

УДК 541.64 : 539.2

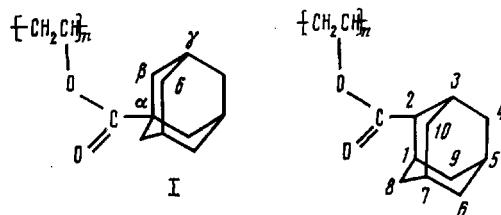
© 1990 г. П. А. Морозов, С. С. Радченко, Л. Н. Рыгалов,
Н. К. Морозова, А. В. Ильясов

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ^{13}C В ПОЛИВИНИЛОВЫХ ЭФИРАХ АДАМАНТАНА

Измерены времена спин-решеточной релаксации ^{13}C и коэффициенты усиления за счет ядерного эффекта Оверхаузера в растворах поливинил(1-адамантанил)карбоксилата и поливинил(2-адамантанил)карбоксилата на частотах 25,14 и 62,9 МГц в интервале 298–358 К. Результаты эксперимента проанализированы в рамках моделей, использующих эмпирические распределения времен корреляции внутримолекулярных движений. Определены энергии активации внутренних движений полимерных цепей. Установлено, что вид замещения в полиздрическом радикале практически не влияет на характер движения главной цепи, но является решающим фактором, определяющим вращательную свободу боковой адамантановой группы.

Среди физических методов, применяемых для изучения высокомолекулярных соединений важное место занимает ЯМР ^{13}C релаксация. Спектры с фурье-преобразованием после частичной релаксации позволяют измерить времена спин-решеточной релаксации T_1 , ^{13}C всех разрешенных линий в спектре. Кроме того, времена спин-решеточной релаксации ^{13}C протонированных углеродов в больших молекулах относительно легко интерпретируются, потому что механизм релаксации подавляющим образом определяется дипольным взаимодействием с присоединенными протонами [1].

В настоящей работе представлены результаты температурных релаксационных исследований на ядрах ^{13}C внутримолекулярных движений полимеров, содержащих адамантановый фрагмент в боковой цепи. В качестве объектов исследования были взяты поливинил(1-адамантанил)карбоксилат с $M_w = 5,5 \cdot 10^4$ и поливинил(2-адамантанил)карбоксилат с $M_w = 5,9 \cdot 10^4$ в растворах.



Методика проведения полимеризации, физические и химические свойства этих полимеров, достоинства и особенности, отличающие их от аналогов, не содержащих полиздрановых структур, приведены в работе [2].

Релаксационные параметры измеряли на спектрометрах «Tesla BS-567A» и «Bruker WM-250» с рабочими частотами для ядер ^{13}C соответственно 25,14 и 62,9 МГц. С целью выбора оптимальных экспериментальных условий предварительно оценивали влияние растворителя, концентрации и растворенного кислорода на времена релаксации T_1 . По результатам этих исследований установили, что увеличение концентрации вплоть до 170 мг/мл практически не влияет на времена релаксации T_1 протонированных углеродных атомов. Для дальнейших исследований в качестве растворителя выбрали тетрахлорэтилен, как наиболее подходящий для температурных измерений; рабочая концентрация 150 мг на 1 мл растворяющей смеси (75% растворителя и 25% бензола- d_6 по объему). Бензол добавляли для обеспечения стабилизации резонансных условий. Кроме того, установили, что влиянию растворенного кислорода лишь слегка подвержены времена релаксации непротонированных атомов углерода. Времена релаксации указанных углеродных атомов в дальнейшем не измеряли, так как вследствие их большой длительности это потребовало бы дополнительных затрат приборного времени, что никак не оправдывалось

Таблица 1

Времена $T_1^{13\text{C}}$ (с) и коэффициенты η в соединении I
на частотах 25,14 и 62,9 МГц

Параметр	CH_2	β	γ	δ	$T, \text{ K}$	Параметр	CH_2	β	γ	δ	$T, \text{ K}$
25,14 МГц						62,9 МГц					
T_1	0,06	0,30	0,40	0,12	298	T_1	0,21	0,65	0,86	0,25	298
η	0,8	0,9	1,0	1,0		η	0,7	0,8	0,9	0,8	
T_1	0,04	0,35	0,47	0,14	308	T_1	0,19	0,65	0,87	0,25	308
η	0,9	1,0	1,1	1,1		η	0,75	0,9	0,9	0,9	
T_1	0,05	0,48	0,63	0,19	318	T_1	0,16	0,67	0,90	0,26	318
η	1,0	1,1	1,2	1,2		η	0,8	0,9	1,0	0,9	
T_1	0,05	0,62	0,83	0,25	328	T_1	0,16	0,72	0,97	0,28	328
η	1,1	1,2	1,3	1,3		η	0,8	1,0	1,0	1,0	
T_1	0,06	0,80	1,10	0,32	338	T_1	0,17	0,77	1,00	0,30	338
η	1,3	1,3	1,4	1,4		η	0,9	1,1	1,0	1,0	
T_1	0,08	1,25	1,7	0,50	348	T_1	0,18	0,85	1,10	0,34	348
η	1,4	1,4	1,5	1,4		η	0,9	1,2	1,1	1,0	
T_1	0,10	1,65	2,20	0,66	358	T_1	0,19	0,95	1,30	0,39	358
η	1,5	1,5	1,6	1,5		η	1,0	1,2	1,2	1,1	

Таблица 2

Времена $T_1^{13\text{C}}$ (с) и коэффициенты η в соединении II
на частотах 25,14 и 62,9 МГц

Параметр	CH_2	CH	$C_{1,3}$	C_2	$C_{4,9}$	C_6	$C_{8,10}$	$T, \text{ K}$
25,14 МГц						62,9 МГц		
T_1	0,05	0,10	0,12	0,26	0,35	0,18	0,15	298
η	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
T_1	0,048	0,098	0,11	0,24	0,32	0,16	0,13	308
η	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
T_1	0,048	0,097	0,13	0,28	0,37	0,20	0,16	318
η	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	
T_1	0,051	0,10	0,15	0,33	0,44	0,22	0,18	328
η	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
T_1	0,06	0,12	0,19	0,42	0,55	0,29	0,23	338
η	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	
T_1	0,08	0,16	0,25	0,55	0,73	0,37	0,31	348
η	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	
T_1	0,10	0,20	0,34	0,74	0,78	0,51	0,42	358
η	1,3	1,4	1,5	1,4	1,5	1,5	1,4	
62,9 МГц								
T_1	0,19	0,38	0,39	0,86	1,20	0,58	0,48	298
η	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	
T_1	0,18	0,35	0,36	0,78	1,10	0,54	0,44	308
η	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
T_1	0,17	0,34	0,35	0,77	1,00	0,53	0,43	318
η	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	
T_1	0,17	0,34	0,35	0,77	1,00	0,53	0,42	328
η	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
T_1	0,17	0,34	0,36	0,79	1,10	0,54	0,44	338
η	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	
T_1	0,17	0,35	0,37	0,81	1,10	0,56	0,45	348
η	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
T_1	0,18	0,36	0,39	0,86	1,20	0,59	0,49	358
η	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	

отсутствием надежных методов интерпретации экспериментальных результатов для непротонированных углеродных атомов. По этой же причине не проводилось и обезгаживание образцов.

Времена релаксации T_1 определяли по методу инверсия — восстановление [3], коэффициенты усиления η за счет ядерного эффекта Оверхаузера измеряли по методике [4]. Обработку спектральных параметров и получение численных значений T_1 и η проводили с помощью математического обеспечения ЭВМ, входящих в состав обоих спектрометров. Погрешность полученных результатов составила 5% для времени T_1 и 10% для коэффициентов η .

Анализ экспериментальных результатов проводили в предположении чисто дипольного механизма релаксации ядер ^{13}C в рамках трех моделей: распределение Фуосса – Кирквуда [5, 6] (в дальнейшем модель А), распределение Коул – Коула [5, 7] (модель Б) и модель тетраэдрической решетки [8–12] (модель В).

В табл. 1 и 2 приведены экспериментальные значения T_1 и η протонированных атомов углерода в полимерах I и II. В табл. 1 отсутствуют данные для углеродов группы СН в полимере I. Сигнал этого углерода в значительной степени уширен и почти скрыт сигналами углеродов адамантановой группы, поэтому измерить релаксационные параметры указанного углеродного атома не удалось.

Выбранный температурный интервал для углеродов главной цепи полимеров I и II соответствует области $\omega^2 t^2 \sim 1$, так как на обеих резонансных частотах при повышении температуры времена T_1 проходят через минимум. На частоте 25,14 МГц минимум T_1 наблюдается при 310 К, на частоте 62,9 МГц – при 325 К. Для сравнения в сходных экспериментальных условиях на частоте 25,14 МГц времена T_1 углеродов главной цепи ПММА проходят через минимум при 300 К, у ПС – при 288 К [7]. Эти данные указывают на то, что массивная боковая адамантильная группа резко ограничивает сегментальные движения главной цепи полимеров I и II, увеличивая ее жесткость по сравнению с ПС и даже с ПММА.

Обычно, если для интерпретации экспериментальных данных взята изотропная модель, значение T_1 в минимуме используется для непосредственного вычисления времени корреляции. Но в данном случае применение изотропной модели для интерпретации экспериментальных результатов было бы неоправданным, поскольку наблюдаемые времена T_1 в минимуме несколько превосходят значения, получаемые на основе изотропной модели (0,038 с на частоте 25,14 МГц и 0,1 с на частоте 62,9 МГц для группы СН₂). Это явно указывает на необходимость использования распределения времен корреляции для интерпретации полученных результатов.

Времена релаксации углеродных атомов адамантановой группы у обоих полимеров выше, чем для углеродов главной цепи, что связано с наличием дополнительной вращательной свободы боковой адамантановой группы. Если проследить за изменением времен T_1 углеродов боковой группы полимера I с температурой, то видно, что у нижней границы изученного температурного интервала на частоте 62,9 МГц ощущается близость минимума T_1 . Ход изменения T_1 с температурой на частоте 25,14 МГц для этих же углеродов не обнаруживает близкого минимума. Такой характер изменения с температурой времен спин-решеточной релаксации адамантильной группы по сравнению с T_1 углеродов главной цепи контрастирует с тем, что известно для ПС [7]. Для него характерно, что значения T_1 ароматических углеродов и углеродов главной цепи лежат на примерно параллельных температурных графиках и ароматические T_1 несколько длиннее. На этом основании сделан вывод, что ароматический цикл в ПС резко заторможен, хотя и сохраняет малую степень осцилляторной свободы. Результаты нашего эксперимента показывают, что в полимере I боковая адамантильная группа, несмотря на большой объем, сохраняет в своем движении большую независимость от главной цепи по сравнению с ароматическим циклом в ПС. В отличие от полимера I времена релаксации углеродов адамантильной группы в полимере II проходят через минимум в пределах рассмотренного температурного интервала, т. е. присоединение адамантана к главной цепи в положении 2 ограничивает его вращательную свободу и увеличивает время корреляции вращательного движения по сравнению с узловым присоединением.

Результаты анализа экспериментальных данных с использованием упомянутых выше моделей приведены в табл. 3–5. Для углеродных атомов главной цепи параметры ширины распределения времен корреляции в моделях А и Б изменяются практически линейно в зависимости от величины T^{-1} . Диапазон, а следовательно, и скорость изменения параметров ширины распределения с температурой в моделях А и Б на частоте 25,14 МГц в ~ 3 раза больше, чем на частоте 62,9 МГц. Это означает, что

Таблица 3

Времена корреляции, параметры ширины для группы CH_2 главной цепи в соединении I на частотах 25,14 и 62,9 МГц в зависимости от температуры и энергии активации процесса релаксации

Модель	Параметр	Температура, К							E_a , кДж/моль
		298	308	318	328	338	348	358	
25,14 МГц									
A	$-\lg \tau_0$	8,80	8,99	9,17	9,36	9,55	9,73	9,87	38
	ε	0,31	0,38	0,43	0,49	0,53	0,60	0,64	
B	$-\lg \tau_0$	8,79	8,98	9,16	9,35	9,55	9,74	9,86	38
	β	0,40	0,46	0,50	0,55	0,59	0,64	0,68	
B	$-\lg \tau_0$	8,85	9,05	9,23	9,40	9,60	9,78	9,92	37
	τ_0/τ_D	0,005	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	
62,9 МГц									
A	$-\lg \tau_0$	8,90	9,11	9,34	9,56	9,73	9,88	10,06	37
	ε	0,20	0,23	0,25	0,27	0,30	0,31	0,33	
B	$-\lg \tau_0$	8,92	9,11	9,33	9,54	9,73	9,89	10,05	37
	β	0,28	0,29	0,31	0,33	0,34	0,36	0,37	
B	$-\lg \tau_0$	8,98	9,18	9,41	9,62	9,80	9,95	10,12	38
	τ_0/τ_D	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	

Таблица 4

Времена корреляции, параметры ширины для углеродных атомов главной цепи соединения II на частотах 25,14 и 62,9 МГц в зависимости от температуры и энергии активации процесса релаксации

Модель	Параметр	Температура, К							E_a , кДж/моль
		298	308	318	328	338	348	358	
Группа CH, частота 25,14 МГц									
A	$-\lg \tau_0$	8,79	8,98	9,17	9,34	9,55	9,74	9,87	38
	ε	0,30	0,38	0,43	0,48	0,53	0,59	0,65	
B	$-\lg \tau_0$	8,81	9,00	9,17	9,36	9,53	9,72	9,88	37
	β	0,41	0,46	0,51	0,55	0,60	0,65	0,70	
B	$-\lg \tau_0$	8,85	9,05	9,23	9,42	9,61	9,78	9,94	37
	τ_0/τ_D	0,005	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	
Группа CH_2 , частота 25,14 МГц									
A	$-\lg \tau_0$	8,80	8,90	9,18	9,34	9,53	9,74	9,88	38
	ε	0,31	0,37	0,43	0,48	0,53	0,60	0,64	
B	$-\lg \tau_0$	8,80	8,99	9,16	9,35	9,54	9,73	9,89	38
	β	0,40	0,45	0,50	0,54	0,58	0,63	0,68	
B	$-\lg \tau_0$	8,87	9,06	9,23	9,41	9,61	9,79	9,94	37
	τ_0/τ_D	0,005	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	
Группа CH, частота 62,9 МГц									
A	$-\lg \tau_0$	8,91	9,10	9,32	9,55	9,72	9,88	10,05	37
	ε	0,21	0,23	0,25	0,26	0,29	0,32	0,34	
B	$-\lg \tau_0$	8,90	9,11	9,33	9,56	9,74	9,87	10,06	38
	β	0,28	0,29	0,31	0,33	0,34	0,36	0,37	
B	$-\lg \tau_0$	8,98	9,20	9,41	9,64	9,80	9,95	10,12	38
	τ_0/τ_D	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	
Группа CH_2 , частота 62,9 МГц									
A	$-\lg \tau_0$	8,92	9,11	9,32	9,54	9,73	9,89	10,05	38
	ε	0,20	0,23	0,24	0,26	0,29	0,32	0,34	
B	$-\lg \tau_0$	8,90	9,12	9,34	9,54	9,72	9,90	10,04	37
	β	0,27	0,29	0,30	0,32	0,34	0,36	0,37	
B	$-\lg \tau_0$	8,97	9,18	9,41	9,62	9,82	9,96	10,14	38
	τ_0/τ_D	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	

в данном случае температурные изменения скоростей внутримолекулярных движений более ощутимы в шкале времени, соответствующей рабочей частоте ЯМР ^{13}C 25,14 МГц. В модели В отношение τ_0/τ_D (τ_0 и τ_D — времена корреляции соответственно для сегментальных движений и общей реориентации молекулы) медленно растет с повышением температуры, оставаясь гораздо меньше единицы, что вполне реально, поскольку времена корреляции для маломасштабных движений ожидаются более короткими, чем для движений с участием нескольких полимерных звеньев. Температурные зависимости параметров шприны распределения для всех трех моделей совместимы: распределение сужается при повышении температуры. Это вполне объяснимо, так как большая термическая активность ведет к большей независимости последовательных единиц полимерной цепи и меньшему различию между постоянными временем для различных типов движения.

Однозначно определить природу распределения времен корреляции трудно. Из полученных данных ясно, что распределение возникает скорее вследствие внутримолекулярных, а не межмолекулярных эффектов. Факт, что релаксационные параметры практически не зависят от концентрации в широком ее диапазоне (хотя вязкость изменяется на порядок), указывает на внутримолекулярную природу. Скорости релаксационных процессов сильно зависят от химической структуры цепи. Конформации полимеров I и II вследствие большого объема боковых групп испытывают стерические затруднения. Дополнительные взаимодействия могут не приводить к высоким барьерам вращения, поскольку в одинаковой степени влияют на энергию как стабильных конформаций, так и переходных состояний. Однако сильные взаимодействия будут вызывать большую степень корреляции между движениями последовательных сегментов и, следовательно, более широкое распределение времен корреляции.

Времена корреляции, полученные для движения главной цепи полимеров I и II, согласно всем трем моделям, находятся в хорошем согласии, что свидетельствует об удачном описании с их помощью движения главной цепи. Энергия активации, полученная из анализа времен корреляции

Таблица 5

Времена корреляции для адамантанового фрагмента в соединениях I и II на частотах 25,14 и 62,9 МГц в зависимости от температуры и энергии активации процесса релаксации

Атом углерода	Параметр	Температура, К							E_a , кДж/моль
		298	308	318	328	338	348	358	
Соединение I, частота 25,14 МГц									
β	$-\lg \tau_g$	10,52	10,69	10,77	10,99	11,00	11,13	11,20	23
γ	$-\lg \tau_g$	10,54	10,65	10,79	10,89	11,04	11,10	11,23	23
δ	$-\lg \tau_g$	10,53	10,64	10,82	10,91	10,98	11,12	11,21	21
Соединение I, частота 62,9 МГц									
β	$-\lg \tau_g$	10,54	10,65	10,79	10,89	11,03	11,10	11,23	23
γ	$-\lg \tau_g$	10,53	10,64	10,82	10,91	10,98	11,12	11,24	24
δ	$-\lg \tau_g$	10,52	10,69	10,77	10,90	10,99	11,12	11,24	23
Соединение II, частота 25,14 МГц									
$C_{1,3}$	$-\lg \tau_g$	8,90	9,07	9,25	9,39	9,53	9,72	9,79	31
C_2	$-\lg \tau_g$	8,91	9,08	9,28	9,38	9,55	9,68	9,81	30
$C_{4,9}$	$-\lg \tau_g$	8,94	9,09	9,27	9,42	9,54	9,70	9,82	30
C_6	$-\lg \tau_g$	8,93	9,08	9,26	9,41	9,55	9,66	9,80	29
$C_{8,10}$	$-\lg \tau_g$	8,92	9,10	9,26	9,41	9,57	9,69	9,82	30
Соединение II, частота 62,9 МГц									
$C_{1,3}$	$-\lg \tau_g$	8,92	9,08	9,25	9,40	9,58	9,67	9,83	30
C_2	$-\lg \tau_g$	8,91	9,11	9,29	9,39	9,54	9,71	9,78	29
$C_{4,9}$	$-\lg \tau_g$	8,94	9,11	9,25	9,41	9,56	9,67	9,80	30
C_6	$-\lg \tau_g$	8,90	9,10	9,28	9,43	9,56	9,68	9,81	30
$C_{8,10}$	$-\lg \tau_g$	8,93	9,09	9,24	9,40	9,55	9,70	9,79	29

в представлении об аррениусовом активационном процессе для главной цепи полимеров I и II, согласно трем моделям для обеих резонансных частот, составила 37–38 кДж/моль. Этот факт указывает на то, что вид замещения в полизэтическом радикале практически не влияет на характер движения главной цепи полимеров I и II.

Анализ движения боковой адамантановой группы в полимере I проводился в предположении, что время корреляции вращательного движения τ_g пропорционально времени корреляции движения главной цепи τ_0 . Само вращение рассматривалось как последовательность скачков между временем эквивалентными состояниями (адамантан, замещенный в положении 1, имеет ось симметрии третьего порядка). Энергия активации этого процесса составила 23–24 кДж/моль. Определенные трудности встретились при интерпретации данных для углеродных атомов боковой адамантановой группы в полимере II. Замещение у адамантана в положении 2 приводит к резкому снижению симметрии боковой группы, чем и были обусловлены трудности в выборе возможной оси внутреннего вращения. Хорошие результаты были получены, когда в качестве оси вращения выбиралось направление связи C(O)–O. Этот выбор делался из соображений практически минимального момента инерции адамантанового каркаса в условиях замещения такого типа. Энергия активации, полученная для движения боковой группы в полимере II, составила 29–31 кДж/моль.

Сопоставление данных для внутреннего вращения боковой адамантановой группы в полимерах I и II показывает, что характер ее присоединения к главной цепи решающим образом влияет на степень вращательной свободы этой группы. Замещение в положении 2 с понижением симметрией ведет к увеличению момента инерции боковой группы относительно возможных осей внутреннего вращения, что вызывает увеличение времен корреляции и энергии активации внутренних вращений по сравнению с узловым замещением в адамантане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaefer J., Natusch D. F. S. // *Macromolecules*. 1972. V. 5. № 4. P. 416.
2. Хардин А. П., Радченко С. С. // Высокомолекулярные соединения на основе полизэтиловых углеводородов. Волгоград, 1981. С. 7.
3. Freeman R., Hill H. D. V. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. № 10. P. 4103.
4. Freeman R., Hill H. D. V., Kaptein R. // *J. Magn. Reson.* 1972. V. 7. № 3. P. 327.
5. Heatley F. // *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* // 1979. V. 13. № 1. P. 47.
6. Ghesquiere D., Ban B., Chachaty C. // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 4. P. 743.
7. Heatley F., Begum A. // *Polymer*. 1976. V. 17. № 5. P. 399.
8. Valeur B., Jarry J.-P., Geny F., Monnerie L. // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1975. V. 13. № 4. P. 667.
9. Valeur B., Monnerie L., Jarry J.-P. // *J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed.* 1975. V. 13. № 4. P. 675.
10. Valeur B., Jarry J.-P., Geny F., Monnerie L. // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1975. V. 13. № 11. P. 2251.
11. Hunt B. J., Powles J. G. // *Proc. Phys. Soc.* 1966. V. 88. № 2. P. 513.
12. Jones A. A., Stockmayer W. H. // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1977. V. 15. № 5. P. 847.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КФ АН СССР
Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию
2.09.88

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

¹³C NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION IN ADAMANTANE POLYVINYL ESTERS

Summary

Times of spin-lattice ¹³C relaxation and amplification coefficients due to the nuclear Overhauser effect have been measured in solutions of poly[vinyl(1-adamantyl)-carboxylate] and poly[vinyl(2-adamantyl)carboxylate] on 25.14 and 62.9 MHz frequencies in the 298–358 K range. The results of an experiment are analysed in the framework of models using the empiric distributions of correlation times of intramolecular motions. The activation energies of internal motions of polymer chains are determined. The type of substitution in the polyhedron radical practically does not affect the character of the main chain motion, but affects essentially the rotational freedom of the side adamantane group.