

**$^{13}\text{C}$ -NMR 研究 3,4-聚异戊二烯的序列分布\***

谢德民\*\* 孙 菁

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

**摘 要**

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Phen- $\text{AlEt}_3$  催化体系可使异戊二烯聚合成以 3, 4-链节为主具有一定结晶性能的聚异戊二烯。本文对该聚合物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱进行了全分析, 研究了序列分布、微观结构。结果表明不同方法求得的微观结构含量很好地一致, 说明对  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱峰归属的正确性。并指出顺-1, 4/3, 4-序列中存在着头-头、尾-尾的连接方式, 3, 4-嵌段链节不够长及存在反节可能是结晶度不太高的主要原因。

**关键词** 3, 4-聚异戊二烯、序列分布、 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱、双烯聚合

取决于催化剂和聚合条件异戊二烯可聚合成含有顺-1, 4, 反-1, 4, 3, 4-和 1, 2-四种链节构型的聚合物。聚异戊二烯的性能不仅受这些异构体含量的影响, 而且也与其序列分布有关。因此, 定量测定这些异构单元的含量和序列分布就有一定的意义。文献已报道了用  $^{13}\text{C}$ -NMR 方法研究聚异戊二烯序列分布的一些结果<sup>[1,2,3]</sup>。本实验室报道了用三乙酰基丙酮铁 [ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ]-添加含氮类给电子试剂如邻菲啉 (phen)-烷基铝 ( $\text{AlR}_3$ ) 组成的三元催化剂<sup>[4]</sup>使异戊二烯聚合成以 3, 4-链节为主的具有一定结晶性能的聚异戊二烯。本文将报道用  $^{13}\text{C}$ -NMR 方法研究这类聚异戊二烯的 3, 4-链节含量、序列分布及头-头、尾-尾联结含量的一些新的结果。

**实 验 部 分**

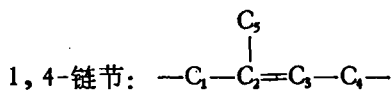
按文献[4]方法用  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -phen- $\text{AlEt}_3$  催化体系制备 3, 4-聚异戊二烯。试样溶于  $\text{CDCl}_3$  (兼做内标, 76.96 ppm) 放入管径为 5 毫米的样品管内, 用 JEOL-FX-100FT NMR 谱仪在 50°C 下记录  $^{13}\text{C}$ -NMR 完全去偶谱。观察频率 25.00 MHz, 观察道偏置为 46.5 KHz, 辐照道偏置 51.4 KHz, 脉冲宽度 5 微秒 (45°), 重复时间 1.5 秒, 谱宽 4 KHz, 数据点 4K, 窗函数 3, 双精度累加 8000 次。

**结 果 和 讨 论**

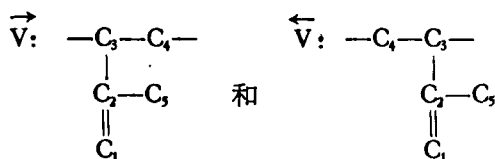
为了讨论方便分别用  $\text{C}_k$ 、 $\text{T}_k$ 、 $\text{V}_k$  ( $k = 1, 2, 3, 4, 5$ ) 表示顺-1, 4, 反-1, 4, 3, 4-序列中特定碳原子的位置, 碳原子的标号表示如下:

\* 1985年6月24日收到。

\*\* 现在东北师范大学化学系。



3,4-链节有两种连接方式,分别表示如下:



Fe-催化 3,4-聚异戊二烯呈现一相当复杂的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱,如图 1 所示。本文将对全谱图各峰进行归属并求出 3,4-链节的含量和序列分布数据。

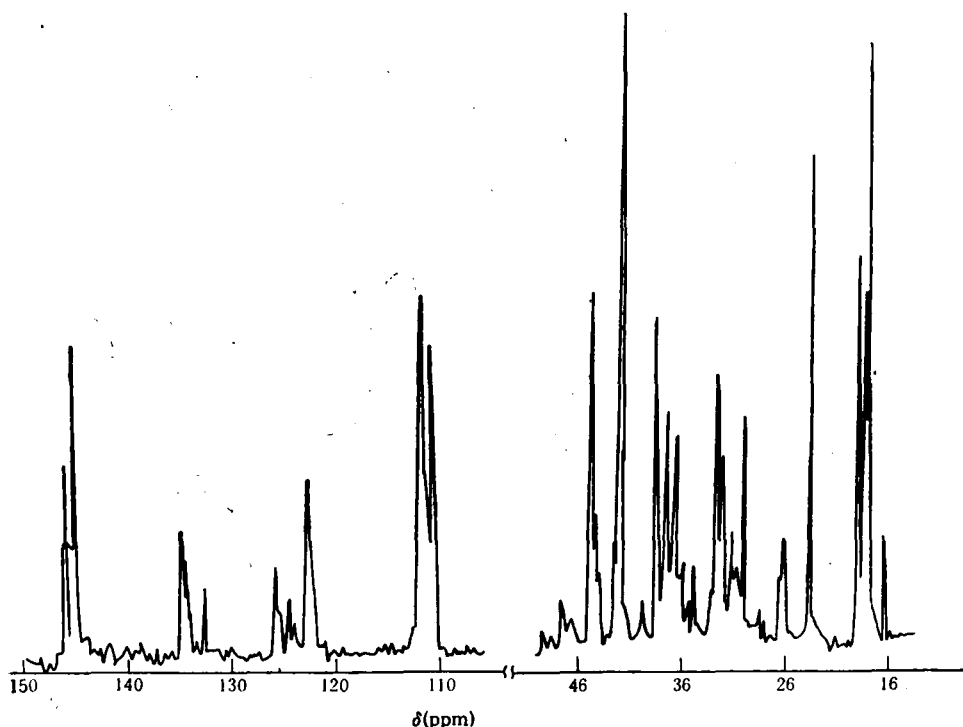


图 1 Fe-催化 3,4-聚异戊二烯的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱

### 亚甲基和次甲基碳化学位移的计算

从纯的顺-1,4,反-1,4聚异戊二烯的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱可知顺-1,4,反-1,4嵌段序列中亚甲基碳的化学位移分别为:  $\text{C}_1$ : 32.16,  $\text{C}_4$ : 26.11,  $\text{T}_1$ : 40.04,  $\text{T}_4$ : 26.40 ppm。从高 3,4-聚异戊二烯的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱可知其嵌段序列中  $\text{V}_3$ : 42.25,  $\text{V}_4$ : 38.36 ppm。

利用 Grant<sup>[2]</sup> 提出的公式及其参数计算线性饱和烃碳原子的化学位移与高顺-1,4,反-1,4,3,4-聚异戊二烯饱和碳化学位移实测值比较,可求出双键对  $\alpha$ -位碳化学位移影响的因子  $\text{C}_1(\alpha)$ ,  $\text{C}_4(\alpha)$ ,  $\text{T}_1(\alpha)$ ,  $\text{T}_4(\alpha)$  及表征邻碳性质相互影响的参数  $3'(2^\circ)$ ,  $2'(3^\circ)$ , 我们又引进一个参数  $\text{C}(r^2)$  以表示顺式双键对  $r$  位置的  $\text{CH}_2$  碳的影响。其值列入表 1。

表1 计算饱和碳化学位移的因子

|                                               |                                             |                                                                   |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $C_1(\alpha) = -7.74$<br>$C_2(\alpha) = 0.91$ | $T_1(\alpha) = 0.14$<br>$T_2(\alpha) = 1.2$ | $3'(2^\circ) = -6.08$<br>$2'(3^\circ) = -0.82$<br>$C(r^2) = -0.5$ |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|

### 烯碳化学位移的计算

烯碳部分的化学位移分布在 111.00—147.00 ppm 之间,其中 111.42 和 112.36 ppm 为  $V_1$  碳, 146.51—147.21 ppm 为  $V_2$  碳不同序列和构型所贡献,在 123.28—136.06 ppm 之间各峰归于不同序列中 1,4-链节的  $C_2$ ,  $C_3$  碳所贡献。我们参照顺-1,4/1,2 聚丁二烯的化学参数<sup>[6]</sup>可以计算并归属顺-1,4/3,4 聚异戊二烯的不同序列中两个烯碳的化学位移,取得令人满意的结果。

### 峰的归属和序列分布

(1) 关于甲基峰的归属 各种异构链节不同序列的甲基碳可观察到七重峰。根据高顺-1,4,反-1,4 和 3,4-样品的  $^{13}\text{C}$ -NMR 数据及峰的相对强度关系,我们试归属如表 2 所示:

表2 甲基各峰的归属及相对强度

| 峰序号 | 实测化学位移 (ppm) | 归 属                     | 相对强度 (%) |
|-----|--------------|-------------------------|----------|
| 1   | 16.13        | $T_1$                   | 4.10     |
| 2   | 17.61        | $VV, V(m \text{ 或 } r)$ | 7.66     |
| 3   | 17.92        | $VV, V(m \text{ 或 } r)$ | 23.28    |
| 4   | 18.08        | $CV, V$                 | 15.05    |
| 5   | 18.78        | $\frac{1}{2} V_{tt}$    | 18.67    |
| 6   | 23.38        | $CC_2C$                 | 22.81    |
| 7   | 23.62        | $\overleftarrow{VC}_2C$ | 8.41     |

其中 17.61 和 17.92 ppm 两个峰可能是由于空间立构引起。对于 23.62 ppm 的峰,文献未见报道,我们试确定为  $\overleftarrow{VC}_2C$  头-头序列。

(2) 亚甲基和次甲基碳各峰的归属 亚甲基和次甲基碳各峰的归属和相对强度数列列入表 3。

表 3 的数据表明, Fe-催化 3,4-聚异戊二烯的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中出现了文献上尚未见到的一些新峰,如峰 18, 19, 20, 27 等这些峰是由于顺-1,4/3,4-链节的头-头,尾-尾连接引起的。文献 [1] 把 37.55、32.67 ppm 的两个峰归属于 3,4-嵌段链节的  $m, r$  所引起,他们的实测值与计算值差距太大。我们认为这是由于不同序列引起的。反节的存在以及长序列的 3,4-链节不算太长这可能是结晶度不太高的主要原因。

(3) 烯碳部分的归属 关于烯碳部分各峰的归属尚未见文献报道,我们的结果指出<sup>[7]</sup> 109.44、145.52 ppm 两峰随着反-1,4 含量增加而增强,故应分别归属于  $tVt$  序列中  $V_1$  和  $V_2$  碳,现在的样品反-1,4 含量甚低,观察不到这二个峰。同样, 111.20, 147.50 ppm 两峰分别为  $CVC$  序列中  $V_1$  和  $V_2$  两碳的贡献,而 112.10、112.36 及 146.51、146.75 ppm 应

表3 亚甲基和次甲基碳各峰的归属和相对强度

| 峰 序 号 | 化学位移 (ppm) |       | 归 属                                       | 相对强度 (%) |
|-------|------------|-------|-------------------------------------------|----------|
|       | 实 测 值      | 计 算 值 |                                           |          |
| 8     | 26.11      | —     | C <sub>4</sub> C                          | 7.07     |
| 9     | 26.42      | —     | T <sub>4</sub> t                          | 1.83     |
| 10    | 28.30      | 28.91 | C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>             | 0.77     |
| 11    | 30.17      | 29.96 | VC <sub>1</sub> C <sub>3</sub> V          | 6.11     |
| 12    | 30.79      | 30.88 | CV <sub>4</sub> C                         | 1.91     |
| 13    | 31.34      | 31.68 | VV <sub>4</sub> C                         | 2.45     |
| 14    | 32.16      | —     | CC <sub>1</sub>                           | 4.23     |
| 15    | 32.58      | 32.59 | CC <sub>4</sub> VC                        | 4.13     |
| 16    | 32.82      | 32.69 | CC <sub>4</sub> VV                        | 6.57     |
| 17    | 33.36      | 32.98 | CT <sub>4</sub> VV                        | 1.90     |
| 18    | 34.69      | 34.58 | C $\overleftarrow{V}$ <sub>4</sub> V      | 2.03     |
| 19    | 35.47      | 35.44 | C $\overleftarrow{V}$ C <sub>1</sub>      | 1.02     |
| 20    | 36.09      | 35.94 | V $\overleftarrow{V}$ C <sub>1</sub>      | 2.01     |
| 21    | 36.80      | 36.56 | CV <sub>4</sub> VC                        | 2.07     |
| 22    | 37.65      | 37.46 | CV <sub>4</sub> VV<br>VV <sub>4</sub> VC  | 5.85     |
| 23    | 38.36      | —     | VV <sub>4</sub> VVV                       | 8.24     |
| 24    | 40.04      | —     | {T <sub>1</sub>                           | 1.42     |
| 25    | 42.10      | 42.20 | CVV <sub>3</sub> V $\overleftarrow{V}$    | 4.42     |
| 26    | 42.41      | —     | VVV <sub>3</sub> VV                       | 16.31    |
| 27    | 42.96      | 43.04 | C $\overleftarrow{V}$ <sub>3</sub> C      | 2.79     |
| 28    | 44.67      | 44.34 | CVV <sub>3</sub> C                        | 4.88     |
| 29    | 45.22      | 44.44 | VVV <sub>3</sub> C<br>CV <sub>3</sub> VVV | 9.13     |
| 30    | 47.79      | 46.44 | {V <sub>3</sub> t}                        | 2.86     |

为嵌段 3, 4-链节中 V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> 不同空间立构所引起。关于顺-1, 4 不同序列中 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 两碳的归属由其计算的化学位移得到的结果均列入表 4。

### 3, 4-链节的含量

从甲基碳、亚甲基和次甲基碳及烯碳各峰的相对强度可求出 3, 4-链节的含量, 结果列入表 5。

结果表明: 不同方法求得的 3, 4-, 顺-1, 4, 反-1, 4 三种异构体的含量基本一致, 只是从甲基碳求得的反-1, 4 链节稍低些, 这是由于反-1, 4 甲基碳的弛豫时间 (T<sub>1</sub>) 大于顺式的 T<sub>1</sub> 所致。结果表明对各峰归属的正确性。

表4 烯碳各峰的归属及相对强度

| 峰 序 号 | 化学位移 (ppm) |        | 序 列                                | 相对强度 % |
|-------|------------|--------|------------------------------------|--------|
|       | 实 测 值      | 计 算 值  |                                    |        |
| 31    | 111.20     |        | $\text{CV}_1\text{C}$              | 8.05   |
| 32    | 111.42     |        | $\text{CV}_1\text{V}$              | 10.95  |
| 33    | 112.10     |        | $\text{VV}_1\text{V}$ (m 或 r)      | 6.92   |
| 34    | 112.36     |        | $\text{VV}_1\text{V}$ (m 或 r)      | 12.72  |
| 35    | 112.46     | 112.46 | $\text{VT}_1\text{C}$              | 2.42   |
| 36    | 123.00     | 123.09 | $\text{VC}_1\text{V}$              | 4.35   |
| 37    | 123.28     | 123.40 | $\text{CC}_1\text{V}$              | 6.28   |
| 38    | 125.00     | 125.00 | $\text{CC}_1\text{C}$              | 1.29   |
| 39    | 125.35     | 125.48 | $\text{VC}_1\text{C}$              | 2.25   |
| 40    | 126.55     | 125.96 | $\text{VC}_1\bar{\text{V}}$        | 4.83   |
| 41    | 133.57     | 133.98 | $\bar{\text{V}}\text{C}_1\text{V}$ | 2.42   |
| 42    | 135.10     | 135.10 | $\text{CC}_1\text{C}$              | 1.45   |
| 43    | 135.50     | 135.50 | $\text{VT}_1\text{C}$              | 2.58   |
| 44    | 135.67     | 135.58 | $\text{VC}_1\text{C}$              | 3.22   |
| 45    | 136.06     | 136.06 | $\text{VC}_1\text{V}$              | 4.35   |
| 46    | 146.51     |        | $\text{VV}_1\text{V}$ (m 或 r)      | 10.95  |
| 47    | 146.75     |        | $\text{VV}_1\text{V}$ (m 或 r)      | 4.02   |
| 48    | 147.22     |        | $\text{CV}_1\text{V}$              | 6.60   |
| 49    | 147.50     |        | $\text{CV}_1\text{C}$              | 4.35   |

表5 不同方法求得的三种链节的含量

| 方 法   | 甲 基 碳 | 亚甲基和次甲基碳 | 烯 碳   |
|-------|-------|----------|-------|
| 含量(%) |       |          |       |
| V     | 64.66 | 62.94    | 64.56 |
| C     | 31.24 | 31.91    | 30.44 |
| T     | 4.10  | 5.15     | 5.00  |

## 参 考 文 献

- [1] Sato, H., Ono, A. and Tanaka, Y., *Polymer*, 1977, 18, 580.
- [2] Tanaka, Y. and Sato, H., *Polymer*, 1976, 17, 412.
- [3] Gronski, W., Murayama, N. and Cantow, H. J., *Polymer*, 1976, 17, 359.
- [4] 孙青, 硕士研究生毕业论文, 1984.
- [5] Grant, D. M. and Paul, E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2984.
- [6] Elgert, K. F., *Polymer*, 1975, 16, 154.
- [7] 龚志, 谢德民, 王弗松, 高分子通讯, 待发表.

## STUDY ON SEQUENCE DISTRIBUTION OF 3,4-POLYISOPRENE BY C-13 NMR METHOD

XIE Demin and SUN Qing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

### ABSTRACT

The microstructure and sequence distribution of 3,4-polyisoprene obtained with  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -phen- $\text{AlEt}_3$  catalyst have been examined by C-13 NMR spectroscopy. The results show that 3,4- cis-1,4 and trans-1,4 contents calculated respectively from aliphatic and olefinic carbons are in agreement on the value and it was found that monomer units of 3,4-polyisoprene exist in a small amount of "head-head" and "tail-tail" structure in addition to "head-tail" linkages.

**Key words** 3,4-Polyisoprene, Sequence distribution, C-13 NMR spectroscopy, Diene polymerization