

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ В СПЕКТРАХ ЯМР $^{13}\text{C}$ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПИЛСТИРОЛОВ И НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Ц.Д.Гулвердашвили,  
Ф.И.Гусейнова, Т.Н.Гусейнова, Р.М.Искендерова

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана,  
г.Сумгайыт, e-mail:ipoma@science.az*

*Установлена взаимосвязь между химическими сдвигами спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  ряда 2-функциональнозамещенных-1-(п-,о-винилфенил)циклопропанов и параметрами их активности в радикальной сополимеризации со стиролом. Найденная корреляционная зависимость между произведением констант сополимеризации стирола ( $r_1 \cdot r_2$ ) с рядом функциональнозамещенных циклопропилстиролов и химическими сдвигами в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дает возможность предсказания новых пар мономеров, склонных давать чередующиеся сополимеры со стиролом.*

**Ключевые слова:** циклопропилстиролы, константа сополимеризации

Ранее в работах [1,2] была найдена корреляция между химическим сдвигом  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах и электростатическим параметром в схеме Q-e для радикальной сополимеризации ряда алифатических винильных мономеров и производных стирола.

К настоящему времени известны корреляционные зависимости между химическими сдвигами в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  олефинов и общей  $\pi$ -зарядной плотностью на соответствующих атомах [3].

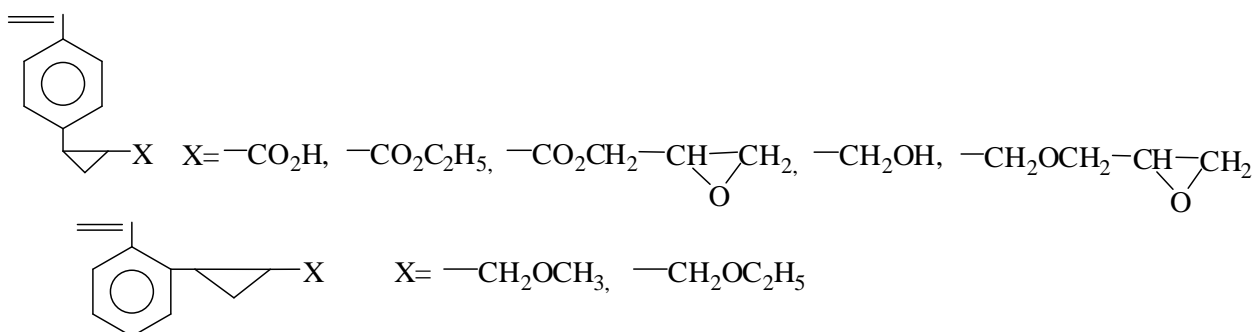
В ранних наших исследованиях [4-6] нами изучены спектральные характеристики (ПМР, УФ и ИК-спектры) некоторых функциональнозамещенных циклопропилстиролов. При этом основное внимание уделено изучению влияния природы заместителей на полимеризационную активность мономеров.

Целью настоящей работы является установление возможности корреляции

между некоторыми параметрами реакционной способности мономеров 2-функционально-замещенных 1-(п-,о-винилфенил) циклопропанов в сополимеризации со стиролом и характерными значениями  $^{13}\text{C}$  химических сдвигов спектров ЯМР.

При этом особое внимание заслуживает изучение влияния заместителей на химические сдвиги  $\text{C}_\beta$  винильной группы. Предпринята попытка найти количественные взаимосвязи между произведениями констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2$ , характеризующими структуру образующихся сополимеров, и химическими сдвигами ЯМР.

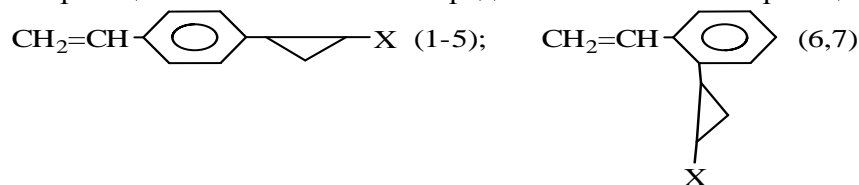
Для этой цели были выбраны мономеры, которые хорошо изучены в сополимеризации со стиролом и для которых имеются параметры реакционной способности - это функциональнозамещенные циклопропилстиролы [4-9].



Взаимосвязь между параметрами реакционной способности и химическими сдвигами атомов винильных групп в спектрах ЯМР основывается на зависимости константы  $e$  в схеме Алфрея-Прайса от  $\pi$ -электронного заряда на атомах  $C=C$  группы

[10]. В таблице представлены некоторые параметры реакционной способности функциональнозамещенных циклопропилстиролов, а также химические сдвиги спектров ЯМР этих мономеров.

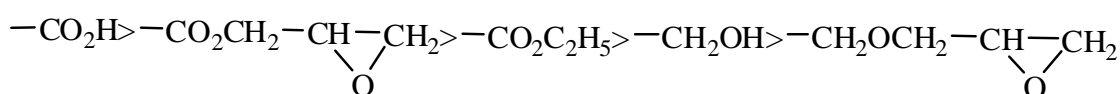
Химические сдвиги спектров ЯМР  $^{13}C$  замещенных циклопропилстиролов и некоторые параметры их реакционной способности в радикальной сополимеризации со стиролом.



Мономер	№	Заместители X	Хим. сдвиг $C_\beta$ в ЯМР $^{13}C$ в спектрах, м.д.	Параметры реакционной способности					
				$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$Q_1$	$e_1$
(2-замещенный) ЦПС	1	$CH_2OCH_2-\text{CH}-CH_2$ 	96.5	1.15	0.58	0.667	0.87	2.86	-1.436
	2	$CH_2OH$	98.0	1.1	0.6	0.660	0.91	1.826	-1.215
	3	$CO_2CH_2-\text{CH}-CH_2$ 	99.5	1.18	0.55	0.649	0.85	3.07	-1.457
	4	$CO_2H$	104.0	1.22	0.51	0.622	0.82	3.399	-1.488
	5	$CO_2C_2H_5$	106.0	1.24	0.47	0.583	0.81	3.826	-1.534
	6	$CH_2OCH_3$	128.0	1.05	0.36	0.382	0.95	---	---
	7	$CH_2OC_2H_5$	137.0	1.02	0.31	0.320	0.98	---	---

В зависимости от природы заместителей по-разному изменяется энергия сопряжения в мономере. По способности вы-

зывать уменьшение электронной плотности на атомах  $C=C$  группы заместители располагаются в ряду:

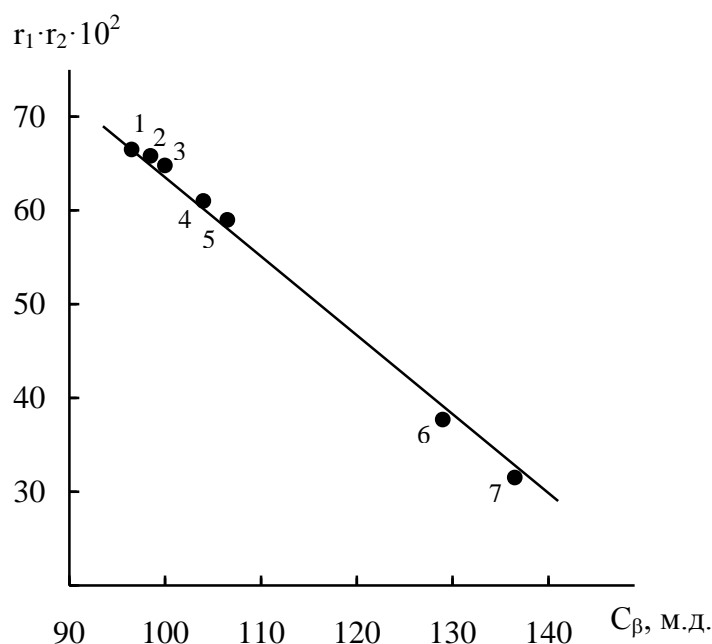


Из анализа этого ряда заместителей, расположенных в порядке понижения реакционности мономеров, видно, что увеличение степени сопряжения в молекуле мономера сопровождается повышением его активности в реакции сополимеризации, что видно по значениям констант сополимеризации в таблице. По мере роста электроноакцепторной способности заместителей наблюдается сдвиг резонансного сигнала в более сильное поле.

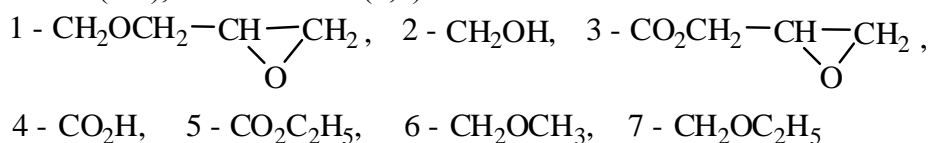
На рисунке представлена зависи-

мость произведения констант сополимеризации ( $r_1 \cdot r_2$ ) от химических сдвигов  $C_\beta$  при сополимеризации стирола с рядом мономеров - функциональнозамещенных циклопропилстиролов.

Из рисунка видно, что между величинами  $r_1 \cdot r_2$  и  $C_\beta$  наблюдается корреляция. Обнаруженная корреляция интересна тем, что позволяет понять характер изменения электронной плотности на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи в мономере, исходя из химических сдвигов ЯМР  $^{13}C$ .



Зависимость между произведением констант сополимеризации стирола с рядом функциональнoзамещенных циклопропилстиролов ( $r_1 \cdot r_2$ ) и  $C_{\beta}$ ; заместители: п-положение (1-5), о-положение (6,7).



В зависимости от природы заместителя увеличивается энергия сопряжения в мономере в той или иной степени и тем самым увеличивается реакционная способность мономера, понижая реакционность радикала [4]. Это видно и из табличных данных. Здесь наблюдается увеличение значений констант сополимеризации под влиянием как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей у мономеров и уменьшение полярности радикалов (параметр  $e$ ). Данные таблицы подтверждают зависимость реакционности мономеров от степени сопряжения и полярности мономеров.

Рассматривая зависимость произведения констант сополимеризации ( $r_1 \cdot r_2$ ) от  $C_{\beta}$  следует отметить, что все точки хорошо ложатся на прямую линию, что свидетельствует о склонности указанных моно-

меров к чередованию в сополимеризации со стиролом. Данная зависимость дает возможность предсказания новых пар мономеров, склонных давать чередующиеся сополимеры со стиролом. Для некоторых точек (6,7), соответствующих заместителям в орто-положении имели место некоторые отклонения от корреляционной прямой. Эти отклонения, вероятно, объясняются изменением активности мономеров из-за уменьшения степени сопряжения с указанными заместителями ввиду стерических факторов.

Таким образом, установлена линейная корреляция между химическим сдвигом  $\beta$ -углерода в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах и произведением констант сополимеризации для радикальной сополимеризации ряда замещенных циклопропилстиролов со стиролом.

## ЛИТЕРАТУРА

- Hermann J.J., Teyssie P.H. //Macromolecules. 1978. v.11. № 4. P.839.
- Hatada K., Naqata K., Yuki H. //Bull. Chem. Soc., Japan. 1970. v. 43. P. 3287.
- Roth H. // Plaste und Kautschuk. 1973. v. B. 20. S. 21.
- Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. // Журн. прикл. химии. 2005. 78. № 2. С.316-319.
- Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Мамедли С.Б., Гулиев А.М. //Журн. структур. химии. 2009. т.50. № 4. С. 720-722.
- Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. // Высокомолек. соед. Б. 2007. т. 49. № 8. С.1577-1581.
- Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М. //Азерб. хим. журн. 2002. №3. С. 45-50.
- Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М. //Азерб. хим. журн. 2004. № 4. С. 168-172.
- Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Мамедли С.Б. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. 10. № 2. С. 183-186.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров М.: Мир.1974. С. 614.

**FUNKSIONALƏVƏZLİ TSİKLOPROPİLSTİROLLARIN <sup>13</sup>C NMR SPEKTRLƏRİNDƏKİ KİMYƏVİ YERDƏYİŞMƏLƏRLƏ ONLARIN AKTİVLİYİNİ XARAKTERİZƏ EDƏN BƏZİ PARAMETRLƏR ARASINDAKI QARŞILIQLI ƏLAQƏ**

**K.Q.Quliyev, G.Z.Ponomaryova, Ts.D.Qulverdaşvili, F.İ.Hüseynova, T.N.Hüseynova, R.M.İskəndərova**

*Bir sıra 2-funksionaləvəzlənmiş 1-(p-, o-vinilfenil) tsiklopropanların <sup>13</sup>C NMR spektrlərindəki kimyəvi yerdəyişmələri və onların stirolla radikal sopolimerləşməsində aktivlik parametrləri arasında qarşılıqlı əlaqənin olduğu müəyyən edilmişdir. Stirolun bir sıra funksionaləvəzli tsiklopropanstirollarla sopolimerləşmə sabitləri hasilinin ( $r_1 \cdot r_2$ ) ilə NMR spektrindəki kimyəvi yerdəyişmələr arasındakı korrelyasion asılılıq ( $C_B$ ) stirolla nizamlı əvəzlənən sopolimer əmələ gətirən monomer cütlərini qabaqcadan müəyyən etməyə imkan verir.*

**INTERRELATION OF CHEMICAL SHIFTS IN THE SPECTRA OF NMR <sup>13</sup>C OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED CYCLOPROPYL STYRENES AND SOME PARAMETERS OF THEIR REACTIVITY**

**K.G.Guliyev, G.Z.Ponomaryeva, Ts.D.Gulverdashvili, F.I.Guseinova, T.N.Guseinova, R.M.Iskenderova**

*The interrelation between chemical shifts of the spectra of NMR <sup>13</sup>C of a series of 2-functionally substituted-1-(p-, o-vinylphenyl) cyclopropanes and parameters of their activity in radical copolymerization with styrene has been established. An identified correlation dependence between derivatives of copolymerization constant of styrene  $R_1 \cdot R_2$  with a series of functionally substituted cyclopropyl styrenes and chemical shifts in the spectra of NMR <sup>13</sup>C provides an opportunity of prediction of new pairs of monomers inclined to produce alternating copolymers with styrene.*