

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K. J.* Olefin Metathesis. L.; N. Y., 1983. 249 p.
2. *Ohm R. F., Vial T. M.* // *J. Elastom. and Plast.* 1978. V. 10. № 2. P. 150.
3. *Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Орешкин И. А.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. № 8. С. 1928.
4. *Рафиков С. Р., Будтоев В. П., Монахов Ю. Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 327 с.
5. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 554 с.
6. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители / Под ред. Варшавского Я. М. М., 1958. 518 с.

Институт химии БНЦ УрО
АН СССР

Поступила в редакцию
07.05.90

УДК 541.64 : 543.422.25

© 1990 г. А. Х. Булав, И. Я. Слоним

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЯМР ОЛИГОЭФИРА НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА, ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

Методом ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что при получении олигоэфира путем поликонденсации адипиновой кислоты и фталевого ангидрида с диэтиленгликolem и trimетилолпропаном три гидроксильные группы последнего являются независимыми реакционными центрами. Определено содержание всех десяти возможных фрагментов — остатков trimетилолпропана, различающихся числом свободных и ацилированных гидроксильных групп, и показано, что их распределение описывается статистикой Бернулли. Рассчитан состав и ММ олигоэфира. Реакционная способность ароматического ангидрида при взаимодействии с trimетилолпропаном выше, чем алифатической кислоты, а при взаимодействии с диэтиленгликолем — ниже.

Состав и строение продуктов реакции поликонденсации в значительной степени определяются взаимным влиянием реакционных центров в молекуле мономера, которые могут быть как независимыми [1], так и зависимыми [2—4]. Для определения относительной реакционной способности функциональных групп необходимы данные о составе и строении реакционных смесей. В настоящей работе для оценки распределения по функциональным группам в олигоэфире на основе алифатической и ароматической кислот, би- и трифункциональных спиртов использовали метод ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C , который ранее успешно применяли при исследовании полиэфиров [1, 5, 6].

Объекты исследования — олигоэфиры (ОЭ) на основе trimетилолпропана (ТМП) и адипиновой кислоты (АК); на основе ТМП и фталевого ангидрида (ФТА); на основе ТМП, АК, ФТА, диэтиленгликоля (ДЭГ).

Спектры ЯМР ^1H (200 МГц) и ^{13}C (50,32 МГц) регистрировали на спектрометре СХР-200 фирмы «Брукнер» (ФРГ) в растворах в CDCl_3 . Углеродные спектры снимали в двух режимах — с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами и в режиме внerezонансной развязки. При расчетах по углеродным спектрам использовали площади сигналов только однотипных групп, что практически исключало ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [7]. Отнесение сигналов выполнено путем анализа спектров (хим. сдвигов, мультиплетности и соотношения интенсивностей сигналов) и с помощью литературных данных [1, 5, 8, 9].

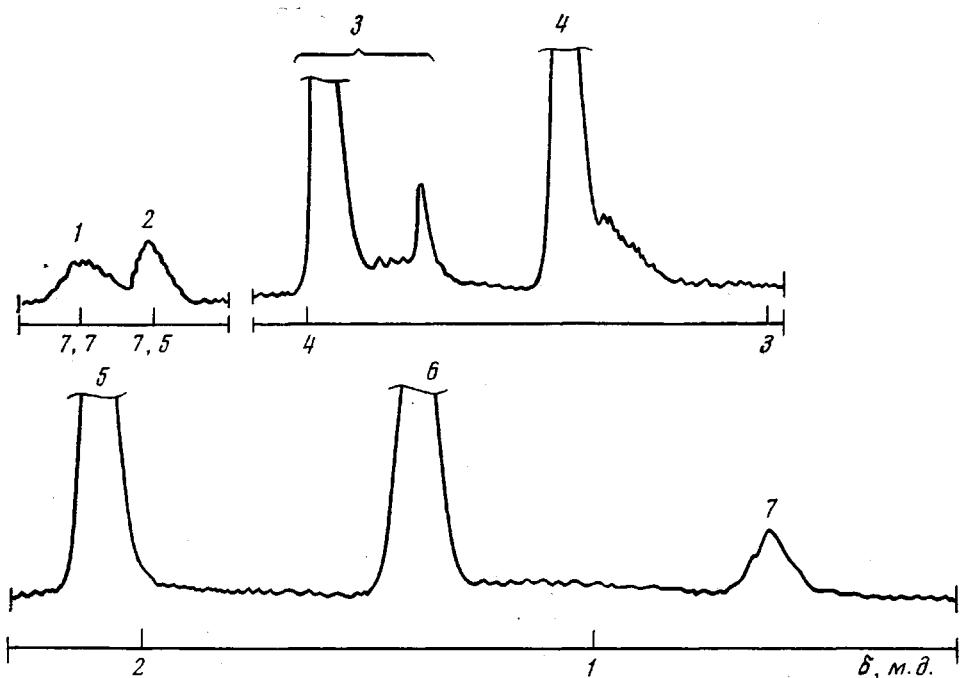
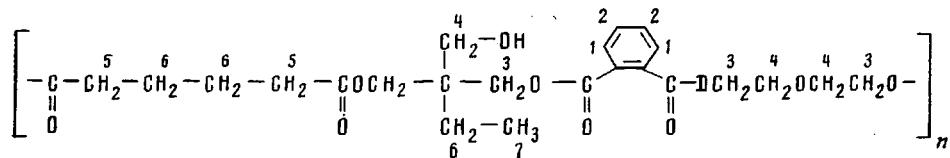


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H олигоэфира на основе адипиновой кислоты, фталевого ангидрида, trimетилолпропана и дигитиленгликоля. Отнесение сигналов для фрагмента с $x = 1$, $y = 1$, $z = 1$:



Спектр ЯМР ^1H олигоэфира и отнесение сигналов в нем представлено на рис. 1. Этот спектр позволяет рассчитать композиционный состав ОЭ — содержание (в мол. %) ТМП (t), ДЭГ (v), АК (k), ФТА (p).

Спектр ЯМР ^{13}C олигоэфира (на рис. 2, в приведена только область сигналов четвертичного углерода $\text{C}_{\text{четв}}$ остатка ТМП) можно условно разделить на пять областей: область сигналов групп CH_3 и CH_2 остатков ТМП и АК (8—35 м. д.); $\text{C}_{\text{четв}}$ остатка ТМП (45—41 м. д.); групп CH_2OH , CH_2O и $\text{CH}_2\text{OC(O)}$ остатков ТМП и ДЭГ (73—61 м. д.); область сигналов остатка ФТА (134—128 м. д.) и сложноэфирных карбонилов остатка АК и ФТА (174—167 м. д.). Следует отметить, что в спектре отсутствуют сигналы COOH -групп (для АК в области 180—178 м. д. [10]; для ФТА — в области 169—168 м. д.); не наблюдаются также сигналы концевого звена ДЭГ $\sim (\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (OCH_2 -группа при 73,5 м. д.; CH_2OH -группа при 62,1 м. д. [8]). Из этого можно заключить, что, во-первых, конверсия АК, ФТА и ДЭГ составляет 100%, во-вторых, концевыми звеньями в молекуле ОЭ могут быть только остатки ТМП с двумя гидроксильными группами.

Наиболее информативным является сигнал С_{четв} остатка ТМП, для которого диапазон хим. сдвигов сигналов различных структур наибольший ($\sim 2,5$ м. д.). В нем наблюдается три группы сигналов (всего 8 пиков), отнесение которых (таблица) выполнено на основе данных работ [1, 5] и путем сравнения со спектрами ОЭ на основе ТМП и ФТА (рис. 2, а) и ОЭ на основе ТМП и АК (рис. 2, б).

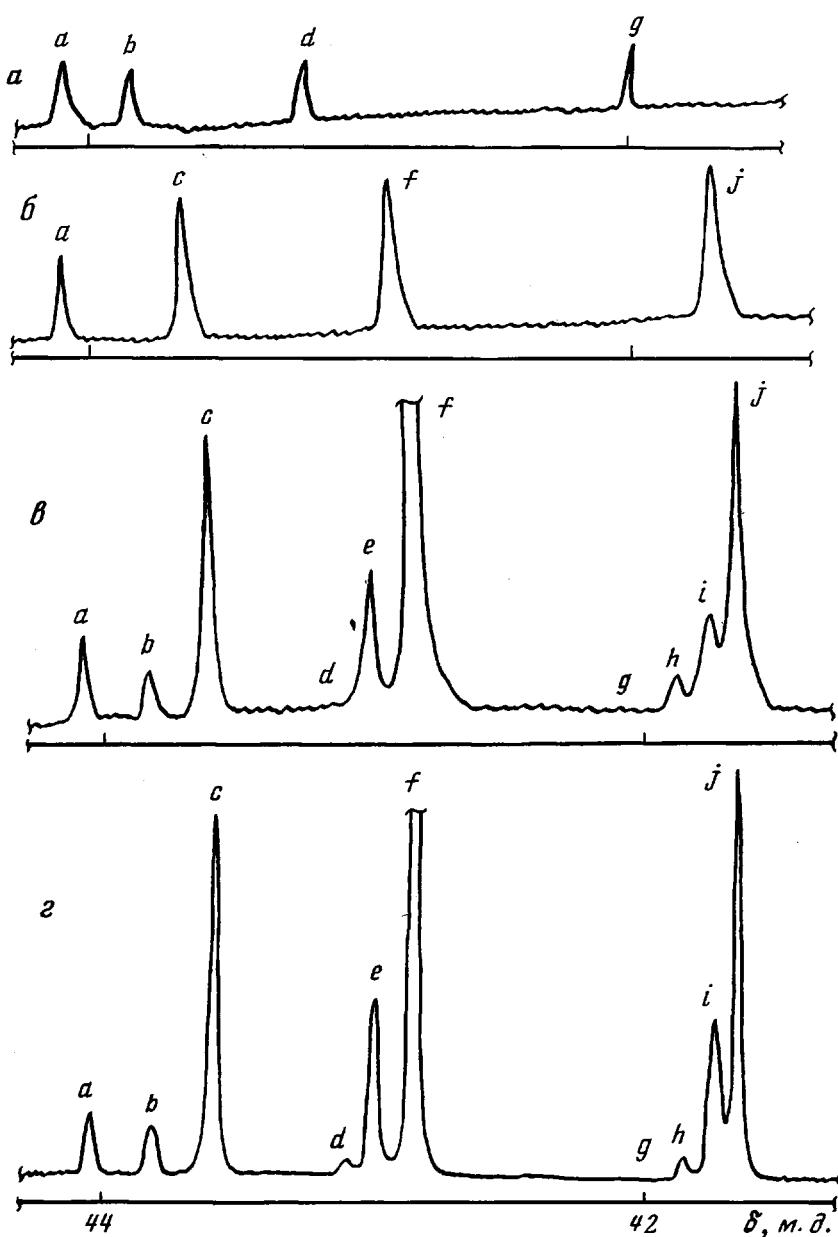
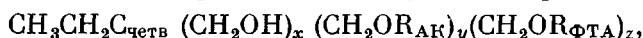


Рис. 2. Сигналы четвертичного углерода остатка ТМП в спектрах ЯМР ^{13}C ОЭ на основе ТМП и ФТА (a); ТМП и адициновой кислоты (b); ТМП, ФТА, АК и ДЭГ (c); а также в теоретическом спектре ОЭ на основе ТМП, ДЭГ, АК и ФТА, в котором интенсивности сигналов рассчитаны по формуле (2) (e)

Фрагмент ОЭ можно представить следующим образом:



где $x, y, z = 0, 1, 2, 3$; $(x + y + z) = 3$. Хим. сдвиги $\text{C}_{\text{четв}}$ остатка ТМП можно описать аддитивной схемой

$$\delta_{x, y, z} (\text{C}_{\text{четв}}) = \delta_{\text{ТМП}} + \Delta_{(y+z)} (\text{ФТА}) + y\Delta (\text{ФТА/АК}), \quad (1)$$

где $\delta_{\text{ТМП}}$ — хим. сдвиг $\text{C}_{\text{четв}}$ в свободном ТМП; $\Delta_{(y+z)} (\text{ФТА})$ — инкременты замены групп ОН в ТМП на $(y + z)$ остатков ФТА, $(y + z) =$

Отнесение сигналов С_{четв} остатка ТМП во фрагментах



в спектрах ЯМР, приведенных на рис. 2, а также содержание фрагментов в реакционной смеси, полученной при синтезе ОЭ на основе АК, ФТА, ТМП и ДЭГ

Обозначение сигнала и его площади (рис. 2)	Фрагмент			Хим. сдвиг С _{четв} δ, м. д.	Содержание фрагмента	
	x	y	z		эксперимент	расчет по уравнению (2)
a	3	0	0	44,09	0,03	0,03
b	2	0	1	43,86	0,03	0,025
c	2	1	0	43,64	0,17	0,18
d	1	0	2	43,15	0	0,006
e	1	1	1	43,05	0,08	0,09
f	1	2	0	42,91	0,40	0,36
g	0	0	3	41,99	0	0,0005
h	0	1	2	41,91	0,02	0,01
i	0	2	1	41,80	0,07	0,08
j	0	3	0	41,72	0,20	0,21

= 1, 2, 3; Δ (ФТА/АК) — инкремент замещения одного остатка ФТА на АК. Из таблицы можно рассчитать, что Δ₁ (ФТА) = -0,23 м. д.; Δ₂ (ФТА) = -0,92 м. д.; Δ₃ (ФТА) = -2,08 м. д.; величина (ФТА/АК) не является постоянной дляmono- (*y* = 1), ди- (*y* = 2) и тризамещенных структур (*y* = 3), как в случае пентаэритрита (ПЭР) [1]: для *y* = 1 (ФТА/АК) = -0,22 м. д.; для *y* = 2 (ФТА/АК) = -0,14 м. д.; для *y* = 3 (ФТА/АК) = -0,08 м. д. Содержание (на 1 моль ТМП) различных структур, в которых остатки АК и ФТА связаны с ТМП, можно определить по соотношению площадей сигналов *a* — *j*. Результаты расчета также приведены в таблице.

Статистика цепи. Если принять, что гидроксильные группы ТМП являются независимыми реакционными центрами, то распределение этих фрагментов в реакционной смеси описывается статистикой Бернулли

$$P_{x, y, z} = \frac{(x + y + z)!}{x! y! z!} P_{\text{ОН}}^x P_{\text{АК}}^y P_{\text{ФТА}}^z, \quad (2)$$

где *P_{ОН}*, *P_{АК}*, *P_{ФТА}* — вероятности, равные долям гидроксильных групп ТМП свободных (*P_{ОН}*), ацилированных АК (*P_{АК}*) и ФТА (*P_{ФТА}*) и определяемые по спектру на рис. 2, *в*; причем *P_{ОН}* + *P_{АК}* + *P_{ФТА}* = 1. Результаты расчета долей различных фрагментов по уравнению (2) также приведены в таблице. Видно, что соотношения фрагментов ТМП, содержащих различные заместители, полученные из углеродного спектра и рассчитанные по уравнению (2), хорошо согласуются между собой.

Сделанный нами вывод о независимости реакционных центров в ТМП противоречит выводу работы [11], однако это расхождение связано в основном с различием в точности количественного анализа методом ГПХ и ЯМР.

Вывод о том, что гидроксильные группы в ТМП являются независимыми реакционными центрами, подтверждается близостью экспериментального (рис. 2, *в*) и теоретически рассчитанного (рис. 2, *з*) спектров. Различие между ними заключается лишь в том, что в спектре на рис. 2, *в* наблюдается не десять пиков, а только восемь, так как при малой загрузке ФТА количество фрагментов ТМП, содержащих два (пик *d*) и три (пик *g*) остатка ФТА, пренебрежимо мало; в спектре на рис. 2, *з* пик *d* еще заметен.

Характеристика ОЭ. Исходя из данных таблицы, можно рассчитать и *M_n*. В молекуле ОЭ имеются разветвления *N_{разв}* с тремя кислотными звенями при ТМП (фрагменты с *y* + *z* = 3); концами *N_к* являются фраг-

менты с $x = 2$

$$N_{\text{разв}} = g + h + i + j \quad (3)$$

$$N_k = b + c, \quad (4)$$

где $N_{\text{разв}}$ и N_k — число разветвлений и концов на 1 моль ТМП.

Линейная молекула имеет два конца, каждое разветвление прибавляет еще один, поэтому число молекул ОЭ на один остаток ТМП равно

$$n_{\text{ОЭ}} = 2/(N_k - N_{\text{разв}}), \quad (5)$$

тогда число остатков ФТА, АК, ДЭГ, ТМП и гидроксильных групп в одной молекуле ОЭ равно соответственно

$$n_{\text{ФТА}} = \frac{n_{\text{ОЭ}} p}{t} \quad (6)$$

$$n_{\text{АК}} = \frac{n_{\text{ОЭ}} k}{t} \quad (7)$$

$$n_{\text{ДЭГ}} = \frac{n_{\text{ОЭ}} v}{t} \quad (8)$$

$$n_{\text{ТМП}} = n_{\text{ОЭ}} \quad (9)$$

$$n_{\text{ОН}} = n_{\text{ОЭ}} (3a + 2b + 2c + d + e + f) \quad (10)$$

Среднечисленная молекулярная масса рассчитывается по формуле

$$\bar{M}_n = n_{\text{АК}} \cdot 112 + n_{\text{ФТА}} \cdot 232 + n_{\text{ДЭГ}} \cdot 104 + n_{\text{ОЭ}} \cdot 133 (b + c) + \\ + n_{\text{ОЭ}} \cdot 132 (d + e + f) + n_{\text{ОЭ}} \cdot 131 (g + h + i + j)$$

Для оценки сравнительной реакционной способности алифатической кислоты и ароматического ангидрида при взаимодействии с ТМП можно найти долю ФТА $w_{\text{ФТА}}$ и АК $w_{\text{АК}}$, прореагировавшей с ТМП

$$w_{\text{ФТА}} = (b + 2d + e + 3g + 2h + i) t/2p \quad (11)$$

$$w_{\text{АК}} = (c + e + 2f + h + 2i + 3j) t/2k \quad (12)$$

Результаты расчета показывают, что для ОЭ, спектры которого приведены на рис. 1 и 2, ϵ : $\bar{M}_n = 3930$; $n_{\text{ТМП}} = 4$; $n_{\text{АК}} = 16$; $n_{\text{ДЭГ}} = 12$; $w_{\text{АК}} = 0,23$; $w_{\text{ФТА}} = 0,50$; $n_{\text{ФТА}} = 1$; $n_{\text{ОН}} = 8$; $t = 0,12$; $v = 0,36$; $k = 0,48$; $p = 0,04$ (состав ОЭ и состав исходной смеси практически однаковый).

Таким образом, при вдвое меньшем содержании функциональных групп ТМП сравнительно с функциональными группами ДЭГ (соответственно 0,36 и 0,72) количество ФТА, прореагировавшего с тем и другим гликолем одинаково. Это свидетельствует о том, что реакционная способность ароматического ангидрида при взаимодействии с ТМП выше, чем с ДЭГ. Аналогичное рассуждение приводит к выводу о том, что реакционная способность алифатической кислоты при взаимодействии с ТМП ниже, чем с ДЭГ.

Вывод о том, что гидроксильные группы в ТМП, как и в ПЭР [1], являются независимыми реакционными центрами, подтверждает, что эта независимость связана не с симметричным строением ПЭР (как предполагалось ранее [1]), а скорее всего с наличием $C_{\text{четв}}$, который разделяет CH_2OH -группы. В связи с этим можно сделать предположение о независимости трех гидроксильных групп и в гомологе ТМП — триметилолэтане $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слоним И. Я., Булай А. Х., Урман Я. Г., Белодед Л. Н., Коровин Л. П., Киселев В. Я., Лазарис А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2210.

2. Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Аршава Б. М., Барштейн Р. С., Калинина В. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 536.
3. Ключников В. Н., Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гольдер М. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1718.
4. Lovering E. G., Laidler K. J. // Canad. J. Chem. 1962. V. 40. P. 31.
5. Newmark R. A., Runge M. L., Chermack J. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 1329.
6. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероценных полимеров. М., 1982. С. 87.
7. Mareci T. H., Scot K. N. // Analyt. Chem. 1977. V. 49. № 14. P. 2130.
8. Медведева Ф. М., Булат А. Х., Урман Я. Г., Рындина В. Л. // Пласт. массы. 1982. № 12. С. 29.
9. Hvilsted S., Jergensen N. U. // Polymer Bull. 1983. № 10. P. 236.
10. Stothers J. B. Carbon-13 NMR Spectroscopy. L., 1972. P. 295.
11. Durand D., Bruneau C. M. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 12. S. 3237.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию:
10.05.90

УДК 541.64 : 537.622.4

© 1990 г. А. Л. Бучаченко, М. М. Левицкий, А. Ю. Дьяконов,
А. Д. Колбановский, А. А. Жданов

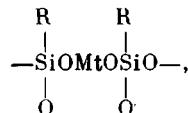
НОВЫЙ ПУТЬ К МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРНЫМ ФЕРРОМАГНЕТИКАМ

Предложен новый путь создания ферромагнетиков на базе металлоорганических полимеров. Его идея состоит в объединении металлоатомов в единую обменно-связанную систему с ферромагнитным выстраиванием спинов. Объединение осуществляется добавками сопряженных низкомолекулярных соединений, координирующих атомы металлов и обеспечивающих высокую электронную проводимость между ними. На примере феррополисилоксанов показано, что этот механизм работает и обеспечивает ферромагнитное выстраивание. Признаки ферромагнетизма обнаружены в присутствии ряда добавок.

Теперь уже ясно, что проблема создания чисто органических ферромагнетиков, не содержащих даже следов металла, разрешима; ясны также принципы их молекулярного конструирования; есть примеры чисто органических соединений с надежными признаками ферромагнитного поведения [1, 2]. Отчетливо видны также недостатки органических ферромагнетиков как потенциальных магнитных материалов, главный из которых — низкая температура (вблизи 4 К) появления ферромагнетизма [2]. Поэтому естествен интерес к поиску смешанных, металлоорганических ферромагнетиков.

В этой статье показан новый путь к полимерным ферромагнетикам такого типа (на примере металлополисилоксанов).

Методы синтеза этих полимеров хорошо разработаны [3], получены полимеры, содержащие структурные элементы типа



где R = Ph, Vinyl, в которых отношение Mt : Si меняется в широких пределах от 10^{-3} до ~ 1.5 . В трехмерной сетке полимера парамагнитные атомы металла Mt (железа, кобальта, никеля) разделены изолирующими цепочками атомов кислорода и кремния со слабой электронной проводимостью. Обменное взаимодействие электронов между атомами металла выключено, атомы металла автономны, а полимер парамагнитен.

Прямой путь включения обменного взаимодействия между металлоатомами — удалить изолирующие мостики за счет термической де-