

**ПРИМЕНЕНИЕ ЛАНТАНИДНЫХ СДВИГАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ  
В АНАЛИЗЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ  
ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Шапиро Ю. Е.*

Рассмотрены основные результаты, полученные путем применения лантанидных сдвигающих реагентов (ЛСР) для анализа микроструктуры полимерных цепей методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Дано краткое теоретическое введение в метод ЛСР, рассмотрены магнитные свойства лантанидов с точки зрения возможности использования их в качестве ЛСР. Особое внимание уделено решению основных задач структурного анализа полимерных цепей: определению стереорегулярности, характера чередования мономерных звеньев вдоль цепи сополимера, выяснению распределения *цикло*- и *транс*-звеньев и конформационной подвижности цепей гомополимеров, содержащих и не содержащих полярные группы.

Библиография — 57 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение. Микроструктура полимеров . . . . .	1407
II. Лантанидные сдвигающие реагенты в спектроскопии ЯМР. Теория метода . . . . .	1408
III. Применение сдвигающих реагентов для анализа микроструктуры полимерной цепи . . . . .	1410

**I. ВВЕДЕНИЕ. МИКРОСТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ**

Физико-химические свойства полимера определяются в основном строением повторяющегося звена цепи, однако идеально регулярных цепей практически нет. В реальных полимерах имеются самые разнообразные дефекты строения цепи, которые могут существенным образом изменить свойства полимера. Информация о распределении дефектных звеньев различных типов вдоль цепи служит количественным отображением микроструктуры полимера.

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения занимает сейчас доминирующее положение в изучении микроструктуры полимерных цепей [1—4]. Сильная зависимость электронного экранирования ядер от химического окружения способствует тому, что сдвиг сигналов в спектрах ЯМР происходит не только вследствие чередования химически различных мономерных звеньев, но и при чередовании относительных конфигураций последовательно расположенных идентичных мономерных единиц, содержащих псевдоасимметрические атомы углерода. Это позволяет решить методом ЯМР три типа задач: 1) композиционный анализ распределения мономерных звеньев вдоль цепи, включая определение типа ориентационного присоединения «голова — голова», «хвост — голова» и «хвост — хвост»; 2) измерение степени стереорегулярности цепи; 3) конформационный анализ, включая изучение фазовых переходов (типа глобула — клубок).

Экспериментальные подходы к анализу микроструктуры цепи связаны с измерением относительного содержания различных фрагментов и последовательностей мономерных звеньев по интегральным интенсивностям их сигналов в спектре ЯМР. Максимальная длина такого фрагмента, который можно идентифицировать методом ЯМР, на сегодняшний день не превышает 8—9 мономерных единиц [5]. Поэтому данные эксперимента непосредственно описывают распределение звеньев только в коротких отрезках цепи. Чтобы проанализировать распределение звеньев вдоль всей цепи макромолекулы, необходимо допустить, что процессы, управляющие ростом цепи при полимеризации, имеют случайный харак-

тер и описываются статистиками Бернулли или Маркова первого и высших порядков [4].

Однако информативность спектров ЯМР полимеров (особенно ЯМР  $^1\text{H}$ ) существенно снижается вследствие того, что ядра алифатических групп, около которых не имеется электроотрицательных атомов, дают сигналы с близкими значениями химических сдвигов. Кроме того, существует целый ряд фундаментальных физических причин [5], приводящих к уширению и перекрыванию сигналов ЯМР от различных структурных последовательностей полимерных цепей. Поэтому число полимеров, легко поддающихся анализу, невелико, и для выяснения микроструктуры полимеров обычно необходимо применять либо сдвигающие реагенты, либо спектрометры ЯМР со сверхпроводящим магнитом, либо комбинацию этих методов.

## II. ЛАНТАНИДНЫЕ СДВИГАЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР. ТЕОРИЯ МЕТОДА

Влияние парамагнетизма на характеристики ядерного резонанса было обнаружено авторами работы [6]. Особенности ЯМР в парамагнитных системах детально изучены в большом числе теоретических и экспериментальных работ [7—10] и обобщены в ряде обзоров и монографий [11—15].

К числу парамагнитных центров относятся катионы лантанидов, имеющие неспаренный электрон. Взаимодействие между неспаренным электроном и ядром, магнитный резонанс которого наблюдается, проявляется в изотропном сверхтонком сдвиге сигнала [7], изменении времен ядерной релаксации  $T_1$  и  $T_2$  и в ядерной поляризации спинов вследствие эффекта Оверхаузера [8]. Эти изменения дают информацию об электронной и геометрической структуре лигандов, связанных с парамагнитными центрами.

### 1. Парамагнитный сдвиг

Изотропный сдвиг сигналов в спектрах ЯМР парамагнитных веществ определяется суммой двух типов взаимодействий: контактного и псевдоконтактного.

Контактный сдвиг Ферми имеет место, если спиновая плотность неспаренного электрона делокализуется и по системе химических связей переносится на ядро, резонанс которого наблюдается. Контактный сдвиг подчиняется закону Кюри и в случае односпинового состояния с изотропным  $g$ -тензором описывается уравнением [6]

$$\frac{\Delta H}{H_0} = - \frac{Ag^2\beta^2}{g_N\beta_N} \cdot \frac{s(s+1)}{3kT} \quad (1)$$

где  $A$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия,  $g_N$  — ядерный  $g$ -фактор,  $\beta_N$  — ядерный магнетон,  $H_0$  — напряженность внешнего магнитного поля,  $\beta$  — магнетон Бора,  $g$  — множитель Ланде,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $s$  — спиновое число электрона.

Контактный сдвиг сигнала наблюдается при условии, что  $T_{1e}^{-1} \gg A$ , где  $T_{1e}$  — время электронной спин-решеточной релаксации. Контактные сдвиги велики в случае ядер кислорода и азота, непосредственно координированных парамагнитным центром, а также для углерода, химически связанного с этими атомами. Для более удаленных атомов, в том числе для всех протонов, контактные сдвиги невелики, и наблюдаемые в спектрах ЯМР парамагнитные сдвиги имеют псевдоконтактную природу [11—15].

Псевдоконтактный сдвиг определяется диполь-дипольным взаимодействием спинов неспаренного электрона и ядра, резонанс которого наблюдается; его величина зависит от электронной конфигурации парамагнитного иона, степени магнитной анизотропии поля лигандов и температуры.

Величина псевдоконтактного сдвига сигнала обратно пропорциональна кубу расстояния от парамагнитного центра до наблюдаемого ядра и зависит от угловых факторов. В случае аксиальной симметрии комплекса псевдоконтактный сдвиг определяется [7] уравнением Мак-Коннела — Робертсона:

$$\frac{\Delta H}{H_0} = -\frac{\beta^2 s(s+1)}{9kT} (g_{||}^2 - g_{\perp}^2) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (2)$$

где  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  — компоненты  $g$ -тензора магнитной анизотропии в направлениях параллельно и перпендикулярно главной оси комплекса;  $r$  — расстояние до ядра;  $\theta$  — угол между радиусом-вектором  $r$  и главной осью комплекса.

Зависимость псевдоконтактного сдвига от геометрии комплекса [7], описываемая уравнением (2), позволяет провести отнесение сигналов в спектре лиганда известной структуры или решить обратную задачу — по известному отнесению получить информацию о геометрии молекулы [10—16].

## 2. Парамагнитное уширение

В присутствии парамагнитного центра наблюдается уширение сигналов ЯМР, обусловленное ускорением релаксации ядерного спина и влиянием обмена молекулами субстрата между связанным и свободным состояниями. Основным фактором, определяющим ширину сигналов ЯМР субстрата, является время элекронной спин-решеточной релаксации парамагнитного иона  $T_{1e}$ . Для комплексов ионов с малыми значениями  $T_{1e} \ll \hbar/\text{Ag}\beta$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) наблюдается слабое уширение. Ионы с большими  $T_{1e} \gg \hbar/\text{Ag}\beta$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $d$ -элементы, например  $\text{Mn}^{2+}$ ), дают сильное уширение [14].

Времена спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксации для ядер со спином  $1/2$  в присутствии парамагнитного центра определяются уравнениями Соломона — Блоэмбергена [8]. Первые члены этих уравнений обусловлены диполь-дипольным взаимодействием и зависят от расстояния  $r$  между наблюдаемым ядром и парамагнитным центром. Это взаимодействие определяется временем корреляции дипольного электронно-ядерного взаимодействия  $\tau_c$ . Вторые члены, не зависящие от  $r$ , характеризуются временем корреляции контактного взаимодействия  $\tau_e$ . На времена релаксации влияют лишь переменные воздействия, времена корреляции которых совпадают по порядку величины с периодом ларморовой прецессии ядерных спинов.

Времена корреляции определяются выражениями

$$\tau_c^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_S^{-1} + \tau_M^{-1} + \tau_D^{-1} \quad (3)$$

$$\tau_e^{-1} = \tau_S^{-1} + \tau_M^{-1} \quad (4)$$

где  $\tau_R$ ,  $\tau_S$ ,  $\tau_M$ ,  $\tau_D$  — времена корреляции, соответствующие вращательному движению, релаксации электронного спина, химическому и диффузионному обмену соответственно.

## 3. Магнитные свойства лантанидов и их использование в качестве сдвигающих реагентов

Лантаниды имеют малые времена электронно-спиновой релаксации  $\tau_s \sim 10^{-12} \div 10^{-13}$  с при 300 К. Исключение составляют ионы с  $4f^7$ -электронной конфигурацией ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), имеющие большие времена  $\tau_s$  (для  $\tau_s \sim 10^{-10}$  с для  $\text{Gd}^{3+}$ ). Уникальное положение  $\text{Gd}^{3+}$  среди лантанидов связано с тем, что его основное состояние  $^8S_{7/2}$ ,  $L=0$  и величина углового момента определяется только спином. Это состояние не взаимодействует с электрическим полем, поэтому скорость релаксации электронного спина уменьшается.

Таким образом, лантаниды, за исключением  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , должны мало влиять на ширину линии магнитного резонанса, если химический обмен

происходит достаточно быстро, и они могут служить сдвигающими реагентами. Гадолиний, как и ионы *d*-элементов, является релаксационным (уширяющим) реагентом. Действие Eu<sup>3+</sup> как сдвигающего реагента обусловлено смешением основного и возбужденного состояний.

Теоретический расчет величины псевдоконтактных сдвигов, вызываемых лантанидами, приведен в работе [9].

Правильная интерпретация данных, полученных с помощью лантанидных сдвигающих реагентов (ЛСР), дает такие полные представления о структуре соединений в растворе, какие можно сравнить только с данными рентгеноструктурного анализа при установлении структуры кристаллов. Наиболее распространены в качестве ЛСР при парамагнитном зондировании соли европия и празеодима и их комплексы с 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионом (dpm), 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионом (fod) и *d*-камфорой. Соли используют в полярных растворителях. В большинстве известных случаев соли европия вызывают сдвиги сигналов в сторону сильных полей, соли празеодима — в сторону слабых [16]. Для работы в неполярных растворителях используют комплексы с указанными выше лигандами — *трас*- $\beta$ -дикетонаты лантанидов, например, Eu(fod)<sub>3</sub>, Pr(dpm)<sub>3</sub>; при этом  $\beta$ -дикетонаты европия вызывают обычно сдвиги сигналов ЯМР в спектре субстратов в сторону слабых, а празеодима — в сторону сильных полей [17].

Спектры ЯМР, полученные в присутствии ЛСР, интерпретируют двумя способами. Первый способ заключается в качественном анализе спектра, модифицированного с помощью ЛСР. Во втором случае величины сдвигов используют для получения информации о структуре субстрата.

Качественная интерпретация спектров не нуждается в предположениях о природе связи ЛСР и субстрата. При добавлении ЛСР отнесение сигналов в спектре ЯМР субстрата упрощается вследствие различий индуцированного сдвига сигналов от различных ядер. Большой сдвиг, как следует из уравнения (2), приобретают сигналы ядер, находящихся ближе к координационному центру молекулы субстрата.

Получение информации о структуре субстрата по уравнению (2) требует большого количества данных о структуре комплекса. Часть этих данных может быть определена на основании рентгеноструктурного анализа и изучения спектров люминесценции [15]. Однако это не исключает трудностей, связанных с необходимостью выделения из индуцированного полного парамагнитного сдвига сигнала псевдоконтактной составляющей, которая характеризует геометрию субстрата [17].

Все методы разделения вкладов контактных и псевдоконтактных сдвигов основаны на различной зависимости их величины от порядкового номера лантанида. Для выяснения вопроса о наличии контактных сдвигов в данной системе наиболее показательно поведение сигналов в присутствии европия и гадолиния [12, 16]. Если в присутствии гадолиния обнаружен сдвиг, то это свидетельствует о наличии контактного сдвига сигнала от рассматриваемого ядра субстрата, поскольку псевдоконтактный сдвиг, индуцированный гадолинием, равен нулю. Измеряя сдвиг сигналов от одних и тех же ядер в присутствии разных лантанидов, можно получить систему линейных уравнений, позволяющих количественно определить контактные и псевдоконтактные вклады в индуцированных сдвигах [12, 15]. Следует отметить, что недостатком всех существующих методов разделения является необходимость принятия предположения об аксиальной симметрии комплекса [15].

### III. ПРИМЕНЕНИЕ СДВИГАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

#### 1. Разделение сигналов от стереопоследовательностей

Первые применения ЛСР для изучения ряда полимеров с функциональными группами ставили задачей только упрощение вида спектров ЯМР [18—29]. Было показано, что введение Eu(dpm)<sub>3</sub>, Eu(fod)<sub>3</sub> и

$\text{Pr}(\text{fod})_3$  улучшает разрешение сигналов в спектрах полиметилметакрилата (ПММА), поливинилметилового и поливинилэтилового эфиров, поливинилацетата, полипропиленоксида, полисилоксана [18, 19], полиефиров [20, 21], полиолов [22—26], полилактонов [27, 28], полипептидов [29] и других полимеров.

Автор работы [19] впервые обнаружил, что сдвиги триадных сигналов от метильной и метоксикарбонильной групп ПММА в *o*-дихлорбензоле при введении ЛСР уменьшаются в следующей последовательности (*i*-, *h*- и *s* — изо-, гетеро- и синдиотактические триады):  $s = \text{CCH}_3 > i = = \text{CCH}_3 > h = \text{CCH}_3 > i = \text{OCH}_3 > s = \text{OCH}_3 > h = \text{OCH}_3$ . В бензole порядок изменения сдвигов меняется:  $i = \text{CCH}_3 > h = \text{CCH}_3 > s = \text{CCH}_3 > i = = \text{OCH}_3 > h = \text{OCH}_3 > s = \text{OCH}_3$ . Это различие отражает зависимость конформации полимера от микротактичности [18—20].

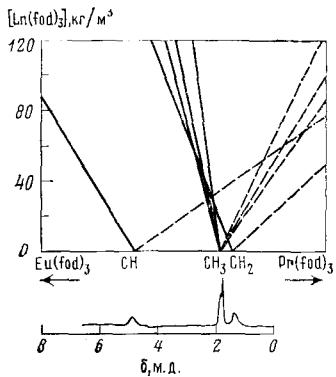


Рис. 1

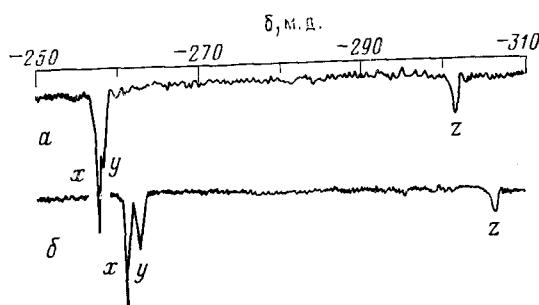


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (сплошные линии) и  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  (пунктир) на спектр ЯМР  $^1\text{H}$  раствора поливинилацетата [18]

Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  { $^1\text{H}$ } раствора Z—Glu—Leu— $^*\text{Leu}$ —OMe в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  до (а) и после (б) введения  $\text{Dy}(\text{fod})_3$  в соотношении  $\text{N}/\text{Dy} = 60 : 1$ . Химические сдвиги отсчитаны от сигнала  $^{15}\text{NO}_3$  [29] ( $x$  —  $^*\text{Leu}$ ,  $y$  — Leu,  $z$  — Glu) [29]

На рис. 1 показан спектр ЯМР  $^1\text{H}$  поливинилацетата в  $\text{CDCl}_3$  и влияние добавления в раствор малых количеств  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  и  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  [18]. Видно, что оба реагента разделяют сигнал от метоксикарбонильного протона на изо-, гетеро- и синдиотактические триады. Наклоны прямых на диаграмме характеризуют относительную величину индуцированного сдвига. Отметим, что  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  вызывает большие сдвиги, чем  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , и несколько большее парамагнитное уширение.

Определение микротактичности поли- $\beta$ -замещенных  $\beta$ -пропиолактонов — основная проблема при изучении стереорегулирования. Перспективы в ее решении появились при использовании  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  для разделения сигналов от мезо- (*m*) и рацемических (*r*) диад в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  [27]. Стереоспецифичность индуцированных парамагнитных сдвигов обусловлена различием на  $1—4^\circ$  величин углов  $\theta$  в уравнении (2) для соседних атомов углерода  $^{13}\text{CO}$  и  $^{13}\text{CH}_2$  в конфигурациях *m* и *r* полимерной цепи вследствие ограничения вращения относительно связи, соединяющей эти атомы.

Влияние  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  и  $\text{Dy}(\text{fod})_3$  на спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  полипептидов рассмотрено в работе [29]. Как видно из спектров Z—Glu—Leu— $^*\text{Leu}$ —OMe, приведенных на рис. 2, введение  $\text{Dy}(\text{fod})_3$  вызывает селективный сдвиг  $^{15}\text{NH}$ -сигналов от различных аминокислот. Это обусловлено различием химического и пространственного окружений атомов азота.

Показано [22], что значения парамагнитных сдвигов зависят от распределения ионов европия между различными координационными центрами в цепях полиэтиленгликоля и полиформальдегида. Следует, однако, отметить, что немногие авторы учитывают это распределение, способное существенно повлиять на интерпретацию спектров, особенно при определении конформации полимерной цепи.

## 2. Конформационная подвижность цепей гомополимеров

Все подходы к рассмотрению конформации цепей полимеров основаны на использовании той или иной формы уравнения Мак-Коннела—Робертсона (2) после разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в величину индуцированного парамагнитного сдвига. В связи с этим представляет интерес рассмотрение стереоспецифичного контактного взаимодействия в спектрах ЯМР полиол-лантанидных ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) комплексов [26]. Если цепь имеет конформацию плоского зигзага, главный вклад в парамагнитный сдвиг дает контактное взаимодействие. В других случаях изотропный сдвиг сигнала преимущественно псевдоконтактен. Основываясь на этом, авторы работы [30] установили возможные конформации изо- и синдиотактических ПММА в растворе, сопоставляя наблюдаемые значения псевдоконтактного сдвига со значениями геометрического фактора  $(1 - 3\cos^2\theta)/r^3$  в уравнении (2), рассчитанными для всех плоских или спиральных конформаций цепи.

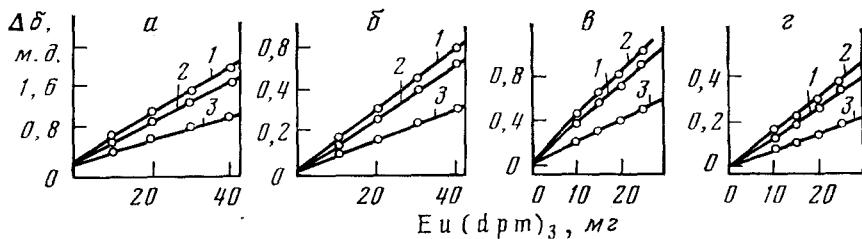


Рис. 3. Зависимость индуцированного парамагнитного сдвига сигналов  $\text{CH}_2$  (1),  $\text{CH}_3$  (2) и  $\text{OCH}_3$  (3) от количества  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  для изо- (а, в) и синдиотактического (б, г) ПММА при 25 (а, б) и 80° С (в, г) в  $\text{CDCl}_3$  [30].

На рис. 3 приведены зависимости величин индуцированных парамагнитных сдвигов  $\Delta\delta$  сигналов от протонов трех групп ( $\alpha\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{OCH}_3$ ) для изо- и синдиотактических ПММА в растворах в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$  от концентрации  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ . Значения  $\Delta\delta$  зависят от удаленности протонов от места координации, а для синдиотактического ПММА — также и от природы растворителя.

Несмотря на то, что гибкая полимерная цепь не может иметь в растворе фиксированную конформацию [4], было показано, что изотактический ПММА находится в конформации правой спирали (10/1). Конформация транс-зигзага, установленная для синдиотактического ПММА, является особым случаем плоской или спиральной конформации.

В работе [31] изучено влияние сдвигающих реагентов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  и  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$  на спектры ЯМР  $^1\text{H}$  раствора атактического поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) в  $\text{CDCl}_3$  в интервале температур 28—100° С. Микроструктура радикального П-4-ВП, определенная из спектров  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  хорошо соответствует статистике Бернуlli с  $P_m=0,52$ . Показано, что индуцированные введением  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  сдвиги сигналов протонов в спектре полимера обусловлены псевдоконтактным взаимодействием. Значения геометрического фактора были рассчитаны для фрагментов макромолекулы с регулярными изо- или синдиопоследовательностями. Конформации полимера определяли исходя из максимальной вероятности совпадения экспериментальных и расчетных значений индуцированных сдвигов. Было показано, что содержание структур  $[2_1]=47$  мол. % (TTGG),  $[Z_s]=28$  мол. % (транс-зигзаг) и  $[3_1]=25$  мол. % (изотактическая) согласуется с предложенной моделью микротактичности П-4-ВП. Из температурной зависимости сдвигов сигналов  $^1\text{H}$  был сделан вывод об изменении соотношения конформаций П-4-ВП в направлении роста содержания синдио-транс-формы.

Аналогичным образом  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  был использован для определения содержания конформации TGT последовательности COCCOC в полиэтиленгликоле [25]. При введении европия в раствор полимера сигналы ЯМР, относящиеся к этиленовым протонам в полимерных сегментах,

разделяются на четыре группы сигналов от этиленовых протонов, близких к концу цепи, и синглет в слабом поле от TGT. Содержание формы TGT быстро увеличивается с ростом среднечисленной молекулярной массы полимера.

### 3. Анализ характера чередования мономерных звеньев вдоль цепи сополимера

Использование ЛСР позволяет получить обширную информацию о распределении мономерных звеньев вдоль цепи сополимеров, недоступную другим методам физико-химического анализа [32]. Необходимым условием применимости сдвигающих реагентов для анализа микроструктуры сополимеров является, как и в случае гомополимеров, наличие атомов с неподеленной парой электронов (азота или кислорода) в основной или боковой цепях. К числу изученных сополимеров с атомом азота в боковой цепи относятся сополимеры акрилонитрила с 1,3-диолефинами [33—37], а с атомом кислорода — сополимеры MMA [38—40] и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с 1,3-диолефинами [41—43], метакрилата со стиролом [44], а также этилена с винилацетатом [45]. Несмотря на сложность интерпретации спектров, метод ЛСР успешно применен к сополиконденсатам, содержащим атом кислорода в основной цепи [46, 49].

В основе метода ЛСР применительно к сополимерам, содержащим гетероатом в боковой цепи, лежит тот факт, что сигналы триад, обладающих большим количеством координационных центров, например, CN или CO и, следовательно, большим числом полярных (P) мономерных звеньев, испытывают больший индуцированный лантанидом сдвиг, чем триады, содержащие преимущественно неполярные (H) звенья. Величина индуцированного парамагнитного сдвига сигналов от триад увеличивается в рядах HPH < HPP < PPP, HNH << HNP < PNP [32—34]. На этом основании проведены отнесения сигналов в спектрах, которые хорошо согласовались с результатами, полученными спектроскопией ЯМР  $^{13}\text{C}$  [47], и с существующими статистическими теориями, описывающими характер роста полимерной цепи [37—42].

На рис. 4 представлены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сополимера изопрена (I) с акрилонитрилом (A) до и после введения Eu(fod)<sub>3</sub>. Из рис. 4б видно, что после добавления Eu(fod)<sub>3</sub>, в раствор сополимера сигналы от различных триад, содержащих звенья акрилонитрила, разделяются и смешиваются в слабое поле. На рис. 5 приведены зависимости величины индуцированного парамагнитного сдвига от соотношения Eu(fod)<sub>3</sub>: сополимер для сигналов сополимера изопрена с акрилонитрилом. Величина индуцированного сдвига сигналов увеличивается в рядах: ИАИ < ИАА < ААА; ИИИ << ИИА < АИА; CH<sub>3</sub> < CH<sub>2</sub>-И <= CH < CH<sub>2</sub>-A < CHCN [36, 37]. Последний ряд доказывает координацию европия на азоте нитрогруппы.

Значения интегральных интенсивностей сигналов от различных триад дают информацию о микроструктуре и позволяют найти статистику распределения мономерных звеньев вдоль цепи. На рис. 6 показана зависимость триадного состава сополимеров изопрена с акрилонитрилом, полученных сополимеризацией в массе от содержания акрилонитрила [A]. Асимметрия расположения максимумов на кривых свидетельствует о том, что характер роста цепи сополимера не соответствует статистике Бернуlli и о том, что существуют взаимно противоположные тенденции формирования цепи мономерными звеньями: изопрен стремится к гомо-, а акрилонитрил — к гетерополимеризации [33].

Аналогичным методом проведено изучение микроструктуры промышленных бутадиенитрильных каучуков СКН-18, -26 и -40 с различным содержанием акрилонитрила [34]. Отсутствие индуцированного введением Eu(fod)<sub>3</sub> сдвига сигнала от 1,2-структур бутадиена и разделения его на компоненты позволило сделать вывод об изоляции 1,2-структур внутри микроблоков бутадиена.

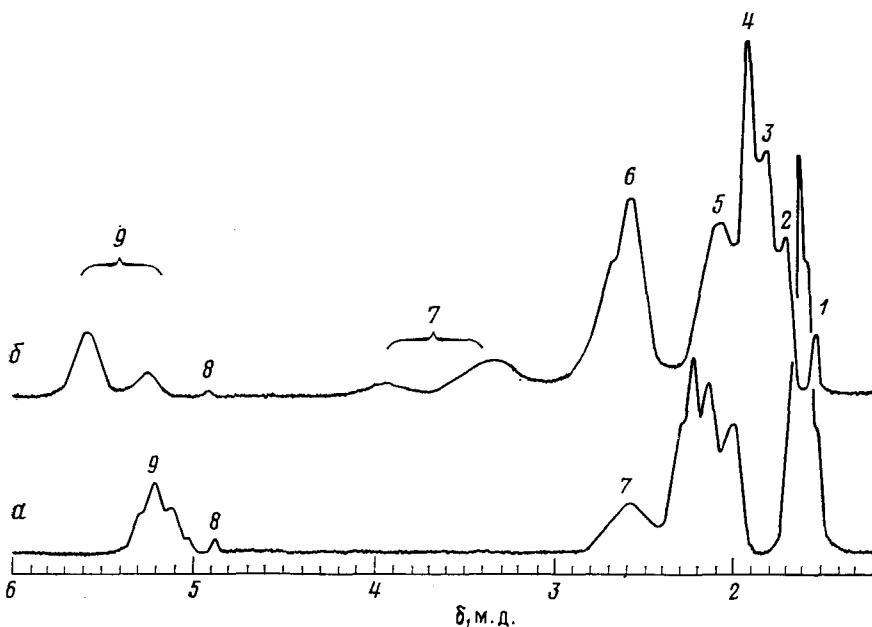


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  раствора сополимера изопрена (И) с акрилонитрилом (А) (51,2 мол.-% А) в  $\text{CDCl}_3$ : а — без добавления, б — после добавления  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  при отношении масс  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : сополимер, равном 1 : 1. Отнесение сигналов: 1 —  $\text{CH}_3\text{-III}$ ; 2 —  $\text{CH}_2\text{-AII}$ ; 3 —  $\text{CH}_2\text{-IIIA}$ ; 4 —  $\text{CH}_3\text{-AIA}$ ; 5 —  $\text{CH}_2\text{-AIIA}$ ; 6 —  $\text{CH}_2\text{-AIA+AAI+AAA}$ ; 7 —  $\text{CH}-\text{CN}$ ; 8 — 1,2-И; 9 —  $=\text{CH}-\text{IIII+AIID+AIAD}$  [35]

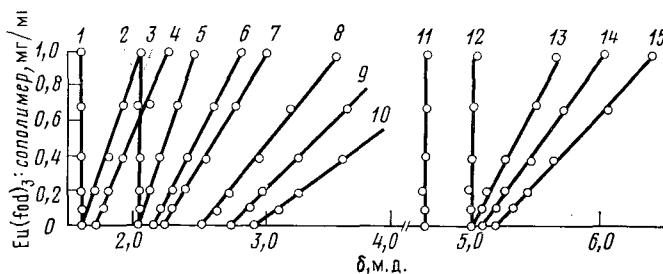


Рис. 5. Зависимость величины индуцированного парамагнитного сдвига сигналов ЯМР  $^1\text{H}$  триад и тетрад в спектре сополимера изопрена с акрилонитрилом (40 мол.-% А) от концентрации  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : сополимер  $\text{CH}_3$ : 1 — ИИИ, 2 — ИИА;  $\text{CH}_2$ : 3 — ИИА, 4 — ИАИ, 5 — ИААИ, 6 — ИААА, 7 — АААА;  $\text{CH}_2$ : 8 — ИАИ, 9 — ИАА, 10 — ААА, 11 — 1,2-И;  $=\text{CH}_2$ ,  $=\text{CH}$ : 12 — ИИИ, 13 — АИИ, 14 — АИА, 15 — ААИА [36]

В ряде работ [38—40] представлены результаты анализа микроструктуры сополимеров метилметакрилата (ММА) с 1,3-диолефинами методом сдвигающего реагента. Авторы работы [38] использовали  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  для определения микроструктуры сополимеров MMA с изопреном. Установлено, что характер роста цепи сополимеров, полученных в масле, подчиняется статистике Маркова первого порядка с константами сополимеризации  $r_{\text{MMA}}=0,26$  и  $r_i=0,625$ .

Статистикой Маркова первого порядка описывается также сополимер хлоропрена с MMA, поскольку содержание в нем пентад со звеном MMA в центре, определенное по расщеплению метоксильного сигнала при введении  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ , согласуется с рассчитанным по константам сополимеризации [39].

На рис. 7 показаны области сигналов от олефиновых и метоксильных протонов сополимера бутадиена (Б) с MMA (М) [40]. При добавлении  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  в раствор сополимера эти сигналы разделяются на сигналы от триад. Величина индуцированного парамагнитного сдвига сигналов увеличивается в рядах  $\text{БББ} \ll \text{ББМ} < \text{МБМ}$ ;  $\text{БМБ} < \text{БММ} < \text{МММ}$ ;  $-\text{CH}_2\text{-B} < =\text{CH}- < -\text{CH}_2\text{-M} < -\text{OCH}_3 < -\text{CCH}_3$ . Величины индуциро-

ванных сдвигов свидетельствуют о координации европия на карбоксильном и эфирном атомах кислорода.

Информация о микроструктуре сополимеров, полученная с помощью ЯМР-спектроскопии с использованием сдвигающих реагентов, позволяет судить о механизме и топохимии процесса сополимеризации. В работах [32, 33, 35—37, 40], например, установлена зависимость микроструктуры эмульсионных сополимеров изопрена с акрилонитрилом и бутадиена с ММА от стабильности слоя поверхностноактивного вещества (ПАВ) на поверхности полимерно-мономерной частицы. На рис. 8 отчетливо видна связь между критерием стабильности слоя ПАВ (полуширина  $\Delta v_{1/2}$ ) сигнала от  $(\text{CH}_2)_n$  в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смешанных мицелл алкилсульфоната натрия (АСН) с дрэзинатом калия (ДРК) [48] и триадным составом

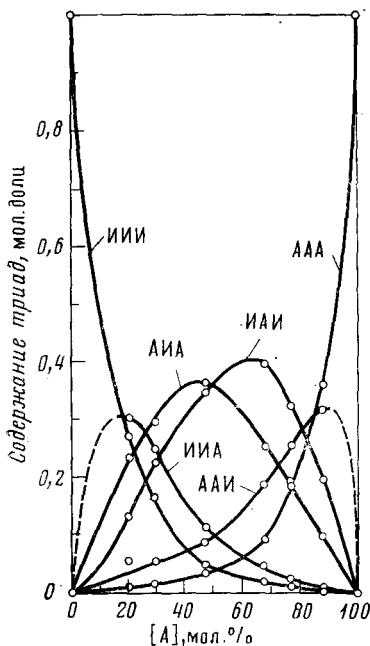


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость триадного состава сополимеров в массе изопрена с акрилонитрилом от содержания акрилонитрила [32]

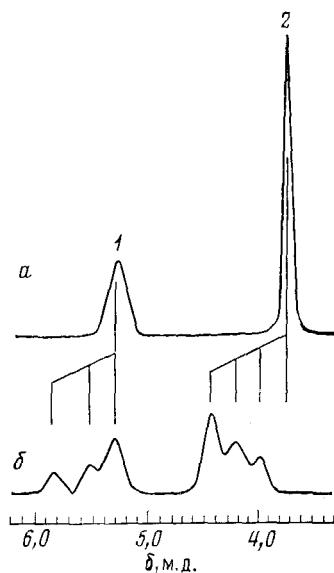


Рис. 7

Рис. 7. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  раствора сополимера бутадиена с ММА в  $\text{CCl}_4$ : а — без добавления, б — после добавления  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ; 1 —  $\text{CH}=\text{}$  (МБМ, ББМ, БББ), 2 —  $\text{OCH}_3$  — (МММ, ММБ, БМБ). Сигналы от триад перечислены в направлении повышения поля [40]

полученных в этих системах сополимеров [35, 37]. Характер роста цепи эмульсионных сополимеров изопрена с акрилонитрилом описывается статистикой Маркова второго порядка [35].

Аналогичные результаты по влиянию стабильности слоя ПАВ на микроструктуру получены для эмульсионных сополимеров бутадиена с ММА [40]. В качестве ПАВ использованы соли жирных кислот, отличающиеся длиной метиленовой цепи или числом и положением двойных связей, а следовательно, и стабильностью слоя ПАВ на поверхности полимерно-мономерных частиц. В частности, увеличение длины метиленовой цепи приводит к росту плотности упаковки и стабильности слоя ПАВ [40]. Из рис. 9 видно, что зависимости содержания блочных и альтернативных триад в сополимерах от длины метиленовой цепи линейны. Характер роста цепи эмульсионных сополимеров бутадиена с ММА подчиняется статистике Маркова первого порядка. Полученные результаты позволили различить зоны протекания гомополимеризации мономеров различной полярности [35, 36, 40].

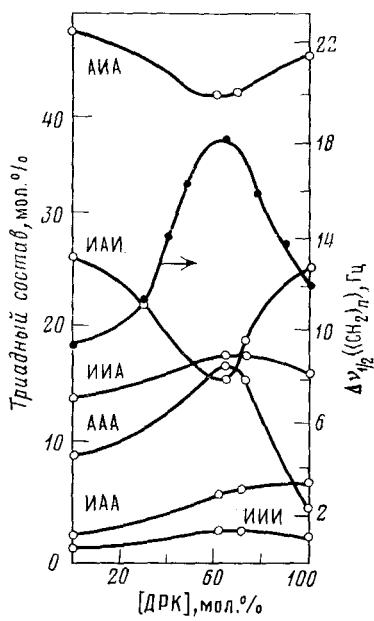


Рис. 8

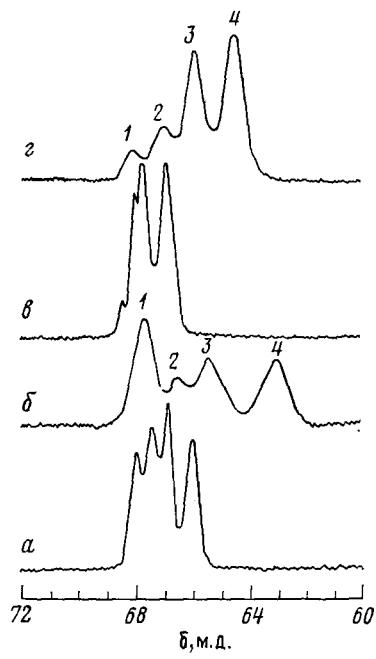


Рис. 10

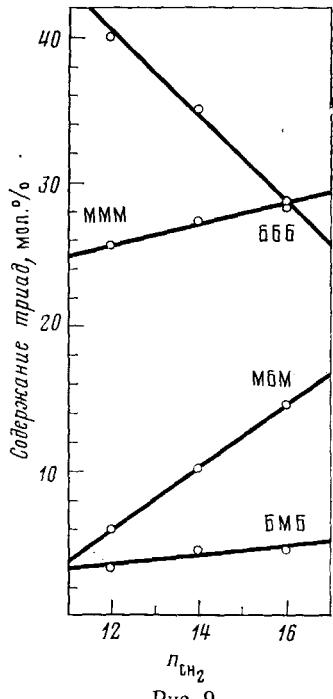


Рис. 9

Сдвигающий реагент  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  использован также для анализа микроструктуры сополимеров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов (К) с изопреном (И), полученных радикальной сополимеризацией в массе и в растворе [41—43]. При введении  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  сигнал от олефиновых протонов разделялся на три компоненты, которые были отнесены к триадам ИИИ, ИИК и КИК (перечислены в направлении убывания поля) [41]. Полученные экспериментальные значения содержания триад хорошо согласуются с рассчитанными по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  и по значениям независимо определенных (при сополимеризации непосредственно в датчике спектрометра ЯМР) констант сополимеризации. Высокое содержание триад

КИК подтверждает склонность изучаемых сополимеров к альтернированию [42].

Введение Eu(fod)<sub>3</sub> в раствор сополимера метакрилата со стиролом способствует улучшению разрешения в спектре сигналов от триадных конфигураций, дающих вклад в сигнал от группы OCH<sub>3</sub> [44]. Ориентация молекулы ЛСР на цепи сополимера определяется стерическим влиянием ароматического ядра.

С помощью Eu(fod)<sub>3</sub> расшифрованы спектры ЯМР <sup>1</sup>H сополимеров этилена с винилацетатом [45]. Сдвинутые сигналы от протонов ацетатного метила и метина были отнесены к триадным последовательностям винилацетата, и их содержание сопоставлено с рассчитанным на основании модели Бернулли. Сравнение показало хорошее совпадение результатов.

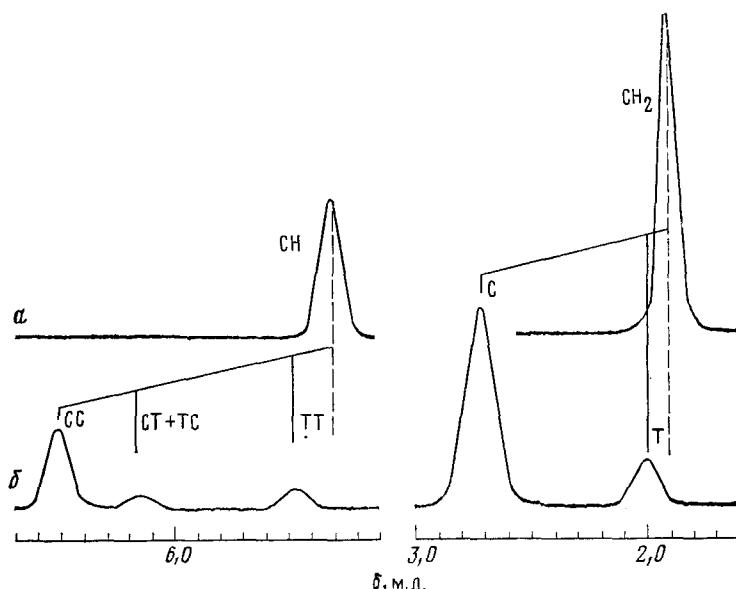


Рис. 11. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H раствора полибутадиена в CDCl<sub>3</sub> до (а) и после (б) введения AgNO<sub>3</sub>—Eu(fod)<sub>3</sub> [55]

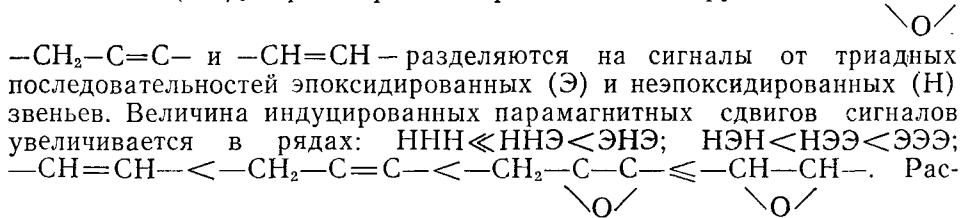
Спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H с применением Eu(fod)<sub>3</sub> и Pr(fod)<sub>3</sub> в качестве ЛСР использована для анализа распределения мономеров в цепи сополиарилатов на основе диметил-бис-фенола, фенолфталеина и ди-хлорангидрида терефталевой кислоты, полученных высокотемпературной поликонденсацией в  $\alpha$ -хлорнафталине [46]. На основании расщепления в присутствии сдвигающего реагента сигнала при 8,40 м. д. от ди-хлорангидрида терефталевой кислоты на пики от триад были определены коэффициенты нерегулярности цепи сополиарилатов. Установлено, что в сополиарилате, синтезированном при изокинетической для данной системы температуре (200° С), звенья сополимеров распределены вдоль цепи по закону случая, а в сополиарилатах, полученных при иных температурах, наблюдается тенденция к образованию блоков сополимеров.

Использование ЛСР дает хороший эффект в спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C, что продемонстрировано на примере анализа распределения последовательностей по «безнадежным» в смысле отнесения сигналов спектрам гомо- и сополимеров 1,3,5-триоксана и 1,3,5-триоксепана с 1,3-диоксоланом [49].

В любом случае применение ЛСР в спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C улучшает разрешение сигналов. Например, Pr(fod)<sub>3</sub> был использован [50] для разделения метиновых сигналов сополимеров винилхлорида (ВХ) с винилацетатом (ВА) и винилпропионатом (ВП). Из спектров ЯМР <sup>13</sup>C, показанных на рис. 10 видно, что метиновый сигнал при введении

$\text{Pr}(\text{fod})_3$  разделяется на четыре пика, соответствующих различным триадным конфигурациям.

Подход, аналогичный описанному для сополимеров, использован для изучения распределения эпоксидных групп в эпокси-*цис*-полибутадиеновых и эпокси-*цис*- и -*транс*-полипентенамерах при различной степени эпоксидирования методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  [51] и  $^{13}\text{C}$  [52]. При введении  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  в раствор полимера сигналы от групп  $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-$ ,



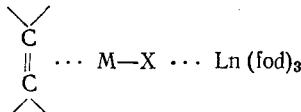
— разделяются на сигналы от триадных последовательностей эпоксидированных ( $\mathcal{E}$ ) и неэпоксидированных ( $\mathcal{H}$ ) звеньев. Величина индуцированных парамагнитных сдвигов сигналов увеличивается в рядах:  $\mathcal{H}\mathcal{H}\mathcal{N} < \mathcal{H}\mathcal{N}\mathcal{E} < \mathcal{E}\mathcal{N}\mathcal{E}; \mathcal{H}\mathcal{E}\mathcal{N} < \mathcal{H}\mathcal{E}\mathcal{E} < \mathcal{E}\mathcal{E}\mathcal{E}$ .

чет показал, что распределение эпоксидных звеньев в эпоксиполиалкенилах подчиняется статистике Бернулли.

#### 4. Распределение *цис*- и *транс*-звеньев в полимерах, не содержащих полярных групп

Метод сдвигающего реагента получил широкое распространение при анализе микроструктуры полимеров и сополимеров, содержащих звенья с полярными группами. Этот метод, однако, может дать полезную информацию о микроструктуре полимерных цепей, содержащих двойные связи, но без полярных групп. Одним из способов «посадки» лантанида на полимер является селективная химическая модификация полимерной цепи, например, эпоксидирование. Следует отметить, однако, что селективная химическая модификация сопряжена со значительными трудностями.

Недавно [53] предложено использовать для олефинов лантанидные сдвигающие реагенты в комбинации с солями  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ , которые способны образовывать  $\pi$ -комплексы с олефинами и комплексы с лантанидами типа:



где  $\text{M}$  — атом металла, а  $\text{X}$  — группа, способная к координации с лантанидом.

В работах [54, 55] показана возможность «посадки»  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  на  $\pi$ -комpleксы двойных связей полимерной цепи с  $\text{AgNO}_3$ . Этот метод, основанный на установленном ранее [56] факте различия констант устойчивости  $\pi$ -комплексов серебра с *цис*- и *транс*-олефинами, дает возможность различать *цис*- (С) и *транс*- (Т) изомеры, а также диады СС, СТ(ТС) и ТТ без дейтерирования и спин-спиновой связки при любых рабочих частотах спектрометра ЯМР  $^1\text{H}$ .

На рис. 11 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов полибутадиена до и после введения системы  $\text{AgNO}_3$ — $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . После введения сдвигающего реагента сигналы от метиленовых и олефиновых протонов полибутадиена расщепляются на две (*цис*- и *транс*-) и три (СС, СТ(ТС), ТТ) компоненты. Величина индуцированного парамагнитного сдвига увеличивается линейно до соотношения по массе  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ :полибутадиен = 3 : 1, а затем зависимости выходят на плато вследствие исчерпывания мест возможной координации на молекуле полимера.

\* \* \*

Таким образом, использование ЛСР для анализа микроструктуры высокомолекулярных соединений и выяснения механизма полимеризации именно тех полимеров, в спектрах ЯМР которых сигналы от моно-

мерных или стереопоследовательностей не разрешены, весьма эффективно. Выяснение соответствия характера роста цепи тому или иному типу статистики позволяет обнаружить влияние тонких эффектов межмолекулярной ассоциации [57] на механизм полимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Heatley F. Nucl. Magn. Reson., 1980, v. 9, p. 204.
2. Randall J. C. Polymer Sequence Determination.  $^{13}\text{C}$  NMR Method. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1977.
3. Harris R. K., Packer K. J., Say B. J. Macromol. Chem., 1981, Suppl. 4, p. 117.
4. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 164.
5. Yoon D. V., Flory P. J. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 562.
6. Bloembergen N., Dickinson W. C. Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 179.
7. McConnel H. M., Robertson R. E. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 1361.
8. Solomon J. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 559.
9. Bleaney B. J. Magn. Reson., 1972, v. 8, p. 91.
10. Hinchey C. C. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5160.
11. Слоним И. Я., Булат А. Х. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1976.
12. Reuben J. In: Progress in NMR Spectroscopy, v. 9. New York: Pergamon Press, 1973, part 1, p. 1.
13. NMR Shift Reagents/Ed. by R. E. Sievers. New York: Acad. Press, 1973.
14. Orrell K. G. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, v. 9. London: Acad. Press, p. 1.
15. Золин В. Ф., Коренева Л. Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980.
16. Барсуков Л. И., Шапиро Ю. Е., Викторов А. В., Быстров В. Ф., Бергельсон Л. Д. Биоорган. химия, 1976, т. 2, с. 1404.
17. Webb G. A. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, v. 6. London: Acad. Press, 1975, p. 1.
18. Katritzky A. R., Smith A. Tetrahedron Letters, 1971, v. 21, p. 1765.
19. Guillet J. E., Peat I. R., Reynolds W. F. Tetrahedron Letters, 1971, v. 38, p. 3493.
20. Amiya S., Ando I., Chujo R. Polym. J., 1973, v. 4, p. 385; 1974, v. 6, p. 194.
21. Chujo R., Koyama K., Ando I., Inoue Y. Ibid., 1972, v. 3, p. 394.
22. Булат А. Х., Грунов А. Г., Урман Я. Г., Романов Л. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2203.
23. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Барштейн Р. С., Калинина В. С. Там же, 1975, т. 17А, с. 1530.
24. Булат А. Х., Калинина В. С., Аришава Б. М., Урман Я. Г., Барштейн Р. С., Слоним И. Я. Там же, 1976, т. 18А, с. 2472.
25. Okada T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 155.
26. Angyal S. J., Greeves D., Pickles V. A. Chem. Commun., 1974, p. 589.
27. Iida M., Hayase Sh., Araki T. Makromolecules, 1978, v. 11, p. 490.
28. D'Hondt C. G., Lenz R. W. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 261.
29. Kricheldorf H. R., Hull W. E. Makromol. Chem., 1980, B. 181, S. 507.
30. Inoue Y., Konno T. Ibid., 1978, B. 179, S. 1311.
31. Воронцов Е. Д., Русак А. Ф., Гусев В. В., Филиппова Е. Е., Николаев Н. Н., Евдаков В. П. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 1415.
32. Шапиро Ю. Е. В кн.: Современные достижения ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Ташкент: ФАН, 1979, с. 3.
33. Shapiro Yu. E., Shwetsow O. K., Mironova N. M., Turov B. S. Abstracts, VI Int. Symp. on Magnetic Resonance. Banff, Alberta (Canada), 1977, p. 51.
34. Дозорова Н. П., Шапиро Ю. Е., Захаров Н. Д. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 428.
35. Svecov O. K., Mironova N. M., Sapiro Yu. E., Petuchev N. P., Erofeev V. Yu., Ersov A. A., Dozorova N. P., Sivaeva T. D., Ustavscikov B. F. Faserforsch. u. Textiltechn., 1977, B. 28, S. 27.
36. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Швецов О. К. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 393.
37. Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П., Ершов А. А. Высокомолек. соед., 1978, т. 20 Б, с. 328.
38. Suzuki T., Mitan K., Takegami Y., Furukawa J., Kobayashi E., Arai Y. Polymer J., 1974, v. 6, p. 496.
39. Okada T., Izuhara M., Hashimoto T. Ibid., 1975, v. 7, p. 1.
40. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Миронова Н. М., Балыбердина Т. Г. Высокомолек. соед., 1981, т. 23 А, с. 1374.
41. Ерофеев В. Ю., Миронова Н. М., Мусабеков Ю. Ю., Шапиро Ю. Е., Уставщиков Б. Ф. Там же, 1978, т. 20 Б, с. 63.
42. Мусабеков Ю. Ю., Ерофеев В. Ю., Шапиро Ю. Е., Москвин А. Ф., Миронова Н. М., Уставщиков Б. Ф. Там же, 1979, т. 21 А, с. 1938.
43. Шапиро Ю. Е., Мусабеков Ю. Ю., Ерофеев В. Ю., Миронова Н. М. VII Междунар. симп. «Полимеры-80». Варна, 1980, с. 60.
44. Natansohn A., Maxim S., Feldman D. Bull. Inst. Politehn. Iasi, sect. 2: Chim. Ing. Chim., 1980, v. 26, p. 83.
45. Okada T., Ikushige T. Polymer J., 1977, v. 9, p. 121.

46. Матленгевич М., Турска Э. VIII Междунар. микросимпозиум по поликонденсации. Тезисы докл. Алма-Ата, 1981, с. 65.
47. Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Уставицков Б. Ф. Высокомолек. соед., 1976, т. 18 Б, с. 736.
48. Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозоров Н. П., Еришев А. А. Коллоидн. ж. 1976, т. 38, с. 943.
49. Fleischer D., Schulz R. C. Makromol. Chem., 1972, B. 152, S. 311; 1975, B. 176, S. 677.
50. Okada T., Hashimoto K., Ikushige T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 1821.
51. Туров Б. С., Кошелев Н. А., Шапиро Ю. Е., Мусабеков Ю. Ю., Быкова В. Н., Антонов Э. Л. Высокомолек. соед., 1981, т. 23 Б, с. 216.
52. Hayashi O., Kimura K., Ooi Y., Ueno H. Kobunshi Ronbunshu, 1980, v. 37, p. 327; РЖ Хим., 1980, 19C6.
53. Evans D. F., Tucher J. N., Villaridi G. C. Chem. Commun., 1975, p. 205.
54. Приказчикова Н. П., Шапиро Ю. Е., Туров Б. С., Ефимов В. А. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. «Каучуки эмульсионной полимеризации общего назначения». М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1982, с. 94.
55. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Ефимов В. А. Высокомолек. соед., 1983, т. 25 А, с. 712.
56. Muhs M. A., Weiss F. T. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4697.
57. Plochocka K. J. Makromol. Sci., Rev. Makromol. Chem., C, 1981, B. 20, S. 67.

Ярославский политехнический  
институт