

О СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ ПОЛИИЗОПРЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ

© Д. В. Стяжкин, Н. М. Шишлов, А. Н. Лобов, С. В. Колесов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71
E-mail: styazhkin.dv@yandex.ru

Поступила в Редакцию 22 июля 2022 г.
После доработки 6 февраля 2023 г.
Принята к публикации 2 марта 2023 г.

Показано, что надежное определение стереоизомерного состава полиизопрена, получаемого в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолия с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием, методом ЯМР-спектроскопии возможно только при тщательном удалении следов соединений гадолия, являющихся сильными релаксантами в процессах магнитно-резонансной визуализации. Отмечено, что при определении стереоизомерного состава полиизопрена методом ИК-Фурье-спектроскопии более надежные результаты достигаются при построении отдельных базовых линий для каждой из полос поглощения.

Ключевые слова: ЯМР-спектроскопия; ИК-спектроскопия; полиизопрен; стереорегулярность; лантанидные катализаторы Циглера–Натта; гадолий

DOI: 10.31857/S0044461822100073; EDN: ADRONV

Свойства натурального каучука прежде всего обусловлены его строением, т. е. исключительно высоким (до 100%) содержанием 1,4-*цис*-звеньев. Еще не разработан эффективный и технологичный метод получения синтетического каучука, максимально близкого по стереорегулярности к натуральному каучуку, хотя в литературе описаны полиизопрены, содержащие до 99.5–99.9% 1,4-*цис*-звеньев, полученные в присутствии некоторых лантанидных катализаторов. При этом используемые каталитические системы отличаются крайне сложным строением, а полимеры, полученные в их присутствии, — низкими выходами [1, 2]. Полимеры, полученные в присутствии промышленных катализаторов на основе соединений титана, ванадия, неодима, характеризуются спектроскопически определяемым содержанием 1,4-*цис*-звеньев до 97–98.5%. Неодимовые катализаторы Циглера–Натта на основе изопропанольных сольватов хлорида неодима являются наиболее *цис*-специфичными, и при их использовании в стереоизомерном составе полиизопрена 1,4-*транс*-звеньев не обнаружено [3].

Важно отметить, что неоспоримыми преимуществами синтетического полиизопрена являются предсказуемость его свойств и более легкая модифицируемость по сравнению с натуральным каучуком, включая возможность регулирования молекулярно-массового распределения и соответственно возможность получения полимеров с заданными свойствами. Возможным решением проблемы получения полиизопренов, максимально близких по содержанию 1,4-*цис*-звеньев к натуральному каучуку, может оказаться использование катализаторов на основе соединений гадолия, получаемых по той же технологии, что и неодимовые катализаторы Циглера–Натта на основе изопропанольных сольватов хлорида неодима. Полимеры, полученные в присутствии таких гадолиниевых катализаторов, характеризуются высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев (99% и выше) [4–6].

В настоящее время усилия синтетиков и технологов направлены на повышение стереорегулярности полиизопрена. В связи с этим приобретает особое значение надежность и достоверность результатов

спектральных анализов стереоизомерного состава каучуков.

Многие исследователи прибегают к определению состава звеньев методом ИК-спектроскопии [7]. Более точным методом изучения строения полидиенов является ЯМР-спектроскопия, так как сигналы 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*-, 3,4- и 1,2-звеньев хорошо разделяются и интегрируются в ЯМР-спектрах высокого разрешения. В настоящее время оба метода успешно используются для определения стереоизомерного состава, однако присутствие следов гадолиния может снижать разрешение сигналов в ЯМР-спектрах.

Цель исследования — разработка способа определения стереоизомерного состава полиизопрена, полученного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием, спектральными методами.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы полиизопренов, полученных в присутствии гадолиниевых и неодимовых катализаторов Циглера–Натта на основе изопропанольных сольватов хлоридов лантанидов. Синтез $GdCl_3$ осуществляли путем растворения Gd_2O_3 в изопропанол, насыщенном HCl. Полученный хлорид сушили на вакуумном насосе до постоянной массы. Операции по приготовлению катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием $\{GdCl_3 \cdot n(i-PrOH) \cdot Al(i-Bu)_3\}$, и полимеризации изопрена проводили в атмосфере аргона. Катализатор готовили путем добавления сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом в виде суспензии в толуоле к раствору $Al(i-Bu)_3$ в толуоле с последующей выдержкой при перемешивании в течение 1 ч при температуре $-20^\circ C$. Время созревания катализатора — 24 ч (комнатная температура). Полимеризацию изопрена проводили при различном мольном соотношении Al/Gd, концентрации катализатора и составе сольватного комплекса ($n = 0.9-1.86$).

Полимеризацию проводили в колбе, снабженной резиновой крышкой (для ввода реагентов), резьбовым соединением, удерживающим крышку на горле колбы, и якорем для магнитной мешалки [8]. Расчетное количество изопрена, толуола и катализатора вводили в колбу и перемешивали на магнитной мешалке заданное время. Остановку полимеризации проводили путем добавления метанола, содержащего 0.5% ионола. Выпавший полимер промывали метанолом. Для спектральных исследований образцы полимера

дополнительно трижды переосаждали из раствора в толуоле метанолом, содержащим 0.1% ионола и 0.1% HCl. Полученные полимеры сушили в вакууме до постоянной массы. Выход определяли гравиметрически.

Гадолиния(III) оксид (ГДО-Д, ООО «НПФ Невский химик») сушили в вакууме до постоянной массы, толуол (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), гексан (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ») очищали кипячением над металлическим натрием в течение 6 ч, затем перегоняли над триизобутилалюминием, тетрагидрофуран (х.ч., АО «ЭКОС-1») выдерживали 24 ч над КОН, затем перегоняли над металлическим натрием, изопрен (техн. 99%, Sigma-Aldrich I19551) очищали от стабилизатора, затем перегоняли над триизобутилалюминием и гадолиниевым катализатором. Метанол (х.ч., АО «ВЕКТОН») очищали простой перегонкой, изопропиловый спирт (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ») очищали простой перегонкой и абсолютировали. HCl (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), ионол («А», АО «Химреактивснаб»), раствор триизобутилалюминия в толуоле (высш. сорт, АО «Синтез-Каучук»), кальций хлористый (ч., АО «Химреактивснаб»), оксид алюминия (ч.д.а., АО «Химреактивснаб»), гидроксид калия (х.ч., АО «Химреактивснаб»), натрий металлический (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») использовали без дополнительной очистки. Аргон (высш. сорт, с содержанием Ar не менее 99.993%, Linde) очищали через систему колонок, заполненных прокаленными оксидом алюминия и хлористым кальцием.

Молекулярные массы и полидисперсность образцов полиизопрена определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе AV500 (Bruker Corp.), который калиброван по полистирольным стандартам (PSS SDV 5 мкм 10^3 \AA , кат. номер 1062901; 10^5 \AA , кат. номер 1062804; 10^6 \AA , кат. номер 1070402; Polymer Standart Service USA, Inc.). В качестве элюента использовали тетрагидрофуран.

Микроструктуру полиизопрена определяли методами ЯМР- и ИК-Фурье-спектроскопии.

Спектры ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C зарегистрированы на импульсном спектрометре Avance-III (Bruker Corp.) с рабочей частотой 500.13 МГц (1H) и 125.47 МГц (^{13}C) с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом PABBO (Bruker Corp.) при постоянной температуре образца 298 К. Химические сдвиги в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C приведены в м. д. относительно сигнала дейтерированного хлороформа (δ_H 7.26 м. д. и δ_C 77.06 м. д.). Спектры ЯМР 1H были зарегистрированы в ходе восьми сканов со спектральной шириной 10 кГц и 64 К точек данных, что обеспечивает цифровое разрешение ~ 0.5 Гц (длительность 90° импульса 11.5 мкс). Задержка между импульсными после-

довательностями устанавливалась для достижения полной релаксации и составляла 30 с. Спектры ЯМР ^{13}C с подавлением по протонам WALTZ-16 (метод широкополной развязки от протонов, основанный на составном импульсе) были зарегистрированы при следующих условиях: спектральное окно — 29.8 кГц, количество точек — 64К, длительность возбуждающего импульса (30°) — 3.2 мкс, релаксационная задержка — 2 с, количество проходов — 8192–24 576, экспоненциальное уширение линий — 1 Гц. Редактирование спектров ^{13}C ЯМР проводилось на основании экспериментов DEPT-90 и DEPT-135 (метод стимулированного переноса поляризации без искажений; DEPT-90 и DEPT-135 — подвиды DEPT-эксперимента с 90° или 135° протонным рефокусирующим импульсом) [9]. Длительность импульса, регенерирующего поперечную намагниченность, составляла 6 (DEPT-90) и 9 мкс (DEPT-135), рефокусирующая задержка $1/2J$ — 3.5 мс, 64К точки накоплены в течение 256 проходов, спектральное окно — 29.8 кГц, экспоненциальное уширение линий — 1 Гц.

Двумерные спектры зарегистрированы в стандартных режимах многоимпульсных последовательностей программного обеспечения прибора. Спектры $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ gsCOSY (гомоядерная корреляционная спектроскопия с градиентной селекцией сигналов) зарегистрированы со следующими параметрами: размер матрицы 4К на 1024 эксперимента при спектральном окне 4.5 кГц, при обработке использовалась синусоидальная–колоколообразная взвешивающая функция для $F1$ и $F2$ проекций [ssb (коэффициент сдвига функции) = 2]. Спектры $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ gsHSQC (одноквантовая корреляционная спектроскопия с градиентной селекцией сигналов) [10] зарегистрированы с задержкой $d4$, оптимизированной под наблюдение $J_{\text{CH}} = 145$ Гц, размер матрицы составил 4К на 1024 эксперимента, 4.5 кГц для $F2$ -проекции и 20.1 кГц — для $F1$ -проекции. Спектры $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ gsHMBC (гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия с градиентной селекцией сигналов) [11, 12] (размер матрицы 4К на 1024 эксперимента, 4.5 кГц для $F2$ -проекции и 27.7 кГц — для $F1$ -проекции) зарегистрированы с задержкой $d6 = 71.4$ мс ($\text{cnst}13 = 7$ Гц). При регистрации спектра $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY (ядерная спектроскопия с эффектом Оверхаузера) [13] кислород из образца удаляли током аргона в течение 10 мин перед проведением эксперимента. Для записи спектра $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY использовалась матрица 4К на 512 экспериментов со спектральным окном 4.5 кГц, время смешения $d8 = 0.5$ с. Массовая концентрация полимера в образцах составляла 30 г·л $^{-1}$.

ИК-спектры регистрировали на приборе IRPrestige-21 (Shimadzu Europa GmbH). Образцы полимера готовили на диске из NaCl (диаметр 41 мм, толщина 3 мм, кат. номер 160-1167, Pike Technologies Inc.) в виде пленок из раствора полимера в гексане с массовой концентрацией 2.5 г·л $^{-1}$.

Расчет соотношений 1,4-*цис*- (C) и 3,4-звеньев (R) по ^1H ЯМР осуществляли по формулам [14]

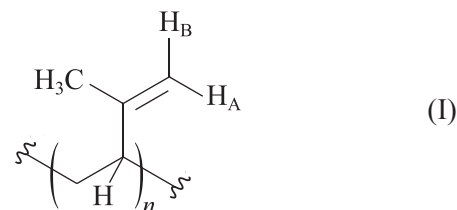
$$R = [S_4/(S_4 + 2S_5)] \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$C = 100\% - R, \quad (2)$$

где R — содержание 3,4-звеньев; C — содержание 1,4-*цис*-звеньев; S_4 — площадь пиков, соответствующих сигналам протонов H_A и H_B 3,4-звена (I); S_5 — площадь пика, соответствующего сигналу протона в области 5.12 м. д. 1,4-*цис*-звена.

Погрешность определения значений C методом ЯМР-спектроскопии составила 0.1%, методом ИК-спектроскопии — 0.2%.

Анализ интенсивности полос поглощения при 889 и 836 см $^{-1}$ ИК-спектра пленки полиизопрена в зависимости от выбора базовых линий выполнен с помощью программы OriginPro7.0.



Обсуждение результатов

В спектре полиизопрена, полученного в присутствии неодимового катализатора на основе сольватного комплекса хлорида неодима с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием, регистрируется сигнал метиновой группы 1,4-*цис*-звеньев и сигналы протонов терминальной двойной связи 3,4-звеньев $\delta_{\text{H}} 4.79$ и 4.86 м. д., позволяющие количественно оценить содержание этих звеньев в полимере (рис. 1, а). В то же время в спектре полиизопрена, полученного в присутствии гадолиниевого катализатора аналогичного состава, сигнал 1,4-*цис*-звеньев значительно уширен и полностью перекрывает область проявления сигнала 3,4-звеньев (рис. 1, б), что, вероятно, связано с наличием следовых количеств соединений гадолиния, который в растворе ведет себя как релаксант. Это не дает возможности не только точно определить стереоизомерный состав макромолекул полиизопрена, полученного в присутствии

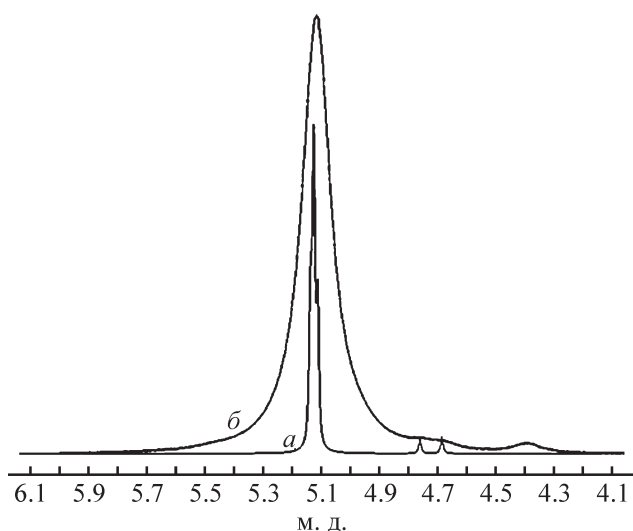


Рис. 1. ЯМР-спектр полиизопрена, полученного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса изопропанола, активированного триизобутилалюминием, с хлоридом неодима (а), хлоридом гадолиния (б).

гадолиниевого катализатора, но и вообще обнаружить на качественном уровне наличие 3,4-звеньев.

Известно, что соединения Gd^{3+} используются как компоненты контрастных агентов в магнитно-резонансной визуализации [15]. Катион Gd^{3+} имеет высокий спин (7/2) и большое количество неспаренных электронов, находящихся на внешней оболочке ($4f^7$), что делает его превосходным релаксантом, а не сдвигающим агентом [15]. Наличие неспаренных электронов в Gd^{3+} уменьшает времена релаксации T_1 и T_2 для всех ядер соединений в образце из-за дипольных взаимодействий между ядерными и электронными спинами. Другой особенностью Gd^{3+} является длительное время электронной релаксации, что приводит к высокой эффективности Gd^{3+} как релаксирующего агента даже при низких концентрациях [16].

В присутствии Gd^{3+} при концентрациях до 0.25 мМ значения T_1 могут снижаться от 2 до 10 раз в зависимости от концентрации Gd^{3+} , что позволяет уменьшить релаксационную задержку между импульсами икратно увеличить количество проходов. Аналогичное снижение наблюдается и для T_2 , но оно более выражено при концентрациях порядка 0.5 мМ и выше. Соответственно сигналы 1H и ^{13}C ЯМР в присутствии Gd^{3+} будут уширяться, и с увеличением концентрации Gd^{3+} до 1 мМ большинство резонансов будут представлены широкими сигналами [17]. Таким образом, вероятной причиной плохого разрешения сигналов 1H и ^{13}C ЯМР-спектров полиизопрена, полученного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопро-

панолом, активированного триизобутилалюминием, может быть наличие следов катализатора в полимере. Следовые количества Gd в полимере могут остаться вследствие плохой растворимости $GdCl_3$ в низших спиртах, используемых для выделения полимера из реакционной массы и его очистки переосаждением. В то же время в подкисленном метаноле $GdCl_3$, взятый в количестве, эквивалентном его содержанию в каталитической системе, полностью растворяется. Уже после одного переосаждения полиизопрена метанолом, содержащим 0.1% ионола и 0.1% HCl, наблюдалось явное улучшение качества спектров. После трех переосаждений удалось получить спектры с явным разделением сигналов 3,4- и 1,4-*цис*-звеньев.

Следует отметить, что присутствие небольшого количества ионов Gd^{3+} практически не влияет на вид полос поглощения в ИК-спектрах полученного нами полиизопрена, в частности, на отношение интенсивностей полос при 889 и 836 cm^{-1} .

Для оценки относительного содержания 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев методом 1H ЯМР использовался раствор полимера, полученного трехкратным переосаждением. Разрешение сигналов ЯМР-спектров (рис. 2), полученных после очистки от остатков каталитической системы, позволяет произвести точную оценку интегральных интенсивностей.

Структура и стереорегулярность полимера полиизопрена, полученного на основе гадолиниевого катализатора, установлена с помощью 1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектров с использованием двумерных корреляционных методик $\{^1H, ^{13}C\}$ HSQC-edited (одно-квантовая корреляционная спектроскопия, мультиплетно-редактированный вариант), $\{^1H, ^{13}C\}$ HMBC (гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия) и $\{^1H, ^1H\}$ COSY-DQF (двухквантовая фильтрованная гомоядерная корреляционная спектроскопия). DEPT-редактирование спектров $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР позволило провести первичное отнесение сигналов к CH_3 , CH_2 , CH и четвертичным группам. Положения сигналов в спектрах 1H и ^{13}C ЯМР определены в мультиплетно-редактированном варианте спектра HSQC (рис. 3) и подтверждены в HMBC-спектре.

Исследование микроструктуры полиизопренов, полученных в присутствии неодимовых и литиевых катализаторов, и ее сравнение с микроструктурой каучуков, полученных в присутствии титанового катализатора, приведено в работе Махиянова [18]. В этой работе отнесения сигналов 1H и ^{13}C ЯМР приведены для полиизопренов, содержащих наряду с 1,4-*цис*-полиизопреном дефекты 3,4-присоединения и 1,4-*транс*-звеньев, причем ряд отнесений

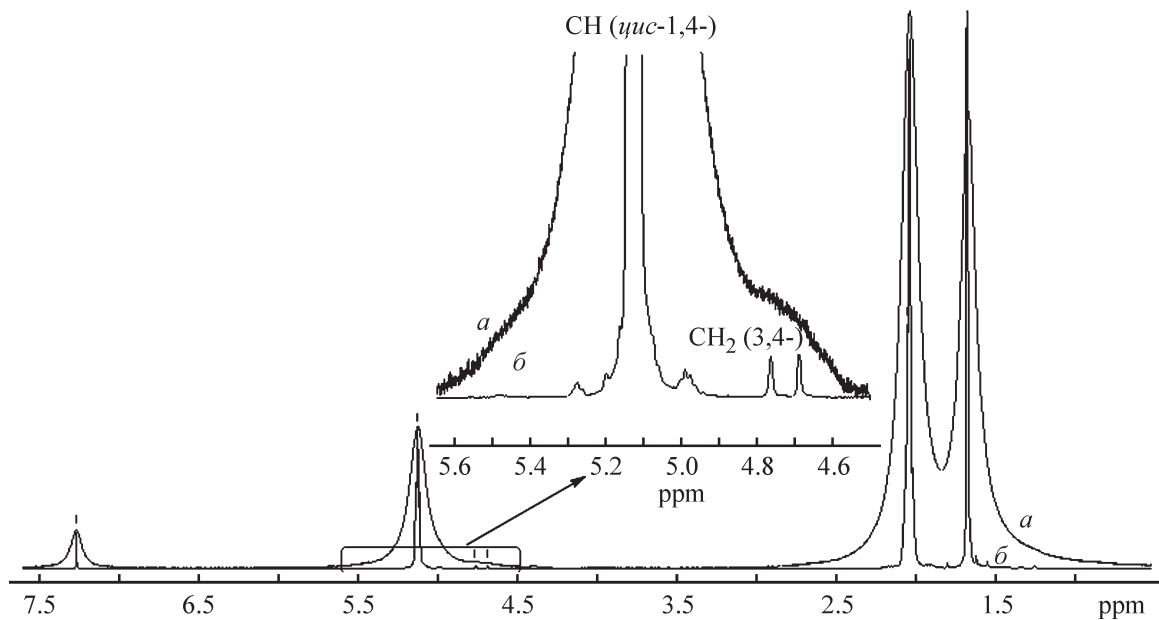


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры растворов полиизопрена в CDCl_3 , полученного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием. *a* — после переосаждения образца полимера метиловым спиртом; *б* — после трехкратного переосаждения подкисленным раствором метилового спирта, содержащим 0.1% ионола и 0.1% HCl .

сигналов (в частности, интересующих нас сигналов 3,4-звеньев) приведены в виде областей сигналов и без использования двумерных гетероядерных экспериментов.

Исследование микроструктуры показало высокую *cis*-специфичность полиизопрена, полученного в

присутствии хлорида гадолиния, а в качестве дефекта наблюдались только звенья 3,4-присоединения в небольшом количестве, что наряду с высокоразрешенными 2D гетеро- и гомоядерными спектрами исключало возможность неточных отнесений. Кроме отнесений сигналов 3,4-дефекта в составе *cis*-1,4-по-

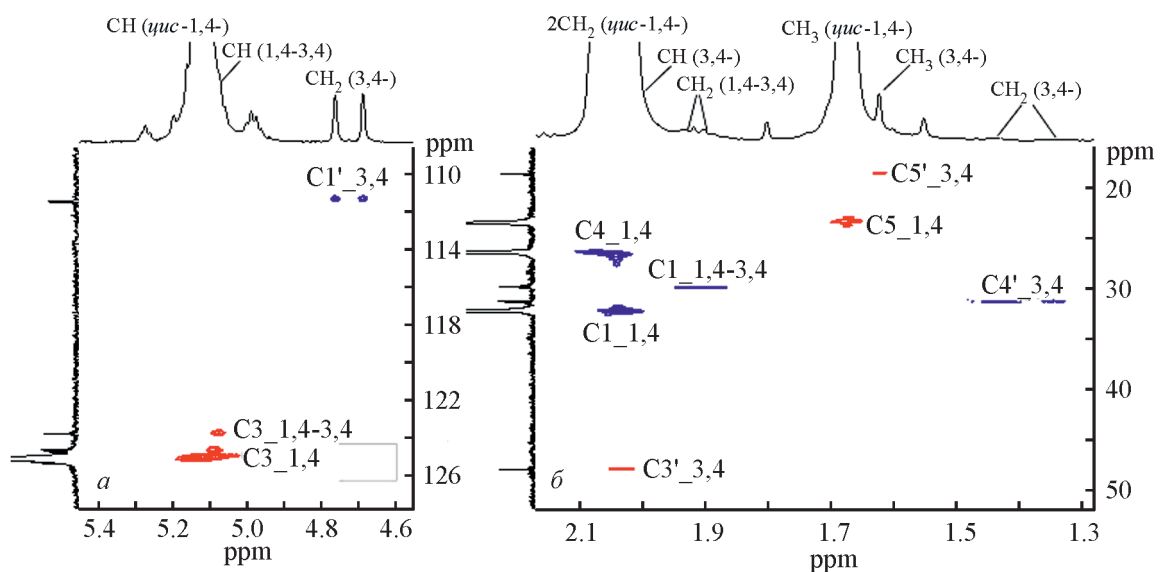


Рис. 3. Спектр $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC-edited (одноквантовая корреляционная спектроскопия, мультиплетно-редактированный вариант) образца полиизопрена, полученного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием, в CDCl_3 в слабополевой (*a*), сильнополевой области (*б*).

лизопрена в работе были локализованы сигналы стыковочных углеродов, входящих в состав *цис*-звена.

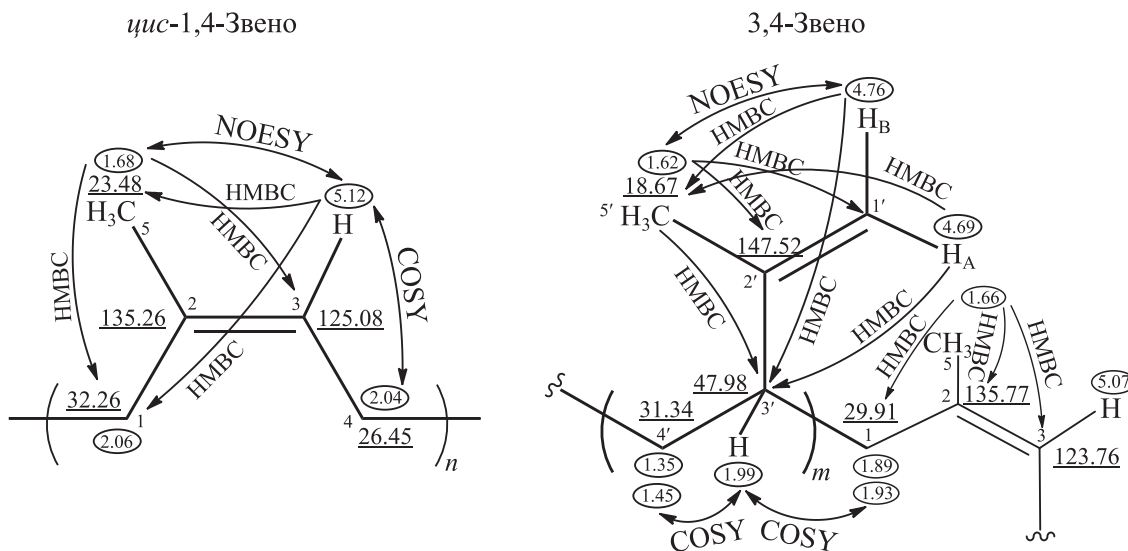
По результатам анализа двумерных гетероядерных корреляционных спектров (см. схему) установлено, что сигналы терминальной двойной связи 3,4-звена наблюдаются при δ_C 111.47 м. д. и δ_H 4.69, 4.79 м. д. В спектре $\{^1H, ^{13}C\}$ HMBC наблюдаются кросс-пики между сигналами метиленовых протонов двойной связи и сигналами атомов углерода при δ_C 47.98 м. д. (C3') и δ_C 18.67 м. д. (C5'). Положение углеродного атома C1' подтверждается HMBC-взаимодействием с протоном метильной группы 3,4-звена (δ_H 1.62 м. д.), а в спектре NOESY наблюдаются кросс-пики между сигналом углеродного атома C1' и сигналом протона двойной связи (1.62/4.76 м. д.). В спектре HMBC также наблюдаются кросс-пики между сигналами метильных протонов и сигналами четвертичного (δ_C 147.52 м. д.) и узлового метинового (δ_C 47.98 м. д.) углеродов 3,4-звена. В спектре $\{^1H, ^1H\}$ COSY-DQF наблюдаются кросс-пики между сигналом метинового протона при δ_H 1.99 м. д. и сигналами протонов метиленовых групп C4' (δ_H 1.35 и 1.45 м. д.) и C1 (δ_H 1.89 и 1.93 м. д.), что указывает на стыковочное положение с 1,4-*цис*-фрагментом. В спектре HMBC наблюдаются кросс-пики между сигналом метильной группы при δ_H 1.66 м. д. и сигналом стыковочного метиленового углеродного атома C1 при δ_C 29.91 м. д., что указывает на присоединение 3,4-звена к 1,4-*цис*-звену по типу голова-хвост.

Оценка содержания 3,4-звеньев в полиизопрене, полученном в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием (рис. 4), только по данным стандартного спектра $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР, строго говоря, невозможна, поскольку для длительной (24К прохождений) регистрации спектра использовалась импульсная последовательность с широкополосной развязкой, 30° возбуждающим импульсом, переносом протонной намагниченности (эффект Оверхаузера) и релаксационной задержкой 2 с. Однако в спектре $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР резонансы 3,4-звеньев и стыковочных 1,4-*цис*-звеньев на качественном уровне представлены отдельно стоящими сигналами, интенсивности которых близки, что, вероятно, связано с влиянием следовых количеств соединений Gd^{3+} , который в растворе ведет себя как релаксат.

По значениям *цис*-стереоспецифичности данные образцы хорошо сопоставимы (см. таблицу). При этом не наблюдается какой-либо существенной зависимости количества 1,4-*цис*-звеньев от концентрации катализатора, мольного соотношения алюминийорганическое соединение/лантаноид и степени вхождения изопропанола в сольватный комплекс.

Спектр полиизопрена (рис. 5), полученного в присутствии гадолиниевого катализатора, практически соответствует литературным ИК-спектрам натурального каучука из гевеи [19] и синтетических поли-

Отнесения сигналов 1H , ^{13}C ЯМР и значимые HMBC (гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия), COSY (гомоядерная корреляционная спектроскопия) и NOESY (ядерная спектроскопия с эффектом Оверхаузера) взаимодействия в образце полиизопрена, полученного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием, в растворе $CDCl_3$



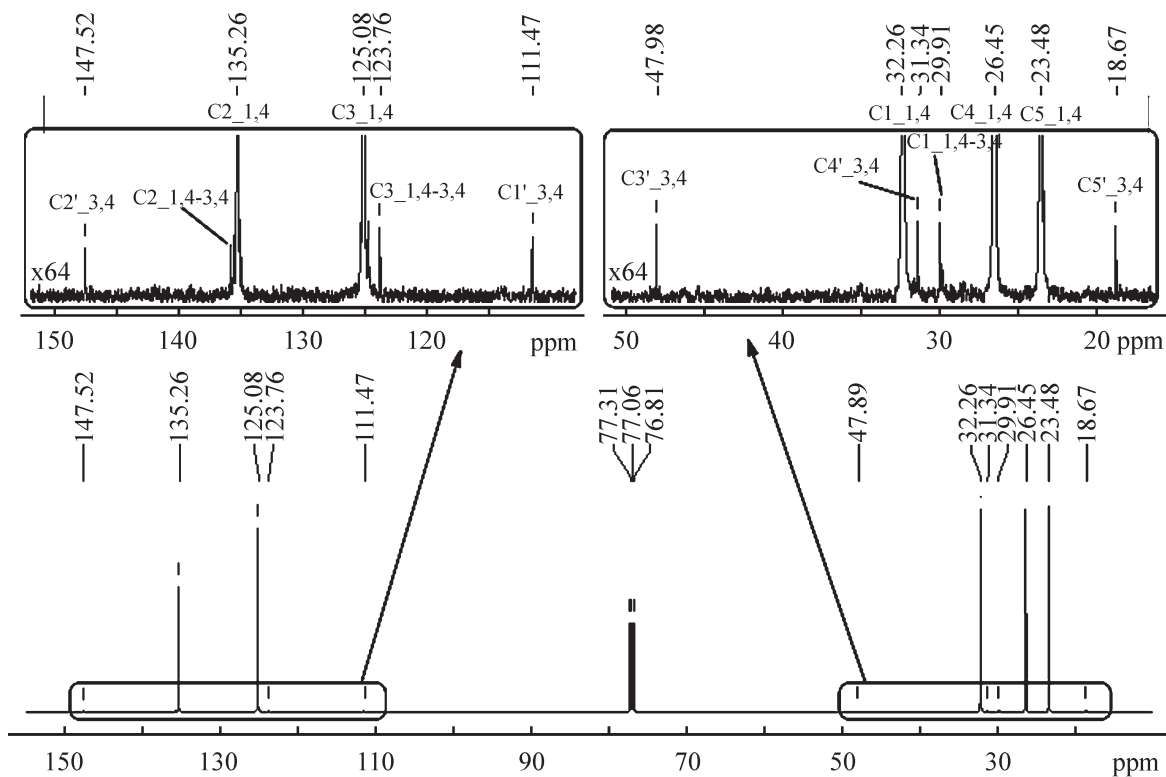


Рис. 4. Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР раствора полиизопрена, полученного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием, в CDCl_3 (125 МГц).

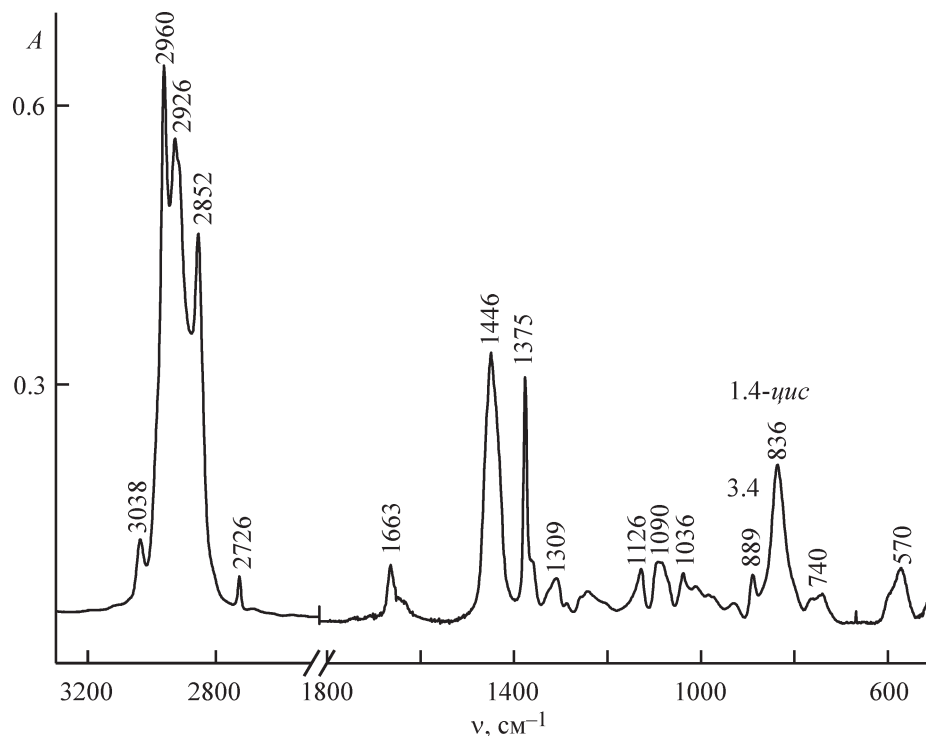


Рис. 5. ИК-спектр пленки полиизопрена, синтезированного в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием.

изопренов, полученных в присутствии неодимового катализатора [20, 21]. Отнесение большинства полос поглощения ИК-спектра полиизопрена проведено в работах [22, 23]. В ИК-спектре полиизопрена (рис. 1) к неплоскостным изгибным колебаниям атомов водорода в 3,4-звеньях $[\delta(\text{C}=\text{CH}_2(3,4))_{\text{непл}}]$ относят полосу поглощения при 889 см^{-1} , а к аналогичным колебаниям атомов водорода в 1,4-*цис*-звеньях $[\delta(\text{CH}=\text{CH}(1,4\text{-цис}))_{\text{непл}}]$ — полосу поглощения при 836 см^{-1} .

В работе [7] предлагается использовать для определения содержания 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев в полиизопрене следующие формулы:

$$C = \frac{(145A_{836} - 1.95A_{890})}{A' \cdot 100} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$R = \frac{(19.9A_{890} - 1.79A_{836})}{A' \cdot 100} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$A' = 145A_{836} - 1.95A_{890} + 19.9A_{890} - 1.79A_{836}, \quad (5)$$

где A_{836} и A_{890} — поглощение при 836 и 890 см^{-1} соответственно.

При определении пиковой интенсивности полос поглощения возникает вопрос о выборе базовой линии для ее отсчета. При количественной обработке двух соседних полос поглощения ИК-спектра существует два способа построения базовой линии (рис. 6) для пары интересующих нас соседних полос поглощения при 889 и 836 см^{-1} . Согласно методике первого способа базовые линии построены отдельно для каждой из полос поглощения: АВ для полосы

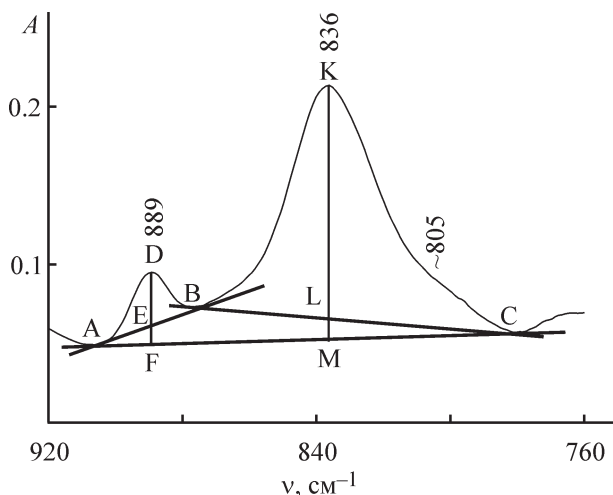


Рис. 6. Анализ интенсивности полос поглощения при 889 и 836 см^{-1} ИК-спектра пленки полиизопрена в зависимости от способа проведения (выбора) базовых линий.

поглощения при 889 см^{-1} и ВС для полосы поглощения при 836 см^{-1} . Здесь интенсивность полосы поглощения при 889 см^{-1} равна длине отрезка DE (DF — вертикаль, проведенная из максимума полосы поглощения при 889 см^{-1}), интенсивность полосы поглощения при 836 см^{-1} равна длине отрезка KL, (KM — вертикаль, проведенная из максимума полосы поглощения при 836 см^{-1}).

Согласно методике второго способа проводится общая базовая линия для двух полос — АС. Интенсивность полосы поглощения при 889 см^{-1} равна длине отрезка DF, а интенсивность полосы поглощения при 836 см^{-1} равна длине отрезка KM (рис. 6). Используя формулы (3)–(5), рассчитали содержание 1,4-звеньев $C = 98.2\%$, содержание 3,4-звеньев $R = 1.8\%$ (первый способ); содержание 1,4-звеньев $C = 97.4\%$, содержание 3,4-звеньев $R = 2.6\%$ (второй способ).

Методом ЯМР-спектроскопии для данного образца полиизопрена получено содержание 1,4-звеньев 99.1% и содержание 3,4-звеньев 0.9% . Первый способ обработки ИК-спектра дает результат по содержанию 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев, более близкий к данным по ЯМР. Аналогичный первому способу алгоритм определения интенсивностей полос поглощения ИК-спектра применяется в программном пакете обработки спектров IR Solution прибора IRPrestige-21 (Shimadzu Europa GmbH). Таким образом, для оценки содержания 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев в полиизопрене можно использовать скорректированные интенсивности полос поглощения при 889 и 836 см^{-1} . Для обсуждаемого образца полиизопрена значения интенсивностей полос поглощения, полученных с помощью пакета обработки спектров IR Solution, практически совпадают с определенными согласно методике первого способа значениями интенсивностей полос поглощения.

Следует отметить, что у полос поглощения при 836 см^{-1} проявляется более или менее выраженное относительно слабое плечо при $\sim 805 \text{ см}^{-1}$. Отнесение полосы поглощения в области 805 см^{-1} не проводили, поскольку данные о подобной полосе в литературе, посвященной ИК-спектрам изопреновых каучуков, отсутствуют. В связи с этим полагаем, что данная полоса поглощения ввиду малой интенсивности и положения не оказывает существенного влияния на результаты описанного выше определения содержания 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев.

Также для расчета содержания различных звеньев в полиизопрене использовали интенсивности полос при 889 и 836 см^{-1} в случае разложения искомого участка ИК-спектра с использованием деконволюции

Содержание 1,4-цис-звеньев в образцах полиизопрена по данным методов ЯМР- и ИК-спектроскопии

Молярное отношение алюминий-органическое соединение/гадолиний R	Степень вхождения изопропанола в сольватный комплекс <i>n</i>	Концентрация катализатора c_k , моль·л ⁻¹	Содержание 1,4-цис-звеньев C , % (ЯМР)	Интенсивность полосы поглощения при 836 см ⁻¹ A_{836}	Интенсивность полосы поглощения при 889 см ⁻¹ A_{889}	Содержание 1,4-цис-звеньев C , % (ИК)	Отношение $\frac{C(\text{ЯМР})}{C(\text{ИК})}$	Содержание 1,4-цис-звеньев (значения, полученные с использованием деконволюции) X , % (ИК)	Средняя молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-5}$	Средняя численная молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-5}$	Коэффициент полидисперсности D
12	0.9	10 ⁻²	98.9	0.0951	0.0209	98.2	1.007	95.3	12.3	5.4	2.29
	1.64	10 ⁻²	99.1	0.1471	0.032	98.3	1.008	95.3	10.1	4.67	2.16
	1.86	5·10 ⁻³	99.0	0.0298	0.0075	97.8	1.012	95.3	12.0	6.0	1.98
20	1.86	10 ⁻²	99.1	0.0338	0.0097	97.4	1.017	94.0	—	—	—
	1.64	5·10 ⁻³	99.1	0.1249	0.0271	98.3	1.008	95.3	15.38	6.61	2.33
	1.86	10 ⁻²	99.0	0.1198	0.0257	98.3	1.007	95.5	2.57	1.13	2.27
50	1.64	5·10 ⁻³	99.0	0.1493	0.0319	98.3	1.007	95.1	1.45	0.7	2.07
	1.86	10 ⁻³	99.1	0.0489	0.0088	98.8	1.003	98.4	—	—	—
	1.64	10 ⁻²	99.2	0.0595	0.0118	98.5	1.007	97.8	—	—	—
50	1.86	5·10 ⁻³	99.0	0.0529	0.0132	97.9	1.011	98.0	—	—	—
	1.64	10 ⁻³	99.0	0.0454	0.0143	97.0	1.021	95.5	—	—	—
	1.86	10 ⁻²	98.9	0.05	0.009	98.8	1.001	95.5	—	—	—
50	1.64	5·10 ⁻³	99.0	0.1493	0.0319	98.2	1.008	95.3	—	—	—
	1.86	10 ⁻³	99.0	0.028	0.0076	97.6	1.014	95.0	—	—	—

Примечание: «—» — не определяли.

на четыре отдельные лоренцевские линии (при 889, 869, 836 и 804 см⁻¹) (см. таблицу). Полученные подобным методом результаты коррелируют в меньшей степени с данными ЯМР, чем полученные согласно методике выбора базовых линий 1. Это может быть связано с возможной неприменимостью формул (3)–(5) для подобного разложения либо вкладом полос поглощения малой интенсивности, которые могут оказывать некоторое влияние на интенсивность полос поглощения при 836 см⁻¹ в случае разложения на отдельные лоренцевские линии.

Результаты расчета содержания 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев по формулам (3)–(5) в полиизопрене, полученном при различных условиях, подтвердили, что полимер характеризуется высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев. Сравнительный анализ данных ИК- и ЯМР-спектроскопии свидетельствует о том, что результаты, полученные методом ИК-спектроскопии, являются заниженными и подвержены большому разбросу (см. таблицу).

Выводы

Надежное определение содержания стереоизомерного состава полиизопрена, получаемого в присутствии катализатора на основе сольватного комплекса хлорида гадолиния с изопропанолом, активированного триизобутилалюминием, возможно только при тщательном удалении следов каталитической системы, поскольку соединения гадолиния являются сильными релаксантами в процессах магнитно-резонансной визуализации. С этой целью (для удаления следов гадолиния) предлагается способ многократного переосаждения образцов полимера из раствора подкисленным метанолом. Использование метода ИК-Фурье-спектроскопии для количественного определения 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев полиизопрена не требует столь тщательной подготовки образцов, однако выбор способа построения базовой линии при определении пиковой интенсивности полос поглощения напрямую влияет на точность определения стереорегулярности полиизопрена. Построение отдельной базовой линии для каждой из полос поглощения обеспечивает получение более надежных результатов. Показано, что стереорегулярность полиизопрена, полученного в присутствии гадолиниевого катализатора, практически не зависит от условий синтеза, таких как: мольное соотношение Al/Gd, степень вхождения изопропанола в сольватный комплекс хлорида гадолиния с изопропанолом, концентрация катализатора.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 1021062311391-0-1.4.4 и FJWU-2020-0027.

Анализы (измерения и расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Стяжкин Даниил Витальевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6365-5870>
Шишлов Николай Михайлович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2816-6390>
Лобов Александр Николаевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9223-508X>
Колесов Сергей Викторович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5790-3452>

Список литературы

- [1] Huang Z., Wang S., Zhu X., Yuan Q., Zhou S., Mu X., Wang H. Synthesis, characterization of rare-earth metal chlorides bearing indolyl-based NCN pincer ligand and their catalytic activity toward 1,4-*cis* polymerization of isoprene // *Chin. J. Chem.* 2021. V. 39. P. 3360–3368. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202100539>
- [2] Nifant'ev I., Tavtorkin A., Korchagina S., Gavrilenko I., Glebova N., Kostitsyna N., Yakovlev V., Bondarenko G., Filatova M. Neodymium tris-diarylphosphates: Systematic study of the structure–reactivity relationship in butadiene and isoprene polymerization // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 478. P. 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.007>
- [3] Захаров В., Мингалеев В., Берлин А., Насыров И., Жаворонков Д., Захарова Е. Кинетика полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы NdCl₃·NCH₃CH(OH)CH₃–Al(*i*-C₄H₉)₃–пиперилен // *Хим. физика.* 2015. Т. 34. № 3. С. 63–70. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020134>
[Tereshchenko K., Ulitin N., Shiyon D., Al'metova G., Zakharova E., Nasyrov I., Zakharov V. Kinetics of isoprene polymerization in the presence of the catalytic system NdCl₃·NCH₃CH(OH)CH₃–Al(*i*-C₄H₉)₃–piperylene // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. N 1. P. 170–176. <https://doi.org/10.1134/S1990793119010299>].
- [4] Zhang S., Wu Na, Wu Y.-X. Highly *cis*-1,4 selective polymerization of conjugated dienes catalyzed by *n*-heterocyclic carbene-ligated neodymium complexes

- // Chin. J. Polym. Sci. 2020. V. 38. N 12. P. 1305–1312. <https://doi.org/10.1007/s10118-020-2460-4>
- [5] *Jia T., Xu S., Huang L., Gao W.* Scandium and gadolinium complexes with aryldiimine NCN pincer ligands: Synthesis, characterization, and catalysis on isoprene and 1,5-hexadiene polymerization // *Polyhedron*. 2018. V. 145. N 1. P. 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.010>
- [6] *Lv K., Cui D.* CCC-pincer bis(carbene) lanthanide dibromides. Catalysis on highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene and active species // *Organometallics*. 2010. V. 29. N 13. P. 2987–2993. <https://doi.org/10.1021/om1002039>
- [7] *Zhiquan S., Xiangyu S., Shuxiu X., Jipo Y., Xianglan K.* Coordination copolymerization of butadiene and isoprene with rare earth chloride–alcohol–aluminum trialkyl catalytic systems // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. N 5. P. 1585–1597. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280504>
- [8] *Стяжкин Д., Плотникова Н., Янборисов В., Захарова Е., Мингалеев В., Колесов С., Захаров В.* Кинетическое обоснование низкой активности катализаторов на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния в полимеризации изопрена // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 552–558. <https://doi.org/10.31857/S0453881122050136> [*Stiazhkin D., Plotnikova N., Yanborisov V., Zaharova E., Mingaleev V., Kolesov S., Zaharov V.* Kinetic substantiation of the low activity of catalysts based on isopropanol solvates of gadolinium chloride in the polymerization of isoprene // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. P. 480–485. <https://doi.org/10.1134/S0023158422050123>].
- [9] *Doddrell D., Pegg D., Bendall M.* Distortionless enhancement of NMR signals by polarization transfer // *J. Magn. Reson.* 1982. V. 48. N 2. P. 323–327. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(82\)90286-4](https://doi.org/10.1016/0022-2364(82)90286-4)
- [10] *Davis A., Keeler J., Laue E., Moskau D.* Experiments for recording pure-absorption heteronuclear correlation spectra using pulsed field gradients // *J. Magn. Reson.* 1992. V. 98. N 1. P. 207–216. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(92\)90126-R](https://doi.org/10.1016/0022-2364(92)90126-R)
- [11] *Hurd R., John B.* // Gradient-enhanced proton-detected heteronuclear multiple-quantum coherence spectroscopy // *J. Magn. Reson.* 1991. V. 91. N 3. P. 648–653. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(91\)90395-A](https://doi.org/10.1016/0022-2364(91)90395-A)
- [12] *Willker W., Leibfritz D., Kerssebaum R., Bermel W.* Gradient selection in inverse heteronuclear correlation spectroscopy // *Magn. Res. Chem.* 1993. V. 31. N 3. P. 287–292. <https://doi.org/10.1002/mrc.1260310315>
- [13] *Jeener J., Meier B., Bachmann P., Ernst R.* Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. N 11. P. 4546–4553. <https://doi.org/10.1063/1.438208>
- [14] *Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольц В. С.* Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980. С. 206–210.
- [15] *Koenig S., Brown R.* Field-cycling relaxometry of protein solutions and tissue: Implications for MRI // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1990. V. 22. P. 487–567. [https://doi.org/10.1016/0079-6565\(90\)80008-6](https://doi.org/10.1016/0079-6565(90)80008-6)
- [16] *Mulder F., TeNri L., Luchinat C.* Fast and quantitative NMR metabolite analysis afforded by a paramagnetic co-solute // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 131. N 43. P. 15427–15430. <https://doi.org/10.1002/ange.201908006>
- [17] *Honrao Ch., Teissier N., Zhang B., Powers R., O'Day E.* Gadolinium-based paramagnetic relaxation enhancement agent enhances sensitivity for NUS multidimensional NMR-based metabolomics // *Molecules*. 2021. V. 26. N 17. P. 5115–5130. <https://doi.org/10.3390/molecules26175115>
- [18] *Махиянов Н.* Определение конфигурационно-изомерного состава синтетических изопреновых каучуков с помощью спектроскопии ЯМР // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2017. Т. 59. № 2. С. 191–202. <https://doi.org/10.7868/S2308112017020079> [*Makhiyanov N.* Determination of configurational–isomeric composition of synthetic isoprene rubbers using nmr spectroscopy // *Polym. Sci. Ser. A*. 2017. V. 59. N 2. P. 269–279. <https://doi.org/10.1134/S0965545X17020067>].
- [19] *Lye C., Aun Y., Huat O.* Hevea Bralizens is natural rubber: – a review on the macro- and micro-structure of the hevea hydrocarbon chain in its natural and chemical forms, especially in the mma grafted hevea natural rubbers by ir spectroscopy including the atr flir spectral analyses // *Res. J. Nanosci. Eng.* 2019. V. 3. N 3. P. 1–8.
- [20] *Zhang S., Wu N., Wu Y-X.* Highly cis-1,4 selective polymerization of conjugated dienes catalyzed by n-heterocyclic carbene-ligated neodymium complexes // *Chin. J. Polym. Sci.* 2020. V. 38. P. 1305–1312. <https://doi.org/10.1007/s10118-020-2460-4>
- [21] *Hu Y., Zhang C., Liu X., Gao K., Cao Y., Zhang C., Zhang X.* Methylaluminumoxane-activated neodymium chloride tributylphosphate catalyst for isoprene polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. N 5. P. 40153–40159. <https://doi.org/10.1002/APP.40153>
- [22] *Nallasamy P., Mohan S.* Vibrational spectra of cis-1,4-polyisoprene // *Arab. J. Sci. Eng.* 2004. V. 29. N 14. P. 17–26.
- [23] *Arjunan V., Subramanian S., Mohan S.* Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene // *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2001. V. 57. P. 2547–2554. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00426-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00426-7)