

Таблица 3

Рассчитанные изменения хим. сдвигов ^{13}C для различных типов присоединения мономерных звеньев по сравнению с присоединением «голова к хвосту» *

Тип присоединения	$\delta^{13}\text{C}$, м. д.	
	C(1)	C(2)
XГ - ГХ - ГХ	11	-6
ГХ - ГХ - ХГ	6	-11
ХГ - ГХ - ХГ	17	-17

* Для расчета использованы инкременты ^{13}C заместителей CN и COOR из работы [7].

в значительной степени атактические и, по-видимому, также имеют некоторое преобладание изотактических последовательностей.

Сравнивая степень стереорегулярности исследованных нами полимеров, полученных радикальной (I; $P_{meso}=0,65$) и анионной полимеризацией (II, V; $P_{meso}=0,55$ и 0,61 соответственно), а также полученных при инициировании полимеризации оптически активными аминами ($P_{meso}=0,54$ и 0,67 для двух различных аминов) [3], можно сделать вывод о том, что способ инициирования полимеризации не оказывает существенного влияния на микроструктуру этих полимеров. По-видимому, она может определяться некоторой энергетической предпочтительностью изотактического присоединения, на которую определенное влияние могут оказывать такие факторы, как природа заместителей, растворитель и температура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coove R. H. // SPE J. 1959. № 5. Р. 413.
2. Canale J. // J. Appl. Polymer Sci. 1960. V. 4. № 11. Р. 231.
3. Fawcett A. H., Grutrie J., Otterburn M. S., Szeto D. J. S. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1988. V. 26. № 11. Р. 459.
4. Коршак В. В., Полякова А. М., Магер К. А., Семянцев В. Н. А. с 696013 СССР // Б. И. 1979. № 41. С. 96.
5. Кандор И. И., Брагина И. О., Гололобов Ю. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 7. С. 2807.
6. Lindeman L. P., Adams J. Q. // Analyt. Chem. 1971. V. 43. № 10. Р. 1245.
7. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Колъцов А. И. // ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., 1983. С. 146.
8. Cho J., Lee J.-Y. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. Р. 150.

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

Поступила в редакцию
01.06.89

УДК 541.64:543.422.23

© 1990 г. Н. Махиянов, Р. Х. Садыков, В. В. Ключков

СПЕКТРЫ ПМР И ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ ВОКРУГ СВЯЗИ CH_2-CH_2 В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ 1,4-ПОЛИИЗОПРЕНАХ

Проведен анализ спектров ПМР метиленовых групп *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полиизопренов, полученных при рабочих частотах 80, 200 и 500 МГц. Получаемая при этом информация о внутреннем вращении вокруг связи CH_2-CH_2 хорошо согласуется с результатами других методов.

Поворотную изомерию при вращении вокруг связи CH_2-CH_2 в полизопренах ранее изучали теоретически [1-3] и методом ИК-спектроскопии [4, 5]. Что же касается спектроскопии ПМР, то информативность протонных спектров полизопренов, рассматриваемых в первом приближении как совокупность линий — синглетов, исчерпывалась возмож-

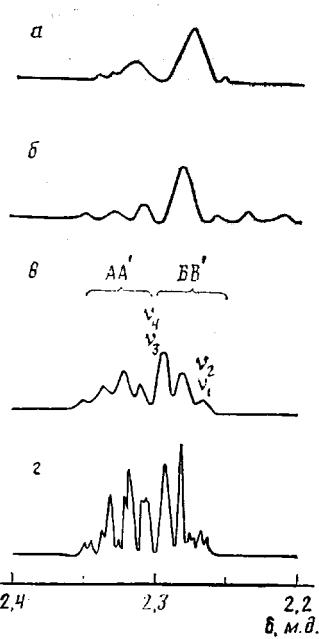


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ПМР метиленовых протонов *цис*-1,4-полиизопрена, полученные при рабочей частоте 80 (а), 200 (б), 500 МГц (в) (обозначения частот переходов приняты согласно работе [12]), а также теоретический спектр, моделированный при рабочей частоте 500 МГц (г)

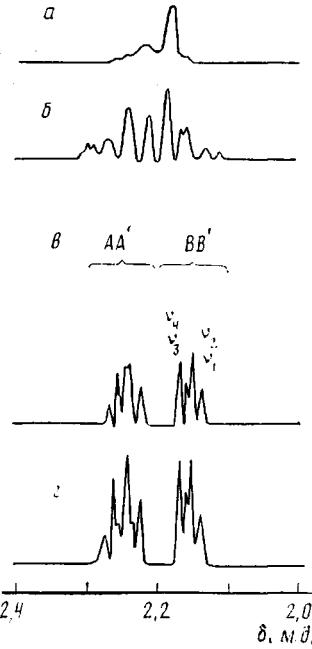


Рис. 2

Рис. 2. Спектры ПМР метиленовых протонов *транс*-1,4-полиизопрена, полученные при рабочей частоте 80 (а), 200 (б), 500 МГц (в), а также теоретический спектр, моделированный при частоте 500 МГц (г)

ностью различать структурные единицы (3,4, 1,2-, *транс*- и *цис*-1,4-звенья) и фиксировать нарушения стереотактичности [6]. Исключение составляют лишь работы [7, 8], в которых со ссылкой на неопубликованные данные отмечали небольшое расщепление сигнала протонов метиленовых групп в спектрах ПМР *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полиизопренов (Бови причиной расщепления считал спин-спиновое взаимодействие метиленовых протонов с винильным, а Эбдон — разницу в экранировании пар метиленовых протонов), а также работа [9], в которой сообщалось о мультиплетности спектров ПМР некоторых стереорегулярных полидиенов.

В настоящей работе предпринята попытка интерпретации мультиплетности спектров метиленовых протонов *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полиизопренов.

Исследовали растворы концентрации ~2–3% синтетического СКИ-3, содержащего ~98% *цис*-1,4-звеньев, НК и синтетической гуттаперчи, содержащей не менее 95% *транс*-1,4-звеньев, в дейтеробензole и дейтерохлороформе при 305 К. Изомерный состав определяли с помощью протонной и углеродной спектроскопии ЯМР по общепринятым методикам [6]. Спектры ПМР получены на спектрометрах «Bruker WP-80», «Bruker WP-200 SY» и «Bruker AM-500». Значения хим. сдвигов устанавливали относительно сигнала остаточных протонов дейтерорастворителя. Частотно-цифровое разрешение спектров составляло 0,05–0,1 Гц. Перед фурье-преобразованием спад свободной индукции подвергали лоренц-гауссовой фильтрации [10] по методике [11]. Теоретические спектры моделировали на компьютерной системе «ASPECT 2000» (программа «PANIC»).

На рис. 1 и 2 представлены мультиплетные спектры метиленовых протонов 1,4-полиизопренов, претерпевающие сильную эволюцию при изменении рабочей частоты от 80 ($v_0\delta/I < 1$) до 500 МГц ($v_0\delta/I \sim 6$), что указывает на различную степень экранирования метиленовых протонов. Моделирование теоретических спектров однозначно подтвердило факт

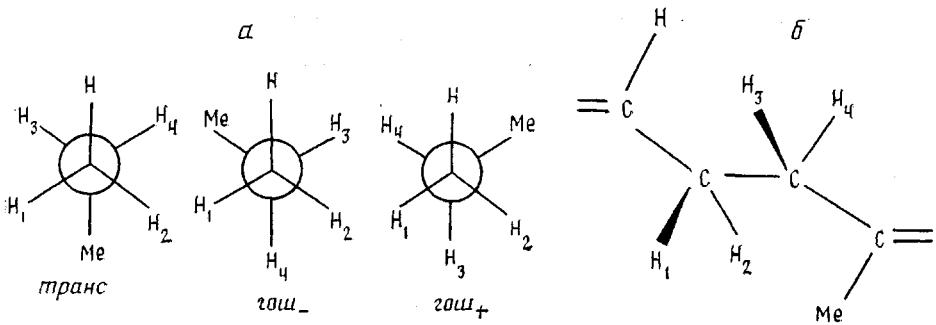


Рис. 3. Конформационные состояния при внутреннем вращении вокруг связи CH_2-CH_2 в 1,4-полиизопренах (а). Величины диэдрических углов вращения в различных конформерах приняты по работе [1]. Геминальный угол в метиленовых парах принят равным 109° . Показан также участок цепи стереорегулярного 1,4-полиизопрена, содержащий связь CH_2-CH_2 (б)

более сильного экранирования пары метиленовых протонов, ближней к метильной группе, по сравнению с двумя метиленовыми протонами, расположеннымными ближе к винильному протону (рис. 3, б).

Рассматриваемые спектры являются спектрами не первого порядка, т. е. спектральные параметры непосредственно прямым измерением извлечь не удастся. Известно [1–3], что при внутреннем вращении вокруг связи С–С в этановых фрагментах цепи типа $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$ наиболее вероятны следующие конформации: *транс*-конформация и две равновероятные, симметричные друг другу *гош*-конформации (рис. 3). Эти конформеры дают спектры с различными спектральными параметрами: нетрудно видеть, что метиленовые протоны в *гош* конформациях образуют спиновую систему $ABCD$, а в *транс*-конформации – спиновую систему $AA'BB'$. В зависимости от скорости переходов между вращательными состояниями спектр метиленовых протонов может представлять либо результат суперпозиции спектров различных конформеров (случай «медленного» вращения), либо спектр с усредненными параметрами (случай «быстрого» вращения), относящийся к тому же типу, что и спектр *транс*-конформера. Количественные оценки энергии перехода между вращательными состояниями относительно связи CH_2-CH_2 в полидиенах [1–5] и сравнительный анализ экспериментальных и теоретических спектров позволяют полагать, что реализуется второй случай. Тогда для вицинальных констант спин-спинового взаимодействия метиленовых протонов в 1,4-полиизопренах можно записать

$$I_{13}=tI_{13}^t+g_+I_{13}^{g+}+g_-I_{13}^{g-}, \quad I_{14}=tI_{14}^t+g_+I_{14}^{g+}+g_-I_{14}^{g-}, \quad (1)$$

где g_\pm и t – доли *гош*- и *транс*-конформеров соответственно, т. е.

$$g_++g_-+t=1$$

Спектр спиновой системы $AA'BB'$ симметричен [12], однако в нашем случае, как показало моделирование теоретических спектров, *A*-часть спектров метиленовых протонов 1,4-полиизопренов усложнена спин-спиновым взаимодействием с винильным протоном (слева появляется четвертая группа линий), в то время как величина константы спин-спинового взаимодействия протонов *B* с метиленовыми протонами незначительна (1–1,2 Гц) и *B*-часть спектра практически не искажается. Используя результаты соотнесения линий (рис. 1, в и 2, в), проведенного с помощью методики анализа спектров спиновых систем типа $AA'BB'$ [12], достаточно корректно можно определить лишь спектральные параметры *M* и *N*.

Полагая геминальные углы в обеих метиленовых парах равными, получаем

$$M=I_{12}-I_{34}=0,$$

**Содержание конформеров вращения вокруг связи CH_2-CH_2
в 1,4-полиизопренах при 305 К**

$I_{13}+I_{14}$, Гц	Полимер и растворитель	Доля конформеров
$\approx 13,9$	цикло-1,4-Полиизопрен в дейтеробензоле	$t \approx 0,38^*$ $q_{\pm} \approx 0,31$
$\approx 15,7$	транс-1,4-Полиизопрен в дейтерохлороформе	$t \approx 0,70$ $q_{\pm} \approx 0,15$

* Расчет проводили с использованием зависимости $I_{HH'} = 7 - \cos \phi + 5 \cos 2\phi$ по работе [13], где $I_{HH'}$ — вицинальная константа спин-спинового взаимодействия метиленовых протонов, ϕ — диэдрический угол вращения.

и для параметра N можно записать

$$N = I_{13} + I_{14} = v_1 - v_3$$

Таким образом, из В-части спектра определяем величину $(I_{13}+I_{14})$. При расчете величин t и g_{\pm} необходимо в дополнение к системе уравнений (1) рассматривать результаты моделирования спектров, т. е. учитывать вицинальные константы для метиленовых протонов, использованные при моделировании теоретического спектра, наиболее схожего с экспериментальным спектром.

Приведенные в таблице результаты хорошо согласуются с данными работ [1–5, 14] относительно содержания транс- и гош-конформаций внутреннего вращения вокруг связи CH_2-CH_2 в стереорегулярных 1,4-полиизопренах.

Авторы выражают благодарность В. С. Савельеву (ПО «Нижнекамскнефтехим») и В. А. Розенцвету (ПО «Синтезкаучук», г. Тольятти) за любезно предоставленные образцы каучуков, а также А. С. Хачатурову (ВНИИСК им. С. В. Лебедева) за любезно предоставленный спектр ПМР (500 МГц) транс-1,4-полиизопрена и коллективу Республиканской лаборатории спектроскопии при Иркутском университете за предоставленную возможность съемки спектров ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mark J. E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1966. V. 88. № 19. P. 4354.
2. *Mark J. E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1966. V. 89. № 26. P. 6829.
3. *Abe J., Flory P. J.* // *Macromolecules.* 1971. V. 4. № 2. P. 230.
4. *Михайлова Н. В., Никитин В. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2432.
5. *Tosi C., Ciampelli F.* // *Europ. Polymer J.* 1969. V. 5. № 6. P. 759.
6. *Хачатуров А. С.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 31. № 3. С. 288.
7. *Бови Ф. А.* // ЯМР высокого разрешения макромолекул/Пер. с англ. под ред. Слонима И. Я. М., 1977. С. 232.
8. *Эбден Дж. Р.* // Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами/Пер. с англ. под ред. Бучаченко А. Л. М., 1980. С. 227.
9. *Садыков Р. Х., Махиянов Н., Курбатов В. А., Савельев В. С., Кирпичников П. А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 4. С. 917.
10. *Lindon J. G., Ferrige A. G.* // *J. Magn. Res.* 1981. V. 44. № 3. P. 566.
11. *Махиянов Н., Садыков Р. Х.* // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений». Иркутск, 1989. С. 55.
12. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* // Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения Т. 1./Пер. с англ. под ред. Быстрова В. Ф., Шейнке-ра Ю. Н. М., 1968. С. 371.
13. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М., 1976. С. 297.
14. *Chaturvedi P. N., Patel C. K.* // *Makromolek. Chem.* 1985. В. 186. № 11. С. 2341.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию:
19.06.89

Отдел магнитного резонанса
Казанского центра НТТМ

Научно-производственное объединение
«Нижнекамскнефтехим»