

^{13}C -NMR 化学位移与聚合物的构象

——I. 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳 ($-\text{CH}=\text{}$) 的 ^{13}C -NMR 谱研究

高原平 周子南* 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文应用半经验方法来解析无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳 ($-\text{CH}=\text{}$) 的 ^{13}C -NMR 谱图. 研究指出只有主链 CH 与乙烯基叔碳之间的 *gauche* 排列和由此产生的屏蔽效应对后者的化学位移的改变作出了贡献. 因此, 可以直接利用键概率来归属十个五元组立构异构体的排列顺序. 由于上述原因, 得到了对于无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳的 ^{13}C -NMR 谱的一种新的归属, 并且通过研究全同和间同 1,2-聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图予以证明.

^{13}C -NMR 波谱技术是研究聚合物链结构的有效工具. 解析聚合物的 ^{13}C -NMR 谱图有三种方法: 经验方法、半经验方法和非经验方法(量子化学方法).

多年来运用 ^{13}C -NMR 波谱技术研究有机化合物同系物的结果, 积累了丰富的实验数据, 从中总结出一些十分有用的规则^[1-6]. 这些规则奠定了解析聚合物 ^{13}C -NMR 谱图的经验方法的基础.

核磁共振化学位移理论认为, 物质的核磁共振化学位移是由核外电子的屏蔽效应产生的. 对于聚合物的线形链分子而言, 由于分子绕主链单键的内旋转运动, 产生了无数的链构象或电子构型. 于是就有可能从两个方面来研究 ^{13}C -NMR 化学位移和聚合物链构象之间的关系. 由链分子的统计理论或旋转异构态理论^[7] 所发展的研究构成了解析聚合物 ^{13}C -NMR 谱图的半经验方法. 从量子化学或核磁共振的化学位移理论出发的研究产生了对于聚合物 ^{13}C -NMR 谱图解析的非经验方法.

Provasoli 和 Ferro^[8] 首先应用关于聚丙烯链构型的 Bord-Breitling 三态模型研究了聚合物链构象和 ^{13}C -NMR 化学位移之间的关系, 得到了富有启发性的结果. 其后不久, Tonelli^[9] 则是借用了 Suter-Flory 五态模型来研究聚丙烯的链构象. 他还对聚烯烃、乙烯基聚合物等进行了大量的研究工作, 并且明确地指出在链分子中相隔三个化学键的两个原子或基团之间

本文 1986 年 11 月 15 日收到, 1987 年 7 月 6 日收到修改稿.

* 通讯联系人.

的 gauche 排列和随之而来的屏蔽效应是导致化学位移发生改变的直接原因。在上述工作的基础上,朱善农等人^[10]正确地归属了无规聚丙烯的¹³C-NMR 甲基谱。还进一步证明,与聚丙烯

甲基碳原子相隔三个化学键的别的碳原子 (—CH—) 通过 gauche 排列影响了甲基碳的化学位移。这种影响被称为 r 效应,它是聚合物链构象的直接反映。另一方面,Ando 等人^[11]应用量子化学的 CNDO/2 方法研究了聚氯乙烯的¹³C-NMR 化学位移和链构象之间的关系。

本文作者曾对 1,2-聚丁二烯的链构象作过研究^[12]。通过构象分析,对 1,2-聚丁二烯二元组的势能面作构型统计处理,得到了表征链分子构象特征的统计权重因子。在本文中,利用上述研究结果,结合全同 1,2-聚丁二烯的合成与¹³C-NMR 波谱研究,对无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳的¹³C-NMR 谱图给出了新的归属。

一、实验部分

1. 实验样品 全同 1,2-聚丁二烯系按照文献 [13] 所载的方法在本实验室合成。聚合溶剂是甲苯。在聚合配方中,催化剂 Al/Cr 比为 10.0, Al/B 比约为 0.0135,单体浓度为 23.4% (W/V)。聚合温度为 15℃,反应持续 16h。用含有防老剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇溶液中止反应,得到的聚合物分别用丙酮、乙醚抽提,然后放置在真空烘箱里抽真空干燥 24h。

间同 1,2-聚丁二烯系美国 Polyseience Inc. 公司产品。该聚合物的 1,2-单元含量在 90% 以上。

无规 1,2-聚丁二烯是北京燕山石油化学公司研究院提供的,该聚合物含 90% 以上的 1,2-结构单元。

2. 试样准备 合成得到的聚合物配成甲苯溶液在 KBr 盐板上成膜,之后在温度为 70℃ 的真空烘箱中处理 48h,除去甲苯,以备测试红外光谱之用。用于 X 射线表征的聚合物薄膜是在玻璃板上成膜的,其它处理同前。

用于¹³C-NMR 实验的试样经丙酮回流 4h 除去防老剂,然后置于真空烘箱中过夜除去溶剂。全同、间同和无规 1,2-聚丁二烯的试样分别溶于氘代邻二氯苯之中,浓度是 10—15% (W/V)。无规 1,2-聚丁二烯还另溶一份在氘代氯仿中、浓度同上。

用于 DSC 实验的试样无需特殊准备。

3. 仪器与分析测试条件 使用了 Digilab FTS-20 型 Fourier 变换红外光谱仪来测定全同 1,2-聚丁二烯的红外光谱。室温测试,扫描次数 200,仪器分辨率为 8cm^{-1} 。X 射线衍射仪是 PN PW1710 型。示差扫描量热计 DSC-2 型是 Perkin-Elmer 公司产品。用以测定全同 1,2-聚丁二烯的熔点,升温速率是 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

Cromenco SC-II 型微型电子计算机用于键概率和数据处理,工作语言是 Fortran-IV。

日本电子公司 (JEOL) 的 JNM FX-100 型 FT NMR 波谱仪被用来记录聚合物的¹³C-NMR 谱图。观察频率 25.0MHz、数据点 8192、谱宽 5000Hz、脉冲宽度 $10\mu\text{s}$ 、重复时间 1.3s、累加次数 5000 次。高温测试温度为 120℃,以六甲基二硅氧烷 (HMDS) 作为内标、校正到 TMS。在 40℃ 下测试无规 1,2-聚丁二烯的氘代氯仿溶液则以四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

二、结果与讨论

1. 全同 1,2-聚丁二烯的表征

图 1 是我们合成的这个聚合物的红外光谱。其中波数分别是 995 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 的两个谱带代表了聚丁二烯的 1,2-单元。波数 694 cm^{-1} 的谱带是全同 1,2-聚丁二烯的特征谱带。这个谱带形状不对称,两侧各有一个峰肩,包含着丰富的结构信息,有待作深入的研究。图 2 是这个聚合物的 X 射线衍射曲线。在衍射角 (2θ) 分别为 10.3° , 17.7° 和 20.8° 所对应的曲线上出现了三个强衍射峰,而在 25.4° 和 28.6° 处则出现了两个弱峰。这些情况与 Natta 等^[14,15]得到的有关全同 1,2-聚丁二烯的红外光谱和 X 射线衍射实验测试结果是完全一致的。并且通过这些数据我们同样确定了在这个结晶的聚合物中,分子构象呈 3_1 螺旋结构,属于三角晶系,晶格常数分别是 $a = 1.73\text{ nm}$, $c = 0.65\text{ nm}$ 。这些数据与 Natta 得到全同 1,2-聚丁二烯的数据是相符合的。图 3 是这个聚合物的 DSC 曲线。由曲线上的吸热峰判明,该结晶聚合物的熔点为 124.3°C ,而 Natta 测定全同 1,2-聚丁二烯的熔点是 126°C 。上述一切表明,我们合成的这个结晶聚合物正是全同 1,2-聚丁二烯。在这一点上, ^{13}C -NMR 波谱研究将会提供充分的实验依据。

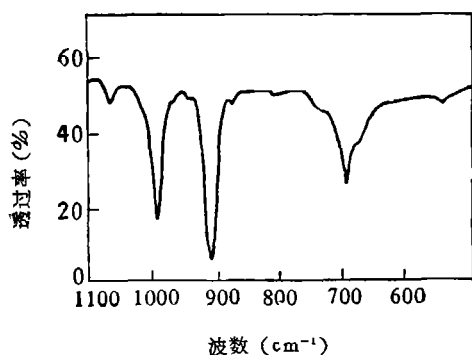


图 1 全同 1,2-聚丁二烯的红外光谱

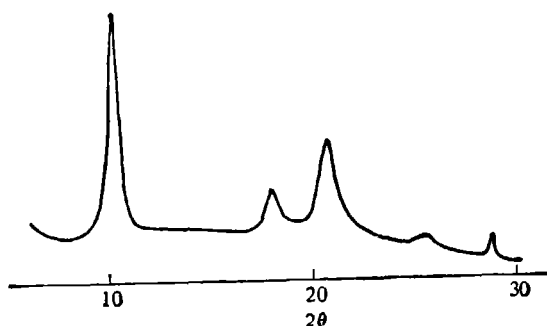


图 2 全同 1,2-聚丁二烯的 X 射线衍射曲线

表 1 无规 1,2-聚丁二烯十个五元组立构异构体的键概率 $\sum_i p_i$

立构异构体	全同链	间同链	无规链
mmmm	1.4704	1.4735	1.4744
mmmr	1.4841	1.4847	1.4849
rmmr	1.4987	1.4965	1.4977
mmrr	1.5741	1.5772	1.5758
mmrm	1.5834	1.5848	1.5851
rmrr	1.5947	1.5940	1.5937
rmrm	1.6047	1.6020	1.6036
rrrr	1.7367	1.7392	1.7379
rrrm	1.7521	1.7517	1.7514
mrrm	1.7681	1.7647	1.7665

2. 由键概率提供的乙烯基叔碳谱的理论归属

Flory 的链分子统计理论发展了计算键概率的方法^[7]。我们应用这个方法计算了 1,2-聚丁二烯链分子的键概率。那些对乙烯基叔碳的化学位移作出贡献的键概率之和列入表 1 中。

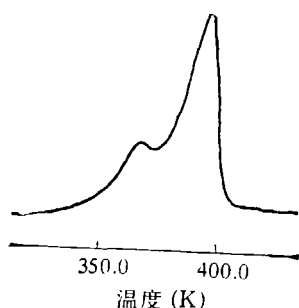


图 3 全同 1,2-聚丁二烯的 DSC 图

在表 1 中分别按 1,2-聚丁二烯的全同链、间同链和无规链给出了它的十个五元组立构异构体的键概率。用于计算的 1,2-聚丁二烯的链分子模型由 105 个丁二烯的 1,2-结构单元组成。中心五个单元依照上述十个立构异构体来排列。两端各 50 个结构单元依下列情况组合：

(1) 全同链——两端共 100 个结构单元全部取 R 构型或 S 构型；

(2) 间同链——两端结构单元交替选取 R 构型和 S 构型；

(3) 无规链——两端结构单元随机选取 R 构型和 S 构型。

计算中温度取为 25℃。计算无规链的键概率是取 5 条 Monte Carlo 链的平均值。由表 1 中的键概率数据作比较,可以令人高兴地发现,无论对 1,2-聚丁二烯的无规链,还是全同链和间同链,当键概率由小到大逐步增加时,都对应着相同的五元组立构异构体。它们分别是中心全同三元组的 mmmm, mmmr, rmmr。中心无规三元组的 mmrr, mrrm, rrrr 和 rrrm。中心间同三元组的 rrrr, rrrm 和 mrrm。

讨论 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳的化学位移和立构异构体的关系,必须注意到在这里我们所涉及的是一个简单体系,对乙烯基叔碳的化学位移作出贡献的 gauche 排列只是发生在主链叔碳 ($-\text{CH}-$),而不是别的碳原子,与乙烯基叔碳之间。这一情况的数学表示如 (1) 式所示。

$$\Delta\delta = r \sum_i p_i \quad (1)$$

由 (1) 式看出,相对化学位移 $\Delta\delta$ 与键概率 $\sum_i p_i$ 成线性关系。比例常数 r 代表发生 gauche 排列时的屏蔽效应,通常由核磁共振实验求得,是一个负值,习惯上称之为 r 值。相对化学位移 $\Delta\delta$ 与键概率 $\sum_i p_i$ 的这种比例关系给我们提供了一个直接用键概率来归属无规 1,2-聚丁二烯的五元组立构序列的方便条件。

在表 1 中的对无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳谱的归属和运用 Randall 方法处理同一问题得到的一个结果^[16]是完全一致的。Elgert^[17] 和 Kumar^[18] 都先后研究过无规 1,2-聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱的归属问题。但是三者各不相同,情况如表 2 所示。在表 2 中, Kumar 的归属与本工作中用半经验方法所得到的结果,在顺序上正好相反。在两种归属中代表全同 1,2-聚丁二烯序列结构的五元组 mmmm 和代表间同 1,2-聚丁二烯序列结构的五元组 rrrr 在高低场方向上交换了位置。在这个高低场方向上我们的归属和 Elgert 的归属是一致的,甚至在间同中心三元组的三个五元组立构异构体的归属问题上,两者具有完全相同的见解。分歧在于对五元组 mmmm 的分析上。代表五元组 mmmm 的谱峰究竟出现在 ^{13}C -NMR 谱图的什

么位置? 是低场方向的第一峰还是第三峰? Elgert 把五元组 mmmm 归属为低场第三峰, 我们的归属是低场第一峰。这是发生在全同中心三元组的三个立构异构体中的问题。与此相关联, 在无规中心三元组的四个立体异构体的归属上相对排列顺序两两交换。

3. 1,2-聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图解析

图 4 是在 120°C 下记录的全同、间同和无规 1,2-聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图。出现在化学位移 $127\sim 131\text{ppm}$ 范围内的一组谱峰是溶剂氘代邻二氯苯的贡献。i 谱是全同 1,2-聚丁二烯的谱图。除去溶剂和内标 HMDS 的谱峰, 给出四个单峰, 从低场到高场分别属于侧基的 $-\text{CH}=\text{}$ 和 $=\text{CH}_2$ 、以及主链的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}-$ 。这种谱图反映了聚合物结构

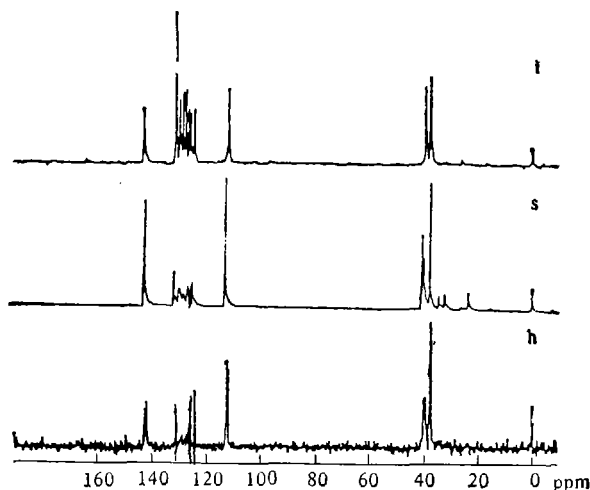


图 4 全同(i)、间同(s)和无规 1,2-聚丁二烯(h)的 ^{13}C -NMR 谱图

的高度规整性,与前面对全同 1,2-聚丁二烯的结构表征相呼应。s 谱是间同 1,2-聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图,归属与 i 谱一致。高场方向出现几个小峰,这是链分子中 1,4-结构单元的信息。脂碳部分 CH_2 峰发生分裂说明 1,2-结构单元的构型变化不完全是交替进行的。h 谱是无规 1,2-聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图,归属与 i 谱和 s 谱同,但谱峰均发生分裂,这正是序列结构无规变化的特征。

表 2 对于无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳谱的不同归属

K-F Elgert	D. Kumar	本工作
rmmr	mrmm	mmmm
mmmr	mrmm	mmmr
mmmm	rrrr	rmmr
rmrr	mmrm	mmrr
rmrm	mrmm	mmrm
mmrr	mmrr	rmrr
mmrm	rmrr	rmrm
rrrr	rmrr	rrrr
mrmm	mmmr	mrmm
mmrr	mmmm	mmrr

图 5 是图 4 乙烯基叔碳谱的展开图。在 h 谱中, 谱峰分为三组。左边一组属于全同中心三元组; 右边一组属于间同中心三元组; 中间一组属于无规中心三元组。各自又有分裂, 它们代表着这个聚合物的五元组立构异构体 (立构序列)。i 谱中的单峰明显地对应着低场第一峰, s 谱中的单峰与间同中心三元组的谱峰相呼应。由实验提供的数据知道, h 谱中低场第一峰的化学位移是 142.457ppm , 而 i 谱中单峰的化学位移是 142.505ppm , 两者相差 0.048ppm ,

略大于 1Hz, 正好在仪器的测试误差范围之内。

由此可见, 在无规 1, 2-聚丁二烯乙烯基叔碳谱中低场第一谱峰与全同 1, 2-聚丁二烯乙烯基叔碳的单一谱峰相一致, 它的确应该被归属为五单元立构异构体 mmmm. 这个实验结果完全证明了应用当经验方法作出的分析.

4. 半经验方法—— ^{13}C -NMR 实验数据的处理

归属聚合物 ^{13}C -NMR 谱图的半经验方法主要包含两方面内容。一是键概率的计算,如本部分(结果与讨论)之 2。另一个内容就是处理 ^{13}C -NMR 谱图、计算 r 值和均方误差。分别在 40°C 和 120°C 下得到的无规 1, 2-聚丁二烯乙烯基叔碳谱在这里作了定量处理, 所得结果列在表 3 中。在表 3 中, 五元组立构异构体由低场到高场顺序排列。与各立构异构体相对应的化学位移相对于五元组 mmmm 取相对值。实验测定值和通过理论分析得到的结果, 分别按两个温度给出。 40°C 下的 r 值和均方误差分别是 -4.3ppm 和 $3.401 \times 10^{-2}\text{ppm}^2$; 120°C 下的结

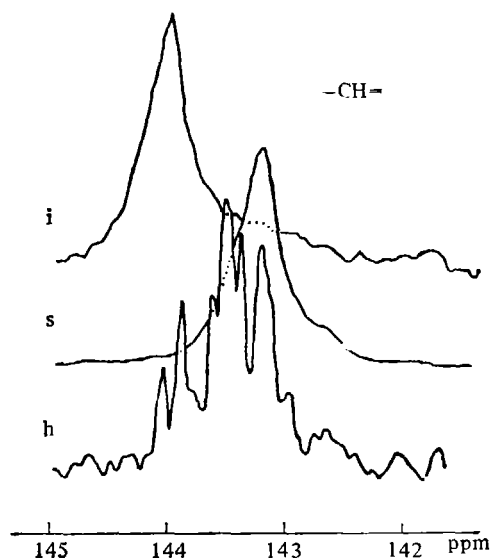


图5 图4乙烯基叔碳 ($-\text{CH}=\text{C}-$)
峰的展开图
(i, s, h 同上图)

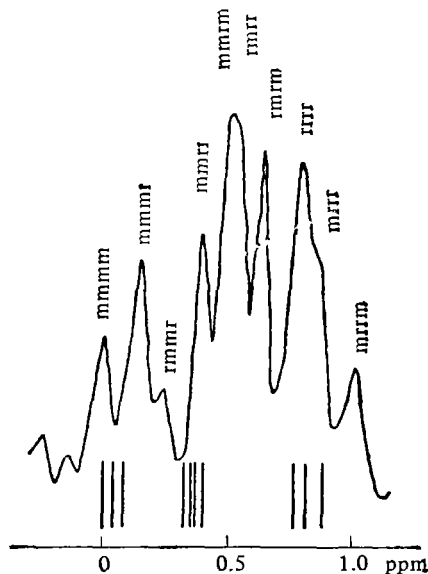


图 6 无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳
的实验谱和计算谱

果分别是 -4.2ppm 和 $1.824 \times 10^{-2}\text{ppm}^2$ 。由此可见,温度对化学位移的影响是通过影响键概率起作用的,它对 r 值的影响微不足道。在聚丙烯^[19]和聚丁烯^[20]中,同样是主链叔碳($-\text{CH}-$)

对侧链甲基或亚甲基的贡献, r 值为 -5.3ppm 。相比之下, 这里的 r 值为 -4.2ppm 左右反映了不饱和侧基的特殊影响。图 6 是无规 1, 2-聚丁二烯乙烯基叔碳谱的实验谱(上图)和由棒状图表示的半经验方法的计算谱(下图)。对应温度为 120°C 。各谱峰代表的五单元立构异构体(立构序列)在图上已标识。其位置取低场第一峰 mmmm 序列的化学位移为零, 以相对化学位移表示。表 3 中图谱解析的结果由图 6 直观地表示出来, 上下两图的对应不尽令人满意。但是两者谱峰展宽接近, 计算谱中各峰依中心三元组分别集中, 全同与无规中心三元组各峰偏向低场。

表 3 无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳的相对化学位移, r 值和均方误差

立构异构体	40°C		120°C	
	实验值 (ppm)	计算值 (ppm)	实验值 (ppm)	计算值 (ppm)
mmmm	0.	0.	0.	0.
mmmr	-0.194	-0.053	-0.146	-0.036
rmmr	-0.330	-0.102	-0.244	-0.073
mmrr	-0.503	-0.430	-0.390	-0.323
mmrm	-0.611	-0.466	-0.485	-0.350
rmrr	-0.738	-0.504	-0.538	-0.368
rmrm	-0.891	-0.543	-0.634	-0.397
rrrr	-1.063	-1.089	-0.780	-0.764
mrrr	-1.303	-1.142	-0.877	-0.808
mrrm	-1.398	-1.120	-1.023	-0.877
r		-4.3		-4.2
$\text{MSE} \times 10^2 \text{ppm}^2$		3.401		1.824

* MSE 为均方误差。

三、结 论

无规 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳的 ^{13}C -NMR 化学位移与聚合物链构象之间的关系属于只有一种 *gauche* 排列的简单体系。因此,可以直接利用键概率 $\sum p$ 的大小来归属这个聚合物的五元组立构异构体,在 ^{13}C -NMR 谱图上对代表各立构序列的谱峰进行正确的标识。通过对全同和间同 1,2-聚丁二烯 ^{13}C -NMR 谱图的分析,这里用半经验方法得到了关于 1,2-聚丁二烯乙烯基叔碳谱的一种新的归属。按照这种新的归属,乙烯基叔碳谱中十个五元组立构序列由低场到高场的排列顺序是 mmmmm, mmmmr, rmmmr, mmrrr, mmrmr, rmrrr, rmmrm, rrrrr, rrrrm 和 mrrrm。

作者向 D. R. Ferro 博士致以深切的谢意,感谢他慷慨地提供了电子计算机程序,并就有关问题与作者展开了有益的讨论;景遐斌和刘青为本工作提供了聚合物试样;在论文编写过程中得到了裘祖文教授的关心和帮助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Spiesecke, H. and Schneider, W. G., *J. Chem. Soc.*, 35(1961) 722.
- [2] Grant, D. M. and Paul, E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 86(1964), 2984.
- [3] Lindeman, L. P. and Adams, J. Q., *Anal. Chem.*, 43(1971), 1245.
- [4] Dorman, D. E., Jantelat, M. and Roberts, J. D., *J. Org. Chem.*, 36(1971), 2557.
- [5] Bovey, F. A., *Proceedings of the International Symposium on Macromolecules* (Ed. Mano, E. B.), Rio de Janeiro, July 26—31, 1974; Elsevier, Amsterdam, 1975, 169.
- [6] Randall, J. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12 (1974), 703.
- [7] Flory, P. J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [8] Provasoli, A. and Ferro, D. R., *Macromolecules*, 10(1977), 874.
- [9] a) Tonelli, A. E., *ibid.*, 11(1978), 565; 12(1979), 252, 255; b) Tonelli, A. E. and Schilling, F. G., *Acc. Chem. Res.*, 14(1981), 233.

- [10] Zhu, S., Yang, X. and Chujo, R., *Polymer J.*, **15**(1983), 859.
- [11] Ando, I., Kate, Y. and Nishioka, A., *Makromol. Chem.*, **177** (1976), 2759.
- [12] a) 周子南、冯之榴, 化学学报, 待发表;
b) 周子南, 化学学报, 待发表.
- [13] Natta, G., Porri, L., Zanini, G. and Palvarili, A., *Chimica e Industria*, **41**(1959), 1163.
- [14] Morero, D., Santambrogio, A., Porri, L. and Ciampolli, F., *ibid.*, **41**(1959), 758.
- [15] Natta, G., Corradini, P. and Bassi, I. W., *Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat.*, **23**(1957), 363.
- [16] 周子南、孝延文、高原平、唐学明, 山东化工学院学报, **1**(1984), 1.
- [17] Elgert, K-F., Quack, G. and Stutzel, B., *Makromol. Chem.*, **175**(1974), 237.
- [18] Kumar, D., Rao, M. R. and Rao, K. V. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**(1983), **365**.
- [19] Schilling, F. C. and Tonelli, A. E., *Macromolecules*, **13**(1980), 270.
- [20] Asakura, T., Omaki, K., Zhu, S-N. and Chujo, R., *Polymer J.*, **16**(1984), 717.