

· 研究简报 ·

聚丁二烯的核磁共振二维谱研究*

毛诗珍 王德华

(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放实验室, 武汉)

关键词 聚丁二烯、核磁共振二维谱、微观结构

聚丁二烯分子中有三种微观结构, 顺式-1, 4, 反式-1, 4 和-1, 2. 这三种结构单元的含量和序列长度对聚丁二烯的物性有很大影响. 异构单元的含量可用 IR 和氢谱测定. 序列分布可用氢谱和碳谱测定. 已经有许多工作致力于聚丁二烯碳谱的谱图解析. 因为各作者使用不同的经验式或半经验式, 统计方法也不一样, 结论不尽相同. 最近 Sato^[1] 等用模型化合物鉴别了脂碳部分 ¹³C 谱峰的归属. 由于 2D NMR 法能给出直接实验证据, 最近 Levy^[2] 等用这一方法证实了聚氯乙烯序列分布. Bruch^[3] 用它解释了聚乙烯醇缩丁醛的氢谱. 本文用同样方法研究聚丁二烯的微观结构, 并对文献的不同之处进行讨论. 高 1, 2-聚丁二烯试样经 NMR 鉴定证明无其它杂质. 顺 1, 4-含量 16%, 反 1, 4-13%, 1, 2-71%. NMR 测试在 BRUKER MSL-400 波谱仪上进行. 探头温度为室温. CDCl₃ 内锁, 以 TMS 为内标.

¹³C-¹C 异核相关谱实验按文献^[3]方法进行. 准备期大于质子 T₁. 延迟时间 Δ₂ = 1/4J. 质子观察频率 400.13 MHz, 谱宽 1543 HZ, 数据点 1024. ¹³C 观察频率 100.63 MHz, 谱宽 15151 HZ, 数据点 512. 溶剂 CDCl₃, 试样浓度 15% (w/v).

COSY^[3] 谱质子观察频率 400.13 MHz, 谱宽 2016, 数据点 1024. 溶剂 CDCl₃, 浓度 3% (w/v).

表1 高 1, 2-聚丁二烯 ¹H-NMR 谱 (TMS, δ = 0)

化学位移 (δ, ppm)	谱峰归属	
	文献 ^[3]	本工作
5.2-6.1	1,2- [*] CH=CH ₂	1,2- [*] CH=CH ₂
5.5	1,4- [*] CH=CH-	1,4- [*] CH=CH-
4.7-5.2	1,2-CH= [*] CH ₂	1,2-CH= [*] CH ₂
2.0-2.7	1,2-CH-	无
2.2-2.3	无	1,2-CH- + 1,4-CH ₂ -
2.12	1,4-CH ₂ -	1,4-CH ₂ -(cis-) ^a
1.9	无	1,4-CH ₂ -(trans-) ^a
1.1-1.7	1,2-CH ₂ -	1,2-CH ₂ - + 1,4-CH ₂ -

a. 来自文献[4].

* 1988年12月12日收到.

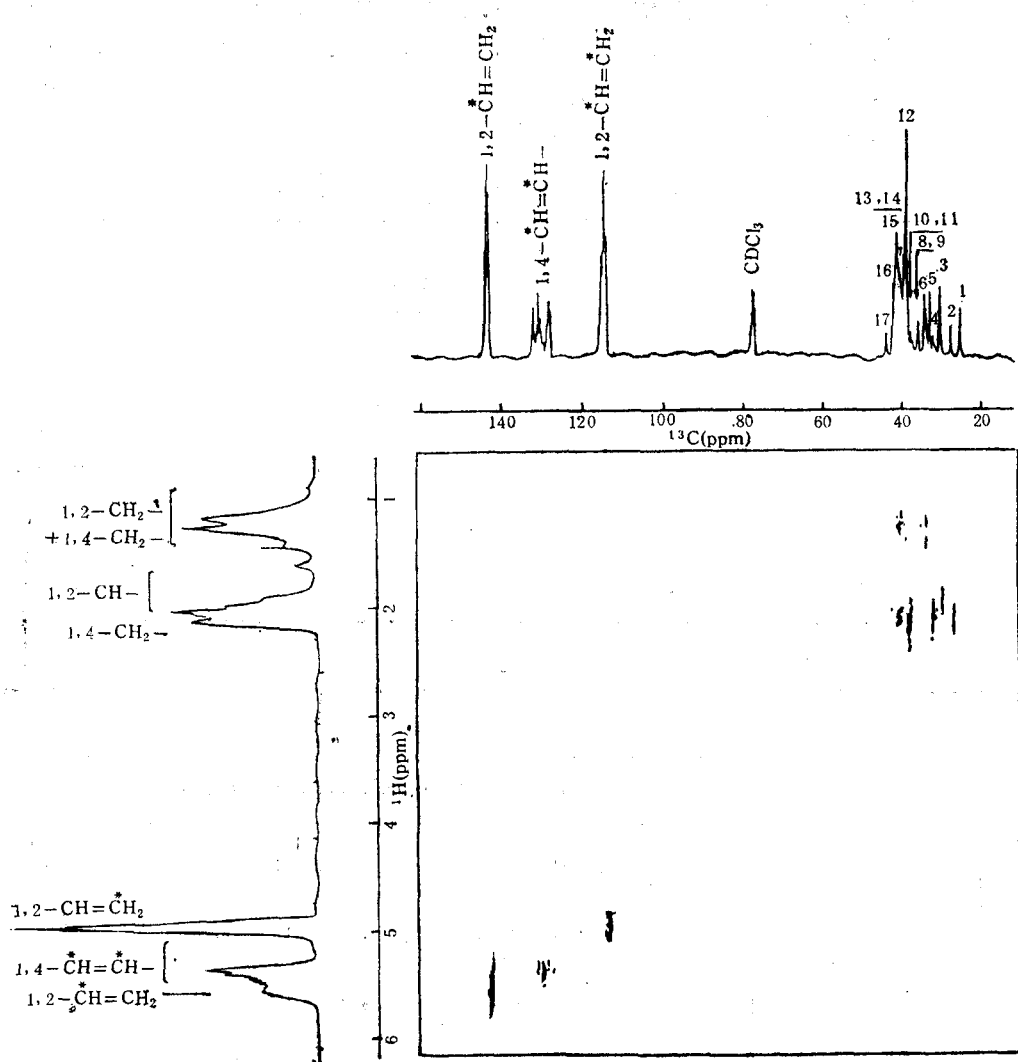
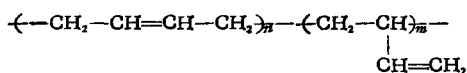


图 1 71% 1,2-聚丁二烯二维 ^{13}C - ^1H 相关谱。

文献上已有不少关于聚丁二烯氢谱的报道。概括起来高 1,2-聚丁二烯的解释结果如表 1 所示^[5]。表 1 同时列出了我们对同一聚合物的解释结果。可以看出，我们对高 1,2-聚丁二烯的解释结果与文献有一致的地方，这些地方由 ^{13}C - ^1H 异核化学位移相关谱(图



高 1,2-聚丁二烯

1)得到证实，图 1 的横坐标是碳谱，17 个脂碳峰按文献[1]列入表 2 时进行了简化，纵坐标是氢谱，谱峰按文献[5]标出。图 1 明确地给出了质子 1,2- $\overset{*}{\text{C}}\text{H}=\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$ (5.2—6.1 ppm)、1,4- $\overset{*}{\text{C}}\text{H}=\overset{*}{\text{C}}\text{H}$ —(5.5 ppm)、1,2- $\overset{*}{\text{C}}\text{H}=\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$ (4.7—5.2 ppm) 及 1,4- CH_2 —(2.12 ppm) 与相

应的碳有交叉峰。这证明了文献结果的正确性。本文与文献[5]不同之处主要表现在脂族部份。文献认为质子 1.1—1.7 ppm 范围是 1,2-CH₂-峰。图 1 证实了这一点,因为它与碳 14 号峰(1,2-CH₂-)有交叉峰。但是图 1 还显示出它与碳 6 号峰(1,4-CH₂-)有两个交叉峰。所以应该把它归属为 1,2-和 1,4-CH₂-的混合峰,而不是单一的 1,2-

表 2 高 1,2-聚丁二烯 ¹³C-¹H 相关谱 (TMS, δ = 0)

¹³ C 谱		¹ H 谱	
谱 峰	归 属 ^[1]	化学位移 (δ, ppm)	归 属
2	1,4-CH ₂ -	2.2—2.3	1,4-CH ₂ -
3	1,4-CH ₂ -	1.9	1,4-CH ₂ -
5	1,4-CH ₂ -	2.12	1,4-CH ₂ -
6	1,4-CH ₂ -	1.1—1.7	1,4-CH ₂ -
12	1,2-CH-	2.2—2.3	1,2-CH-
13	1,4-CH ₂ -		
14	1,2-CH ₂ -	1.1—1.7	1,2-CH ₂ -
15	1,2-CH-	2.2—2.3	1,2-CH-

表 3 高 1,2-聚丁二烯 cos y 谱

交叉峰	来 源
(1)	1,4- [*] CH=CH- (5.5ppm), 1,4-CH ₂ - (2.1ppm)
(2)	1,2- [*] CH=CH ₂ (5.31 ppm), 1,2-CH- (1.85ppm)
(3)	1,2- [*] CH=CH ₂ (5.35 ppm), 1,2-CH- (1.94ppm)
(4)	1,2- [*] CH=CH ₂ (5.35 ppm), 1,2-CH- (2.1ppm)
(5)	1,2- [*] CH=CH ₂ (5.35 ppm), 1,2-CH- (2.2ppm)
(6)	1,4-CH ₂ - (1.9ppm), 1,2-CH ₂ - (1.1—1.7ppm)
(7)	1,2-CH- (2.25ppm), 1,2-CH ₂ - (1.1—1.7ppm)
	1,4-CH ₂ - (1.9ppm), 1,2-CH ₂ - (1.1—1.7ppm)
	1,4-CH ₂ - (1.9ppm), 1,4-CH ₂ - (1.9ppm)
(8)	1,2-CH- (2.25ppm), 1,2-CH ₂ - (1.1—1.7ppm)
(9)	1,2-CH- (2.25 ppm), 1,2-CH ₂ - (1.1—1.7 ppm)
(10)	1,2-CH- (2.25 ppm), 1,2-CH ₂ - (1.1—1.7 ppm)

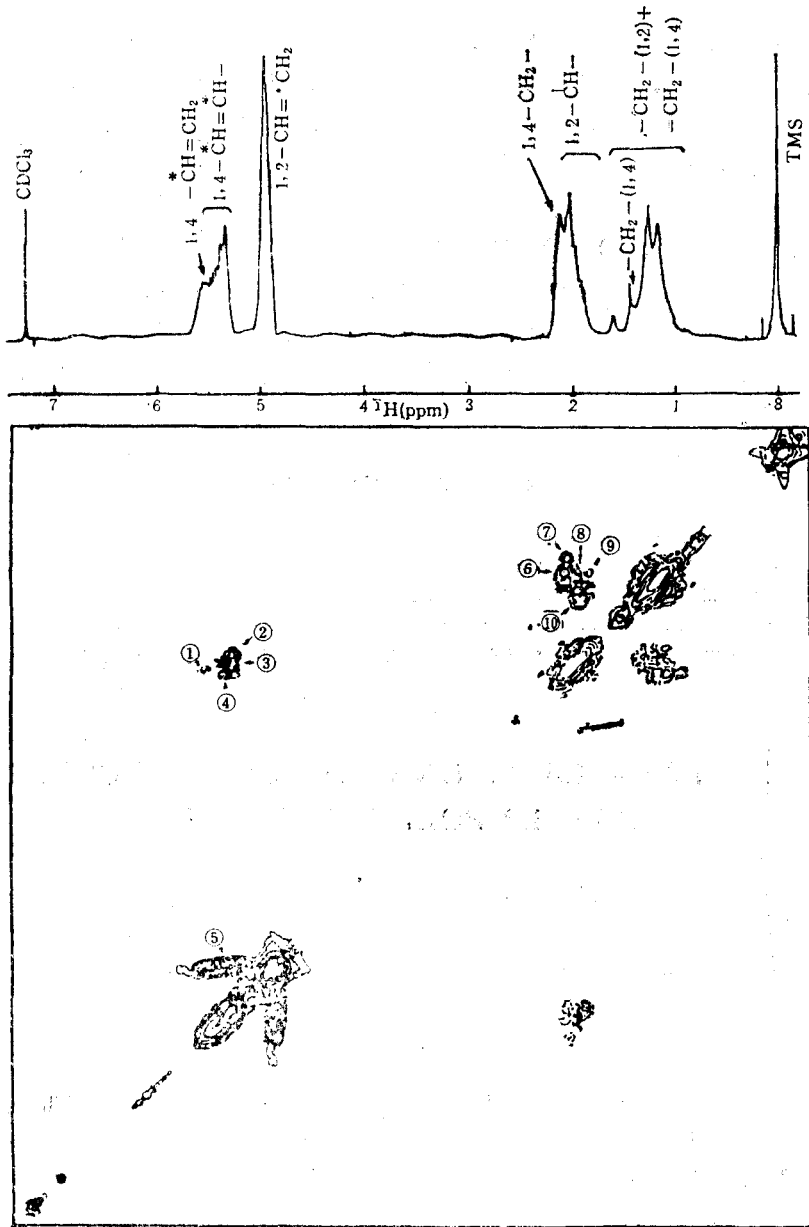


图 2 71% 1,2-聚丁二烯的 400MHz 二维 COSY 谱,标准一维氢谱示于顶部。

CH₂—峰。氢谱 1.9 ppm 与碳 3 号峰有交叉峰,因此 1.9 ppm 处有 1,4-CH₂—峰,文献 [5] 未报道这一信息,而在文献 [4] 中将 2.12 和 1.9 ppm 分别归属为链结构 cis-1,4 和 trans-1,4 中的 -CH₂—峰,这与文献 [1] C 序列上所连的氢是一致的。氢谱 2.2—2.3 ppm 与碳 2 号峰 (1,4-CH₂—)、12 号峰 (1,2-CH—) 和 15 号峰 (1,2-CH—) 分别有交叉峰。因此这一范围是 1,2-CH—和 1,4-CH₂—峰。文献 [5] 仅指出在 2.0—2.7 ppm 范围内有

1, 2-CH—峰, 与我们的结果略有出入. 表 2 总结了我们对高 1, 2-聚丁二烯 ^{13}C - ^1H 异核相关谱交叉峰的归属. 表 2 中 2 号和 6 号峰在 1.1—1.7ppm 与 2.2—2.3ppm 有相应的交叉峰, 从文献[1]应归属于序列 v-v-C(r) 和 C-1, 4 的 1, 4- CH_2 —. ^{13}C - ^1H 异核化学位移相关谱对高 1, 2-聚丁二烯 ^1H 谱作了归属, 并看出 1, 4- CH_2 —序列.

图 2 的二维 COSY 谱平面展示了质子的 J 耦合. 表 3 总结了 COSY 谱交叉峰的归属. 其中交叉峰(1), (5), (8), (9), (10)来自同一结构单元相邻质子的 ^3J 耦合, 有力地支持了我们对高 1, 2-聚丁二烯氢谱的解释(表 1). 交叉峰(6)和(7)提供了丁二烯均聚(1, 2 单元与 1, 2 单元相连)及共聚(1, 2 单元与 1, 4 单元相连)的直接证据.

由于氢谱是定量测定聚丁二烯微观结构的重要方法之一, 以上讨论对弄清聚丁二烯氢谱有一定意义.

参 考 文 献

- [1] Sato, Hisaya, Takebayashi, K. and Tanaka, Y., *Macromolecules*, **1987**, 20, 2418.
- [2] Crowther, M., W., Szeverenyi, N., M. and Levy, G. C., *ibid*, **1986**, 19, 1333.
- [3] Bruch, M., D. and Bonesteel, J., A., K., *ibid*, **1986**, 19, 1622.
- [4] Y. Tanaka, and Y. Takeuchi, *J. P. S., Paris A-2*, 1971, 9, 43.
- [5] Pham, Q., T., Petiaud, R., "Spectres RMN des Polymeres", SCM, Paris, **1980**, 1, p. 46.

STUDY ON TWO-DIMENSIONAL NMR SPECTROSCOPY OF HIGH 1,2-POLYBUTADIENE

MAO Shizhen and WANG Dehua

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,
Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica Wuhan)

ABSTRACT

A two-dimensional NMR study on high 1,2-polybutadiene is presented. The results confirm the ^1H NMR assignment given in literatures, with a few different points.

Key words Polybutadiene, Two-dimensional NMR, Microstructures