

СИГНАЛЫ ИЗОТОПОМЕРОВ В СПЕКТРАХ ^{13}C ЯМР ИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Н. Махиянов

УДК 543.422.23

ПАО “Нижнекамскнефтехим”,

423574, Нижнекамск, ул. Соболековская, 23, Татарстан, Россия; e-mail: nail-nk@rambler.ru

(Поступила 5 июля 2018)

Проведен анализ ^{13}C -сателлитов — сигналов, обусловленных спин-спиновым взаимодействием ядер ^{13}C через одну связь, в спектрах ^{13}C ЯМР изопреновых каучуков с естественным содержанием изотопа углерода ^{13}C . Измерены константы спин-спинового взаимодействия $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$, а также величина эффекта изотопного замещения $^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{13/12}\text{C})$ при магнитном экранировании ядер ^{13}C . Полученные результаты указывают на идентичность конфигурационной и локальной конформационной структур натурального и синтетических изопреновых каучуков.

Ключевые слова: спектр ядерного магнитного резонанса, ^{13}C -сателлиты, константа спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, эффект изотопного $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ замещения, *цис*-1,4-полиизопрен.

The analysis of ^{13}C -satellites was carried out in the ^{13}C NMR spectra of isoprene rubbers with the natural content of ^{13}C carbon isotope. ^{13}C -satellites are the signals caused by the one-bond spin-spin coupling of ^{13}C nuclei. The spin-spin coupling $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ constants, as well as the magnitude of the isotopic substitution $^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{13/12}\text{C})$, were measured under magnetic shielding of ^{13}C nuclei. The results indicate the identity of the configurational and local conformational structure of natural and synthetic isoprene rubbers.

Keywords: NMR spectra, ^{13}C -satellites, $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ spin-spin coupling constant, effect of isotopic ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) substitution, *cis*-1,4-polyisoprene.

Введение. Спектроскопия ЯМР — самый информативный и точный метод исследования структуры полимеров, в том числе изопреновых каучуков: натурального каучука (НК) и его синтетических аналогов с высоким ($\geq 97\%$) содержанием *цис*-1,4-звеньев. По данным ^{13}C ЯМР можно определять изомерный состав и варианты сочетаний мономерных звеньев в макромолекулах полиизопренов [1—11]. Однако в спектрах изопреновых каучуков наблюдаются [9, 11] неотнесенные сигналы в основаниях линий, соответствующих резонансу ядер ^{13}C основных структурных элементов — *цис*-звеньев. Интенсивности этих сигналов $\sim 1\%$ и ниже, а разница химических сдвигов (ХС) настолько мала, что в ряде случаев сопоставима с шириной линии. Для отнесения таких слабых и близко расположенных линий практическое использование, например, двумерной спектроскопии становится неэффективным. Как показано ниже, часть линий в основании сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР относится к так называемым ^{13}C -сателлитам — резонансам, обусловленным спин-спиновыми взаимодействиями (ССВ) ядер ^{13}C между собой.

Цель настоящей работы — повышение информативности спектров ^{13}C ЯМР, полученных в обычных, рутинных условиях для количественной характеристики микроструктуры изопреновых каучуков, путем анализа сигналов ^{13}C -сателлитов.

Эксперимент. Исследованы каучуки НК (марки SVR-3L, STR-20BD и SMR-GP), СКИ-3 (ПАО “Нижнекамскнефтехим”) и СКИ-5 (ОАО “Синтезкаучук”, Стерлитамак). Конфигурационно-изомерный состав синтетических изопреновых каучуков определен с помощью спектроскопии ЯМР по методике [11]. Спектры зарегистрированы на приборе Bruker-Avance-600 в постоянном магнитном поле

SIGNALS OF ISOTOPOMERS IN ^{13}C NMR SPECTRA OF POLYISOPRENE RUBBERS

N. Makhyanov (Public Joint Stock Company “Nizhnekamskneftekhim”, 423574, Nizhnekamsk, Tatarstan, Russia; e-mail: nail-nk@rambler.ru)

14.1 Тл. Частота Лармора при резонансе на ядрах ^{13}C 150 МГц, температура 303 К. Пробы представляли собой растворы каучуков в хлороформе-*d*. Концентрация растворов 15—20 мас.% контролировалась по соотношению интегральных интенсивностей сигналов каучука и дейтерохлороформа. ХС в спектрах устанавливались относительно положения сигнала хлороформа-*d* ($\delta = 77.0$).

Условия съемки и обработки спектров подобраны согласно современным требованиям [12] к количественным измерениям методом ЯМР. Прежде всего это касается мер по недопущению явления “насыщения” спиновой системы и последствий эффекта Оверхаузера. “Насыщение” при накоплении спектров происходит в случаях, когда спиновая система “не успевает” после возбуждающего радиочастотного импульса полностью вернуться в состояние равновесия перед следующим импульсом. Если времена спин-решеточной релаксации T_1 резонирующих ядер в различных структурах сильно различаются, то эффект “насыщения” по завершении накопления спектров исказит соотношения интегральных интенсивностей соответствующих сигналов. Известные из [13] величины T_1 при резонансе ядер ^{13}C в растворах полиизопренов, близких к нашим условиям приготовления проб, показывают большой разброс: от 0.6 с для метиленовых групп до 6 с для ненасыщенных виниленовых углеродов 1,4-присоединений. Согласно требованиям количественного ЯМР [12], промежуток времени для восстановления спиновой системы после действия возбуждающего импульса с мощностью, при которой вектор ядерной намагниченности отклоняется на 90° , должен намного (в 5—7 раз) превышать T_1 . При наших измерениях угол отклонения вектора ядерной намагниченности $\leq 30^\circ$. С учетом этих величин промежуток времени для восстановления спиновой системы, складывающийся из продолжительности выборки спада свободной индукции и задержки до следующего возбуждающего импульса, составлял ≥ 20 с. При записи спектров ^{13}C ЯМР применяли тотальное подавление углерод-протонных ССВ, возникающий при этом эффект Оверхаузера может исказить соотношения интегральных интенсивностей. Поэтому подавляли углерод-протонные ССВ только во время регистрации отклика спиновой системы (режим *inverse-gated decoupling*). Соответствие условий эксперимента требованиям количественного ЯМР [12] проверяли с помощью очевидных кратных (стехиометрических) соотношений; в спектрах подбирали неперекрывающиеся участки, для интегральных интенсивностей которых соответствующие равенства выполняются с высокой точностью [11].

При записи спектров частотно-цифровое разрешение 0.1 Гц, при обработке спектров оно доводилось с помощью “дополнения нулями” до 0.05 Гц. Спектры регистрировали без вращения ампулы. Для всех проб получали по три-четыре спада свободной индукции с варьированием количества накоплений в пределах $3 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^4$ сканирований. Каждый из этих спадов подвергали фурье-преобразованию в следующих вариантах: без предварительной математической обработки, с экспоненциальным умножением, с лоренц-гауссовым преобразованием.

Результаты и их обсуждение. Представим изучаемое вещество как смесь ^{13}C -изотопомеров — структур, различающихся степенью и порядком замещения самых распространенных стабильных изотопов ^{12}C менее распространенными стабильными изотопами ^{13}C . Ввиду цепного строения макромолекул удобно рассматривать изотопомеры мономерного звена — в нашем случае *цис*-звенья (рис. 1). Естественное содержание изотопа ^{13}C в условиях планеты Земля $\sim 1.1\%$ [14], и вероятность изотопомеров, содержащих по два ядра ^{13}C , можно оценить $\sim 0.01\%$. Изотопомеры, содержащие по три и более ядра ^{13}C , столь редки, что соответствующие сигналы в спектрах современного ЯМР наблюдать практически невозможно. Таким образом, для изучаемых каучуков наряду с резонансом “мажоритарного” (с одним ядром ^{13}C) изотопомера должны наблюдаться ^{13}C -сателлиты — сигналы “миноритарных” изотопомеров, содержащих по два изотопа ^{13}C . Эти сигналы следует ожидать в виде дублетов из-за углерод-углеродных ССВ.

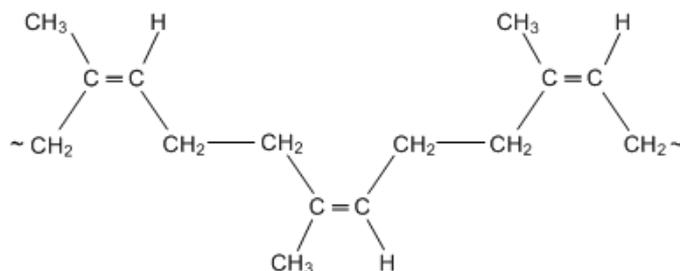


Рис. 1. Схематическое изображение триадного участка цепи *цис*-полиизопрена

Однако в спектрах наблюдаются не все дублеты (рис. 2). Так, константы взаимодействий через две и более связей С–С не превышают 10 Гц [15]. Обусловленные этими ССВ дублеты с интегральными интенсивностями $\sim 0.55\%$ скрыты основаниями линий мажоритарного изотомера. Возможные значения констант ССВ через одну связь оценим по данным [16—19] для схожих структур. Например, для ССВ ядер ^{13}C при двойной связи в бутadiене получено 68.8 Гц [16]. Для участков $\sim^{13}\text{C}=\text{C}\sim$ в природных олигомерах изопренов (полипренолах) получено 73.0 и 74.2 Гц [17]. Константа для структур типа $\approx^{13}\text{C}-^{13}\text{C}\sim$ в тех же полипренолах [17] и углеводородах, содержащих двойную связь [18], составила 41.9—44.2 Гц. Для этановых фрагментов $\sim^{13}\text{CH}_2-^{13}\text{CH}_2\sim$ сообщается о константах 32.9 Гц (полипренолы) [17] и 33.15 Гц (тетрагидрофуран) [19].

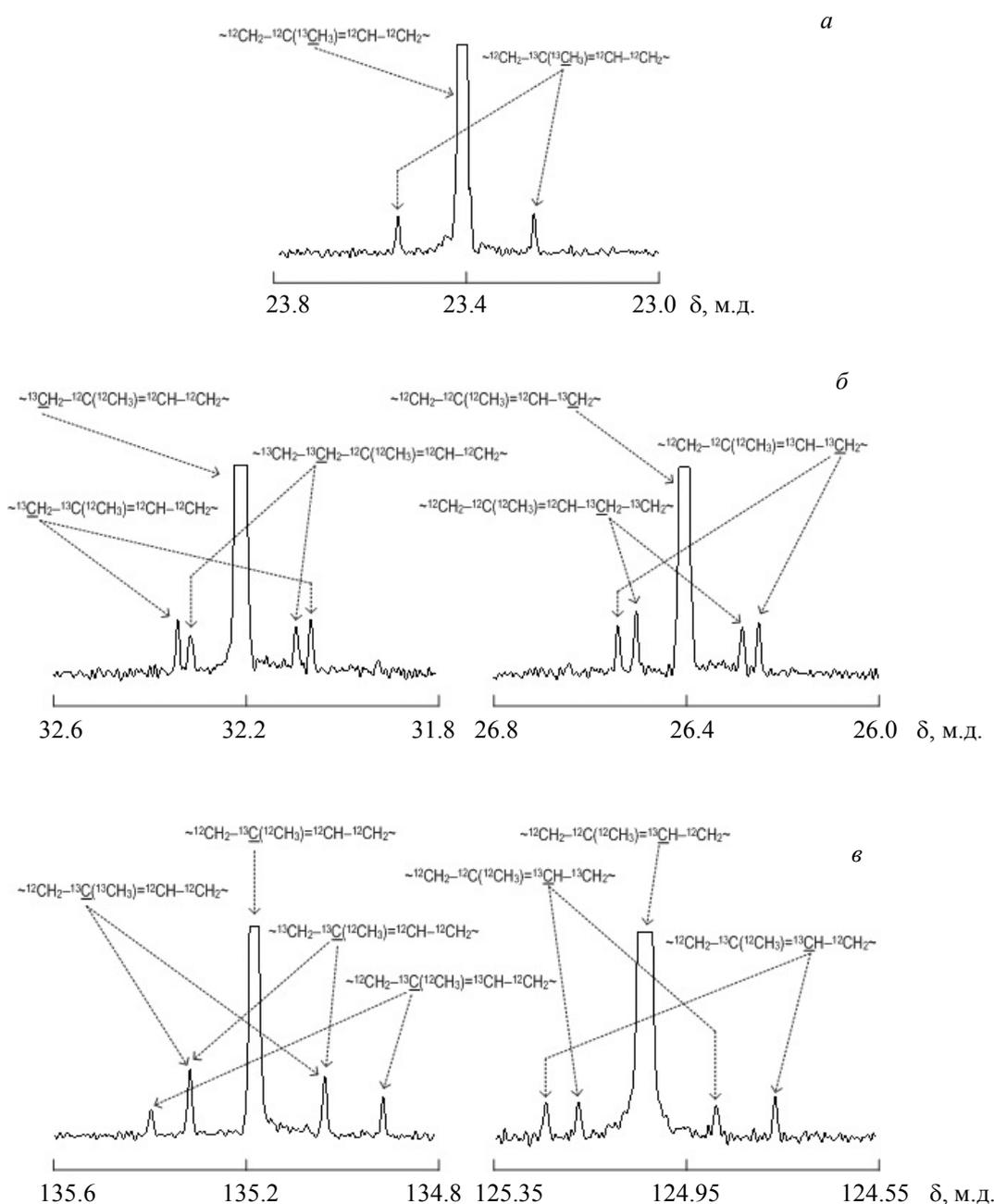


Рис. 2. Сигналы ядер ^{13}C метильных (а), метиленовых (б) групп и ядер ^{13}C при двойной связи (в) *цис*-полиизопрена

При рассмотрении возможных взаимодействий ядер ^{13}C заметна “отстраненность” метильной группы из распределения электронной плотности вдоль цепочки связей С–С в макромолекуле *цис*-полиизопрена (рис. 1). Поэтому для метильного углерода следует ожидать спектр в наиболее простом виде: синглет изотомера $\sim^{12}\text{CH}_2-^{12}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$ и дублет (42—44 Гц) миноритарного изотомера $\sim^{12}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$. Резонансы для олефиновой и метиленовых групп должны содержать по два дублетных сигнала миноритарных изотопомеров: в случае олефинового углерода — дублеты с расщеплениями 70—73 и 42—44 Гц, для метиленовых групп — дублеты с расщеплениями 32—33 и 42—44 Гц. Самый сложный спектр должен наблюдаться при резонансе ядер ^{13}C ненасыщенных виниленовых групп, так как в этом случае речь идет о сигналах трех возможных миноритарных изотопомеров.

Таким образом, в спектрах ^{13}C ЯМР *цис*-полиизопрена можно ожидать расщеплений для всех возможных ССВ ядер ^{13}C через одну связь в пределах 30—70 Гц. Эти значения достаточно большие для того, чтобы соответствующие дублеты и сигналы мажоритарного изотомера были различимы. Эксперимент подтверждает наши предположения (рис. 2). Спектры соответствуют ожидаемой картине, за исключением сигнала ненасыщенного виниленового углерода (рис. 2, в). В этом случае предполагался спектр с линией мажоритарного изотомера $\sim^{12}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{12}\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$ и тремя дублетами миноритарных изотопомеров $\sim^{13}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{12}\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$, $\sim^{12}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$ и $\sim^{12}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{12}\text{CH}_3)=^{13}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$. В реальности сигнал наблюдается в виде двух дублетов, интегральные интенсивности которых различаются в два раза. Согласно [17, 18], константы $^1J(\sim^{13}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)\approx)$ и $^1J(\sim^{13}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(\text{CH}_3)\approx)$ очень близки. Поэтому следует ожидать перекрытия соответствующих сигналов. Это подтвердилось при селективном подавлении указанных ССВ в условиях тройного резонанса $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$. Меньший дублет сравнялся по интенсивности линий с большим из-за коллапса расщеплений в сигналах изотопомеров $\sim^{13}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{12}\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$ и $\sim^{12}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})-^{12}\text{CH}_2\sim$ в результате подавления ССВ $\sim^{13}\text{CH}_2-^{13}\text{C}(^{12}\text{CH}_3)\approx$ и $\sim^{13}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)\approx$.

Для рассмотренных изотопомеров ядра ^{13}C являются химически неэквивалентными. Поэтому в условиях тотального подавления углерод-протонных ССВ сигналы должны представлять собой спектры первого порядка. Убедимся в этом на примере пары соседних ядер ^{13}C с наименьшей разницей ХС. В качестве таких можно указать на ядра атомов углерода метиленовых групп в первом (рис. 2, б, сигнал ~ 32.2 м.д.) и втором (~ 26.4 м.д.) положениях. Разница ХС в частотном выражении составляет ≥ 870 Гц, и при ССВ с константой 32—33 Гц условие для спектров первого порядка $J \ll \Delta\delta$ выполняется с большим запасом. Следовательно, константы ССВ можно определять по сигналам на рис. 2 как для спектров первого порядка, т. е. прямым измерением. Этим же способом определяется величина эффекта изотопного $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ замещения на ХС соседних ядер ^{13}C . Из-за этого эффекта дублеты на всех участках спектра ^{13}C ЯМР (рис. 2) расположены асимметрично относительно линий соответствующих мажоритарных изотопомеров. Следуя таким же обозначениям, как в [20], определим величину эффекта изотопного замещения

$$^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C}/^{13}\text{C}) = \delta^{13}\text{C}(^{13}\text{C}) - \delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C}),$$

где $\delta^{13}\text{C}(^{13}\text{C})$ и $\delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C})$ — ХС сигналов миноритарного и мажоритарного ^{13}C -изотопомеров; $\delta^{13}\text{C}(^{13}\text{C})$ определяется по центру соответствующего дублета.

Значения $^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C}/^{13}\text{C})$ в табл. 1 для всех структурных вариантов указывают на смещение сигнала миноритарного изотомера в сильное поле. Это согласуется с известными представлениями [21, 22] об усилении магнитного экранирования при переходе к более тяжелым атомным ядрам. Замечна зависимость $^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C}/^{13}\text{C})$ от положения в мономерном звене макромолекулы. Значения варьируются в широких пределах (-0.007 м.д. для метильной и -0.032 м.д. для олефиновой групп), очевидно, под влиянием стереохимических (гибридизация, длины связей, валентные углы) факторов [21, 22].

Хорошо известна чувствительность прямых констант ССВ ядер ^{13}C не только к стереохимическим факторам [23, 24], но и к двугранному углу внутреннего вращения для примыкающей связи С–С [25]. Это иллюстрирует табл. 2. Так, по мере удаления пары взаимодействующих ядер ^{13}C от двойной связи константа ССВ убывает с 73.2 до 32.2 Гц. В свою очередь при сравнении с литературными данными для диеновых структур прослеживается влияние конфигурационных (длины связей и валентные углы) и конформационных (двугранные углы вращения вокруг связей С–С) факторов. Например, для углеродов при двойной связи в молекуле бутадиена $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C}) = 68.8$ Гц [16], в изопреновых звеньях гераниола с гидроксильной и диметильной терминальными группами — 73.0 и 74.2 Гц [17], а в *цис*-полиизопрене 73.2 Гц (табл. 2). Константа $^1J(\sim^{13}\text{CH}_2-^{13}\text{CH}\approx)$ для различных конфигурационных

Т а б л и ц а 1. Первичный эффект изотопного ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) замещения в спектрах ^{13}C ЯМР изопреновых каучуков

Изотопное ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) замещение	$^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C}/^{13}\text{C})$, м.д.		
	НК	СКИ-3	СКИ-5
$\sim^{13}\text{CH}_2\text{-}^{12}\text{C}(\text{CH}_3)\approx\rightarrow\sim^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{C}(\text{CH}_3)\approx$	-0.009	-0.009	-0.009
$\sim^{12}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\approx\rightarrow\sim^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\approx$	-0.007	-0.007	-0.008
$\sim^{13}\text{C}(\text{CH}_3)=^{12}\text{C}(\text{H})\sim\rightarrow\sim^{13}\text{C}(\text{CH}_3)=^{13}\text{C}(\text{H})\sim$	-0.028	-0.027	-0.028
$\sim^{12}\text{C}(\text{CH}_3)=^{13}\text{C}(\text{H})\sim\rightarrow\sim^{13}\text{C}(\text{CH}_3)=^{13}\text{C}(\text{H})\sim$	-0.032	-0.033	-0.032
$\approx^{13}\text{C}(\text{H})\text{-}^{12}\text{CH}_2\sim\rightarrow\approx^{13}\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$	-0.005	-0.006	-0.006
$\approx^{12}\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim\rightarrow\approx^{13}\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$	-0.009	-0.009	-0.009
$\approx\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-}^{12}\text{CH}_2\sim\rightarrow\approx\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$	-0.011	-0.011	-0.011
$\sim^{12}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)\approx\rightarrow\sim^{13}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)\approx$	-0.006	-0.007	-0.007

Пр и м е ч а н и е: магнитное поле 14.1 Тл, растворитель — дейтерохлороформ, температура 303 К.

Т а б л и ц а 2. Прямые константы углерод-углеродных ССВ в спектрах ^{13}C ЯМР изопреновых каучуков

Спин-спиновое взаимодействие	$^1\mathcal{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C})$, Гц		
	НК	СКИ-3	СКИ-5
$\sim^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{C}(\text{CH}_3)\approx$	41.9	41.9	41.9
$\sim^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\approx$	33.1	33.2	33.2
$\sim^{13}\text{C}(\text{CH}_3)=^{13}\text{C}(\text{H})\sim$	73.2	73.2	73.2
$\sim^{13}\text{C}(\text{CH}_3)=^{13}\text{C}(\text{H})\sim$	73.1	73.2	73.2
$\approx^{13}\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$	43.9	44.0	43.9
$\approx^{13}\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$	44.0	44.0	44.0
$\approx\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$	33.2	33.2	33.2
$\sim^{13}\text{C}(^{13}\text{CH}_3)\approx$	43.0	43.0	43.0

Пр и м е ч а н и е: магнитное поле 14.1 Тл, растворитель — дейтерохлороформ, температура 303 К.

изомеров олефиновых молекул варьируется в пределах 42.7—43.3 Гц [18], а для гераниола уже 44.3 Гц [17], что очень близко к 44.0 Гц в табл. 2. Следует отметить, что полипренолы и 1,4-полиизопрены содержат один и тот же участок $\approx\text{CH}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\approx$, внутреннее вращение вокруг связей С-С в котором определяет гибкость цепи [26, 27]. Сравнение табл. 2 с данными для полипренолов позволяет сделать важное наблюдение. Близость значений $^1\mathcal{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C})$, чувствительных к локальной структуре, подтверждает справедливость предположений [26, 27] о решающем влиянии ближних (в рамках сегмента Куна) взаимодействий на конформационную структуру диеновых макромолекул. Ранее аналогичный вывод при сравнении расчетных и экспериментальных ХС в спектрах ^{13}C ЯМР получен для ближайшего “родственника” *цис*-полиизопрена в семействе диеновых полимеров — *цис*-полибутадиена [28].

Правильность отнесения сигналов ^{13}C -сателлитов подтверждается коллапсом дублетов при селективном подавлении соответствующих ССВ в условиях тройного резонанса $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$. Каждая константа ССВ дублируется в расщеплениях на двух участках спектра и, как видно из табл. 2, для пар констант ССВ $\sim^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$, $\sim^{13}\text{C}(\text{CH}_3)=^{13}\text{C}(\text{H})\sim$ и $\approx^{13}\text{C}(\text{H})\text{-}^{13}\text{CH}_2\sim$ получаются практически совпадающие (± 0.1 Гц) значения.

Однако линии дублетов имеют очень низкую интегральную интенсивность $\sim 0.5\text{--}0.6\%$ от уровня интегральной интенсивности линии мажоритарного изотомера. Положение такой линии в спектре может сместиться из-за наложения какого-либо сопоставимого по интегральной интенсивности сигнала, обусловленного, например, *транс*- или 3,4-звеньями. В этом случае в качестве критерия точности могут служить спектры НК. В макромолекуле НК практически все, за исключением двух-трех *транс*-звеньев, изопреновые звенья находятся в *цис*-конфигурации [29]. При средней молекулярной массе $\sim 300\text{--}350$ тыс. г/моль [9] это соответствует содержанию *транс*-звеньев $\ll 0.1\%$. Сигналы, обусловленные присутствием в НК структур, не являющихся изопреновыми звеньями, в спектрах ^{13}C ЯМР наблюдаются достаточно далеко от участков, показанных на рис. 2 [29, 30].

Для каждой из марок НК с учетом варьирования числа накоплений и способа обработки спектров исходный массив содержит данные не менее девяти спектров. Статистика для всех трех образцов НК показывает, что при определении констант ССВ и эффекта изотопного замещения погрешности ≤ 0.1 Гц и ≤ 0.0006 м.д. В табл. 1 и 2 приведены значения $^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C}/^{13}\text{C})$ и $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$, округленные с учетом этих погрешностей.

Такие возможные причины изменения положения линии в спектре, как варьирование температуры и/или концентрации раствора для различных проб, в нашем случае, по-видимому, нивелируются определяющим структурным фактором. Это подтверждается совпадением в пределах погрешности 0.1 Гц данных в табл. 1 и 2 для всех образцов.

Принимая во внимание конфигурационно-изомерный состав, НК можно рассматривать как полностью *цис*-полиизопрен [29]. Однако макромолекулы синтетических изопреновых каучуков содержат также *транс*- (СКИ-3 ~1.0—1.5 %, СКИ-5 ~0.5 %) и 3,4-изомеры (СКИ-3 ~0.5 %, СКИ-5 ≥ 2 %) [9, 11]. Следовательно, близость результатов табл. 1 и 2 для всех изученных каучуков отражает структурное сходство не на уровне микроструктуры.

Ранее при анализе спектров ЯМР полихлоропренов [31], полиизопренов [9] и полибутадиенов [28] использовались представления, согласно которым наблюдаемые в этих спектрах параметры являются усредненными по конформерам вращения вокруг связей С–С. При этом рассматривался участок цепи, по размерам соответствующий сегменту Куна. Для *цис*-полиизопрена протяженность сегмента Куна ≤ 10 Å [32], что в “целых” мономерных звеньях составляет триадное сочетание *цис*-звеньев (рис. 1). Очевидно, что в каучуках СКИ-3 и СКИ-5 подавляющее большинство *цис*-триад не будет испытывать влияния *транс*- и 3,4-звеньев. Конформационная, тем более конфигурационная структура *цис*-триад в синтетических каучуках будет такой же, как и в НК. Это и подтверждают результаты для $^1\Delta\delta^{13}\text{C}(^{12}\text{C}/^{13}\text{C})$ и $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ в каучуках НК и СКИ (табл. 1, 2).

Ранее сигналы ^{13}C -сателлитов в спектрах ^{13}C ЯМР образцов с естественным содержанием изотопа ^{13}C можно было наблюдать лишь при регистрации двухквантовых когерентных состояний пар взаимодействующих ядер ^{13}C (методика [33], получившая развитие в серии INADEQUATE). На рис. 2 видно, что современная техника ЯМР позволяет сохранять высокое разрешение без вращения образца в течение времени, достаточного для регистрации сигналов ^{13}C -сателлитов в спектрах ^{13}C ЯМР с высоким отношением сигнал/шум. Это дает возможность измерять интегральные интенсивности линий миноритарных изотопомеров и определять изотопное соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, причем селективно в структурных вариантах [34]. Можно ожидать различия величин $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для НК, получаемого из млечного сока гевеи (*Hevea brasiliensis*), и синтетических каучуков, исходное сырье для которых — нефть, законсервированная в недрах Земли в течение миллионов лет. В свою очередь для самих синтетических полимеров величина $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ может оказаться чувствительной к особенностям процессов получения мономера и/или полимеризации.

Заключение. Анализ сигналов всех возможных изотопомеров, содержащих два соседних ядра ^{13}C , в спектрах ^{13}C ЯМР изопреновых каучуков позволил определить прямые (через одну связь С–С) константы спин-спиновых взаимодействий ядер ^{13}C и величину эффекта изотопного $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ замещения на химические сдвиги соседних ядер ^{13}C . Практическое (с учетом погрешности измерений) совпадение этих величин для натуральных каучуков и синтетических каучуков СКИ-3 и СКИ-5 подтверждает полную идентичность локальной (в пределах триадного сочетания) структуры изученных *цис*-полиизопренов.

Автор признателен М. Г. Кузнецовой (государственный НИИ химии и технологии элементоорганических соединений, г. Москва) за съемку спектров ЯМР и И. Ш. Насырову (ОАО “Синтезкаучук”, г. Стерлитамак) за любезно предоставленные образцы каучуков.

[1] J. Tanaka, H. Sato. *Polymer*, **17**, N 2 (1976) 113—116

[2] W. Gronski, N. Murayama, H. J. Cantow, T. Miyamoto. *Polymer*, **17**, N 4 (1976) 358—360

[3] M. Morese-Seguella, M. St. Jacques, J. M. Renaud, J. Prudhomme. *Macromolecules*, **10**, N 2 (1977) 431—432

[4] H. Sato, A. Ono, Y. Tanaka. *Polymer*, **18**, N 6 (1977) 580—586

[5] A. S. Khatchaturov, E. R. Dolinskaya, L. K. Prozenko, E. L. Abramenko, V. A. Kormer. *Polymer*, **18**, N 9 (1977) 871—877

[6] D. Xie, Q. Sun. *Chin. J. Polym. Sci.*, **5**, N 2 (1987) 114—119

- [7] **D. Xie, Q. Sun.** *Acta Polym. Sin.*, N 1 (1988) 1—6
- [8] **Z. W. Qiu, X. Chen, B. Sun, Z. Zhou, F. Wang.** *J. Macromol. Sci.*, **A25**, N 2 (1988) 127—141
- [9] **N. Makhyanov, I. G. Akhmetov, A. M. Vagizov.** *Polym. Sci.*, **A54**, N 12 (2012) 942—949
- [10] **V. A. Rozentsvet, N. A. Korovina, O. A. Stotskaya, M. G. Kuznetsova, F. Peruch, S. V. Kostjuk.** *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **54** (2016) 2430—2442
- [11] **N. Makhyanov.** *Polym. Sci.*, **A59**, N 2 (2017) 269—279
- [12] **G. J. Ray, C. M. Szabo.** *eMagRes*, **2**, N 2 (2013) 193—204
- [13] **K. Hatada, T. Kitayama, J. Terawaki, Y. Tanaka, H. Sato.** *Polym. Bull.*, **2**, N 11 (1980) 791—797
- [14] **G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A. H. Wapstra.** *Nucl. Phys.*, **A729**, N 1 (2003) 3—128
- [15] **L. B. Krivdin, E. W. Della.** *Progr. NMR Spectr.*, **23**, N 4 (1991) 301—610
- [16] **G. Becher, W. Liittke, G. Schrupf.** *Angew. Chem.*, **85**, N 8 (1973) 357—358
- [17] **Th. Fäcke, S. Berger.** *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, N 37 (1995) 9547—9550
- [18] **Ch.-J. Park, G.-Ch. Han, S.-G. Lee.** *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, N 11 (2000) 1159—1161
- [19] **A. V. Chertkov, A. K. Shestakova, V. A. Chertkov.** *Chem. Heterocycl. Comp.*, **48**, N 3 (2012) 412—421
- [20] **W. Gombler.** *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, N 24 (1982) 6616—6620
- [21] **C. J. Jameson, H. J. Osten.** *Ann. Rep. NMR Spectr.*, **17**, N 1 (1986) 1—78
- [22] **P. E. Hansen.** *Progr. NMR Spectr.*, **20**, N 3 (1988) 207—255
- [23] **L. B. Krivdin, G. A. Kalabin.** *Progr. NMR Spectrosc.*, **21**, N 4-5 (1989) 293—448
- [24] **K. Kamienska-Trela.** *Ann. Rep. NMR Spectr.*, **30** (1995) 131—230
- [25] **M. Barfield, I. Burfitt, D. Doddrell.** *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, N 10 (1975) 2631—2634
- [26] **J. E. Mark.** *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, N 19 (1966) 4354—4359
- [27] **Y. Abe, P. Flory.** *Macromolecules*, **4**, N 2 (1971) 230—237
- [28] **N. Makhyanov, M. M. Minnegaliev, R. M. Aminova.** *Polym. Sci.*, **A58**, N 2 (2016) 121—129
- [29] **Y. Tanaka, L. Tarachiwin.** *Rubb. Chem. Technol.*, **82**, N 3 (2009) 283—314
- [30] **T. Kitaura, M. Kobayashi, L. Tarachiwin, H. Kum-ourm, A. Matsuura, K. Fushihara, K. Ute.** *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, N 3 (2018) 1700331
- [31] **N. Makhyanov, A. S. Khatchaturov.** *Polym. Sci.*, **A52**, N 2 (2010) 209—219
- [32] **L. J. Fetters, D. J. Lohsey, R. H. Colby.** In: *Physical Properties of Polymers Handbook*, Ed. J. E. Mark, New York, Springer (2007) 447—454
- [33] **A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell.** *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, N 14 (1980) 4849—4851
- [34] **T. Jézéquel, V. Joubert, P. Giraudeau, G. S. Remaud, S. Akoka.** *Magn. Reson. Chem.*, **55**, N 2 (2017) 77—90