,9 МГц										
A	20	22	18	27	28	17	23	20	27	28
B	20	23	19	28	28	16	22	20	27	26
B	20	22	18	29	28	16	23	19	27	28
Соединение II, частота 25,14 МГц										
A	—	24	21	34	34	16	24	19	27	29
B	—	24	20	33	33	16	23	19	31	30
B	—	24	20	32	32	17	22	20	29	29
Соединение II, частота 62,9 МГц										
A	—	24	21	33	32	17	24	20	27	28
B	—	23	19	32	30	17	23	19	27	26
B	—	24	22	33	33	17	23	19	27	28

\* А — распределения Фуосса — Киркуда [6, 7]; Б — распределения Коула — Коула [6, 8]; В — модель тетраэдрической решетки [9—13].

леродных атомов, удаленных от места присоединения адамантана к главной цепи. Кроме того, энергии активации удаленных атомов углерода значительно выше, чем для углеродов, близких к главной цепи. Адамантан — жесткая структура, поэтому не может быть речи о том, что появляются какие-то дополнительные движения вследствие искажений структуры каркаса, тем более, что эти искажения в таком случае должны быть значительными. Наиболее разумным представляется модель, согласно которой движение Ad фрагмента происходит как колебание вокруг оси, проходящей вне каркаса параллельно прямой, соединяющей углероды C<sub>a</sub>. В этом случае линейная амплитуда колебаний атомов углерода и связей <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>H возрастает по мере удаления от оси колебаний. Следовательно, энергия такого движения будет зависеть от его удаленности от оси колебаний, что и наблюдается в случае движения Ad фрагментов в полизифирах. Вследствие жесткости Ad каркаса низкочастотные движения главной цепи в наибольшей степени, с наибольшей амплитудой будут проявляться именно в движении удаленных от оси колебаний углеродных атомов. Результатом такого влияния должно быть широкое распределение для удаленных от главной цепи  $\gamma$ - и  $\delta$ -углеродов по сравнению с распределениями, описывающими  $\beta$ - и  $\beta'$ -углероды.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хардин А. П., Радченко С. С. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 480.
- Новиков С. С., Хардин А. П., Гуреев Н. Г., Радченко С. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 619.
- Новиков С. С., Хардин А. П., Новаков И. А., Радченко С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 462.
- Freeman R., Hill H. D. W. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 10. P. 4103.
- Freeman R., Hill H. D. W., Kapfein R. // J. Magn. Reson. 1972. V. 7. № 3. P. 327.
- Heatley F. // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1979. V. 13. № 1. P. 47.
- Ghesquiere D., Ban B., Chachaty C. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 4. P. 743.
- Heatley F., Begum A. // Polymer. 1976. V. 17. № 5. P. 399.
- Valeur B., Jarry J.-P., Geny F., Monnerie Z. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 667.
- Valeur B., Monnerie Z., Jarry J.-P. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 675.
- Valeur B., Jarry J.-P., Geny F., Monnerie Z. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 11. P. 2251.
- Hunt B. J., Powles J. G. // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. № 2. P. 513.
- Jones A. A., Stockmayer W. H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 847.
- Ghesquiere D., Chachaty C. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 246.
- Хардин А. П., Радченко С. С. Высокомолекулярные соединения на основе полизрановых углеводородов. Волгоград, 1981. С. 60.

Институт органической и физической  
химии им. А. Е. Арбузова Казанского  
филиала АН СССР

Волгоградский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
18.VII 1986

#### INTRAMOLECULAR MOTIONS IN ADAMANTANE-CONTAINING POLYESTERS FROM <sup>13</sup>C NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION DATA

Morozov P. A., Il'yasov A. V., Morozova N. K., Radchenko S. S.

#### Summary

Parameters of <sup>13</sup>C nuclear magnetic relaxation of polyesters of adamantane-dicarboxylic acids with 1,3-bis-(oxymethyl)adamantane have been determined for 25.14 and 62.9 MHz frequencies in the 298–358 K range. Results are analysed in the framework of models using the empiric distributions of correlation times. The activation energies of internal motions of polymer chains have been found. Introducing of methylene bridges into adamantane-dicarboxylic acid results in enhancing of mobility of the polyester chain.