^{13}C-NMR 研究聚丁二烯的序列结构*

周子南 谢德民 张建国 吴钦义 冯之榴
（中国科学院长春应用化学研究所）

摘 要

本文采用 ^{13}C-NMR 方法研究了不同催化体系制备的聚丁二烯。经分析指出，聚丁二烯分子链的三种序列（顺-1，4-序列、反-1，4-序列和1，2-序列）和十七类脂碳碳核为 ^{13}C-NMR 谱贡献了十六个谱峰。经数据的解析，得到一组计算聚丁二烯脂碳部分各谱峰化学位移的经验参数。在本文条件下，应用该组参数得到的计算值与实验值符合较好。本文确认了聚丁二烯反-1，4-序列第四峰（T_4）的存在。初步研究了聚丁二烯 ^{13}C-NMR 谱图的定量处理问题。

已有不少工作表明[1-13]，用 ^{13}C-NMR 方法研究聚丁二烯，能够得到许多结构信息。本工作用 ^{13}C-NMR 方法研究了不同催化体系制备的聚丁二烯。分析了其链结构中的三种序列，按照脂碳化学环境的差异，划分了不同的类型。通过解析一系列的实验数据，以求得计算各谱峰化学位移的经验参数。此外确认了一个新的共振吸收峰。

实 验 部 分

本工作所用聚丁二烯样品的各催化体系，见表1。试样精制后，配成15%（W/V）的四氯化碳溶液。采用5毫米样品管。所用仪器为 JEOL FX-100FT NMR 谱仪，观察频率为 25.05MHz，脉冲宽度8微秒，重复时间4秒，数据点 8K，谱宽 4000Hz，多次累加，实验温度为25℃。

结 果 与 讨 论

1. 聚丁二烯 ^{13}C-NMR 脂碳的归属

关于聚丁二烯 ^{13}C-NMR 谱脂碳部分各峰的归属已有许多工作[4,6,8,13]。归纳聚丁二烯链的序列结构，可以得到顺-1，4-序列（C）、反-1，4-序列（T）和1，2-序列（V）三种。在各种序列中，依据各个碳核所处化学环境的差异，可划分出不同的类型，如图1所示。

（1）顺-1，4-序列　在顺-1，4-序列中，碳核 C_2 代表顺-1，4-嵌段序列，碳核 C_1、C_3、C_4 都是由于在顺-1，4-序列中引进1，2-单元后产生的。C_1 与1，2-单元仲碳相接，C_3 和 C_4 与叔碳相接；C_3 和 C_4 的区别在于 C_3 旁只有一个1，2-单元，而 C_4 旁有两个或两

* 1982年5月19日收到。

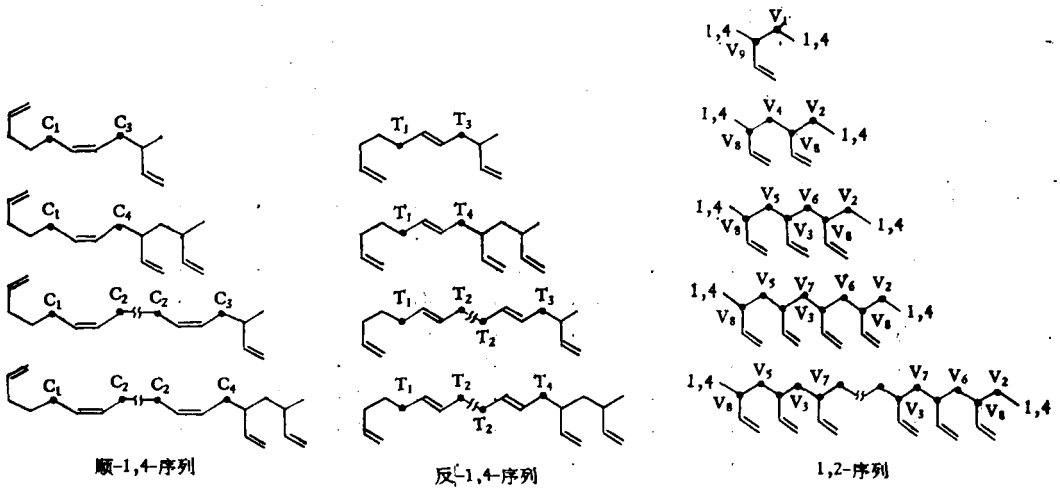

图 1　聚丁二烯分子链的序列结构

个以上 1，2-单元．因此 C_1 和 C_3 都是代表交替序列，但以 C_3 更为典型．

（2）反-1，4-序列　　反-1，4-序列的情况完全和顺-1，4-序列相对应．其中包括新确认的碳核 T_4 的存在[14]．

（3）1，2-序列　　在1，2-序列中，V_1 和 V_9 分别为仲碳和叔碳，在大分子链中属于孤立的 1，2-单元，代表交替序列．V_6 和 V_7 为仲碳，V_5 是叔碳，属于连续的 1，2-单元，代表嵌段序列，处在高含量乙烯基聚丁二烯分子链中的这种序列，表现出强列的立体规整性．V_2、V_4 和 V_5 为仲碳，V_8是叔碳．V_2 与 V_4、V_5 的差别是 V_2 位于邻接的 1，4-单元双键的 β-位置，而 V_4、V_5 是在双键的 γ 位置．V_2、V_4、V_5 和 V_8 都处在 1，2-序列的两端，代表无规分布的情况．

在同一序列中，C_3 和 C_4、T_3 和 T_4 以及 V_4 和 V_5 决不能同时存在．但是在聚丁二烯的 ^{13}C-NMR 谱图中，与这些碳核相对应的谱峰经常同时出现．这意味着聚丁二烯序列结构的多分散性和序列分布的无规性．

表 1 列出了以不同催化体系制备的各种聚丁二烯 ^{13}C-NMR 脂碳部分各谱峰对应的碳核和化学位移值．由表 1 看到，峰 4 是 C_3 和 T_2 的贡献叠加而成，因此如何区别 C_3 和 T_2 的贡献成为定量处理聚丁二烯 ^{13}C-NMR 谱图的一个难题．峰 13 和 14 分别对应 V_6 和 V_7，都是仲碳，一起代表 1，2-单元的嵌段序列．二者的化学位移相差仅约 0.4ppm．在较多的情况下，它们易于重叠．但在微结构适宜的条件下，它们也会清晰地彼此分离．

2. 计算谱峰化学位移的一组经验参数

表 2 为聚丁二烯 ^{13}C-NMR 谱脂碳部分各峰化学位移的本工作结果及文献的几种计算值．从表 2 可见，聚丁二烯分子链的三种序列的主要谱峰没有一组计算值与本工作的实验值全部相符，同时各组计算值之间亦不相同．这是由于工作条件不同所致，如仪器、溶剂、温度、参考标准等．此外本文样品的乙烯基含量范围较广，所得结构信息较多、局限性小．本文在分析时，首先避开了立体规整性问题，使之简化，进而引用 Randall 方法，对序列结构有较全面的了解．因而归属应较正确可靠．

表 1 聚丁二烯 ^{13}C-NMR 谱峰(脂碳部分)的化学位移 (ppm)

峰 号	碳核	试样编号及催化体系										
		1	2	3	4	5	6	7	8*	9*	10	11**
		Li	Fe	Fe		Li	Li	Fe	Li	Fe	Ni	V
1	C_1	24.87	25.00	24.94	25.01	25.05	24.94	24.98	24.84	24.99		
2	C_2	27.32	27.42	27.32	27.46	27.46	27.36	27.36	27.36	27.44	27.36	
3	T_1	29.93	30.14	30.13	30.22	30.26	30.13		30.13	30.13		
4	T_2	32.55	32.75	32.66	32.75	32.79	32.66	32.74	32.66	32.73		32.75
	C_3	32.55	32.75	32.66	32.75	32.79	32.66	32.74	32.66	32.73		
5	C_4	33.44	33.61	33.48		33.61		33.48		33.24		
6	V_1	33.99	34.11	34.11	34.11	34.15	33.99	34.19	34.06	33.98		
7	V_2	35.67	35.82	35.74		35.79		35.74		35.73		
8	T_3	38.04	38.28	38.20	38.32	38.35	38.24		38.10	38.18		
9	V_3	38.59						38.90				
10	T_4	38.94	39.05	38.86		39.09						
11	V_4	39.53	39.68	39.60		39.60		39.72				
12	V_5	40.20		40.10				40.30		40.21		
13	V_6	40.62		40.73						40.71		
14	V_7	40.93	41.16	41.01		41.08		41.24		41.10		
15	V_8	41.44		41.50		41.60		41.59		41.68		
16	V_9	43.31	43.57	43.58	43.61	43.61	43.54	43.65	43.51	43.44		

* 溶剂为 $CDCl_3$ (76.9ppm);
** 溶剂为C_2Cl_4 (120.4ppm); 其它溶剂均为 CCl_4 (96.1ppm)

本文以 Grant 和 Paul[5] 以及 Dorman[15] 等的经验参数为基础，本工作的实验数据为依据，用最小二乘法确定一组经过修正的经验参数，列于表 3. 从表 3 中数据表明，本工作的实验值与应用参数所得计算值符合较好，只有 5、7、10 和 15 四个峰的计算值低于实验值(峰 15 的化学位移值参见表 1). 这四个谱峰所代表的碳核是 C_4、T_4、V_2 和 V_8. 经分析发现，这四类碳核都恰好处在 1，2-序列两端，与 1，4-序列交界部分. 可能是在计算参数时没有考虑空间立构因素所致. 宜进一步探讨，加以修正.

3. 反-1，4-序列第四共振吸收峰 (T_4) 的发现和确认

如前所述，聚丁二烯大分子链的顺-1，4-序列共有四种碳核，相应的出现在 ^{13}C-NMR 谱图上分别为 1、2、4、5 四个峰，反-1，4-序列具有和顺-1，4-序列完全相对应的结构，但迄今为止，文献仅确认了三个峰，其化学位移分别为 30.2、32.8，38.3ppm.

我们在解析锂和铁系催化聚合的中等含量乙烯基聚丁二烯的 ^{13}C-NMR 谱图时，发现并确认了聚丁二烯反-1，4-序列的第 4 峰，简称 T_4 峰，见图 2 中的峰 10，化学位移为 39ppm，为此曾有专文报道[14].

4. 聚丁二烯序列结构的定量处理

许多工作[13,19,20]的结果都表明，测定聚合物溶液的 ^{13}C-NMR 谱图时，假设有一个恒定不变的 NOE 效应存在是适宜的. 因此，各共振吸收峰的强度与相应碳核的浓度成正比. 根据聚丁二烯序列结构的统计，表 4 列出了各类碳核及其在 ^{13}C-NMR 谱图脂碳部分相应各峰的强度贡献.

表 2　聚丁二烯 ^{13}C-NMR 谱图脂碳部分谱峰化学位移值

峰号	碳核	文献计算值 (ppm)					本工作结果 (ppm)	
		Grant*[5]	Furukawa[4]	Conti[6]	Suman[13]	Zhu[18]	计算值	实验值**
1	C_1	25.5	26.5	25.0	25.4	25.3	24.9	25.00
2	C_2	27.6	28.6	27.4	27.6	27.4	27.4	27.42
3	T_1	31.1		30.5	31.0	30.6	30.2	30.14
4	T_2	33.2		33.3	33.2	32.7	32.7	32.75
	C_3	32.0	33.0	32.9	32.1	32.0	32.8	32.75
5	C_4	32.4	33.4			32.4	33.2	33.61
6	V_1	34.6	35.6	35.3	34.6	35.1	34.4	34.11
7	V_2	35.0	36.2	35.8	35.3	35.5	35.3	35.82
8	T_3	37.6		38.8	37.6	37.3	38.1	38.28
9	V_3	37.2	39.9	38.6	38.3	38.8	38.8	38.63
10	T_4	38.0				37.7	38.5	39.05
11	V_4	39.0	41.4			39.7	39.8	39.68
12	V_5	39.4	41.8	41.2		40.3	40.2	
13	V_6	39.4	41.8			40.3	40.7	40.73
14	V_7	39.8	42.2	41.7	39.8	40.7	41.1	41.16
15	V_8	39.3	42.0	{40.5 41.0	41.0	40.9	41.1	
16	V_9	41.4	44.1	42.9	43.1	43.0	43.6	43.57

* 参数 $C_{(\alpha)}$ 和 $T_{(\alpha)}$ 采用 Dorman 等[15]给出的值；
** 试样 2 的实验值.

(1) 微结构的计算

前已指出，峰 4 是由 C_3 和 T_2 贡献叠加而成，要精确地区别 C_3 和 T_2 是困难的. 从表 4 可见，C_1 的贡献在数量上等于 C_3 和 C_4 之和，因此，C_3 的贡献可从 C_1 的贡献中减去 C_4 的贡献. 即由峰 1 强度减去峰 5 强度来计算. 这样，T_2 的贡献可以从峰 4 的强度扣除 C_3 的贡献得到. 当 C_4 不存在时，C_3 与 C_1 的贡献相等，则从峰 4 强度减去峰 1 强度(相当于 C_3 贡献)，同样可求得 T_2 贡献.

考虑到 1，2-单元中脂碳有仲碳和叔碳的区别，为了与 1，4-单元保持一致，在计算中只取仲碳. 聚丁二烯的微结构可按以下三式计算.

$$\langle C\rangle = (I_1 + 1/2\, I_2)/I \quad (1)$$

$$\langle T\rangle = [I_3 + 1/2(I_4 - I_1 + I_5)]/I \quad (2)$$

$$\langle V\rangle = (I_6 + I_7 + I_{11} + I_{12} + I_{13} + I_{14})/I \quad (3)$$

以上各式中〈C〉、〈T〉和〈V〉分别代表顺-1，4-、反-1，4-和 1，2-单元的百分含量，I_i 为相

图 2　锂催化体系聚丁二烯的 ^{13}C-NMR 谱图(脂碳部分)

表 3 聚丁二烯 ^{13}C-NMR 脂碳各谱峰化学位移计算一组经验参数（ppm）

B	A			
−2.7	α	9.1	2°(3′)	−1.2
	β	9.4	3°(2′)	−2.2
	γ	−2.8	C(α)	−2.1
	δ	0.3	T(α)	3.2
	ε	0.1	D(γ,2′)	−0.5

表 4 聚丁二烯序列结构的碳核类型和谱峰强度公式

碳核	峰号	谱峰强度
C_1	1	$KN_{202}+K\sum_{j=0}^{n}N_{20(0)_j02}+\frac{1}{2}KN_{201}+\frac{1}{2}K\sum_{j=0}^{n}N_{20(0)_j01}$
C_2	2	$2K\sum_{j=0}^{n}(i+1)N_{20(0)_j02}+2KN_{101}+2K\sum_{j=0}^{n}(i+2)N_{10(0)_j01}+KN_{201}$ $+2K\sum_{j=0}^{n}(i+3/2)N_{20(0)_j01}$
C_3	4	C_1-C_4
C_4	5	$K\sum_{j=0}^{n}N_{02(2)_j20}+\frac{1}{2}K\sum_{j=0}^{n}N_{02(2)_j21}$
T_1	3	$KN_{212}+K\sum_{j=0}^{n}N_{21(1)_j12}+\frac{1}{2}KN_{210}+\frac{1}{2}K\sum_{j=0}^{n}N_{21(1)_j10}$
T_2	4	$2K\sum_{j=0}^{n}(i+1)N_{21(1)_j12}+2KN_{010}+2K\sum_{j=0}^{n}(i+2)N_{01(1)_j10}+KN_{210}$ $+2K\sum_{j=0}^{n}(i+3/2)N_{21(1)_j10}$
T_3	8	T_1-T_4
T_4	10	$K\sum_{j=0}^{n}N_{12(2)_j21}+\frac{1}{2}K\sum_{j=0}^{n}N_{12(2)_j20}$
V_1	6	$KN_{020}+KN_{121}+KN_{120}$
V_2	7	$K\sum_{j=0}^{n}N_{02(2)_j20}+K\sum_{j=0}^{n}N_{12(2)_j21}+K\sum_{j=0}^{n}N_{12(2)_j20}$
V_3	9	$K\sum_{j=0}^{n}iN_{02(2)_j20}+K\sum_{j=0}^{n}iN_{12(2)_j21}+K\sum_{j=0}^{n}iN_{12(2)_j20}$
V_4	11	$KN_{0220}+KN_{1221}+KN_{1220}$
V_5	12	$K\sum_{j=1}^{n}N_{02(2)_j20}+K\sum_{j=1}^{n}N_{12(2)_j21}+K\sum_{j=1}^{n}N_{12(2)_j20}$
V_6	13	$K\sum_{j=1}^{n}N_{02(2)_j20}+K\sum_{j=1}^{n}N_{12(2)_j21}+K\sum_{j=1}^{n}N_{12(2)_j20}$
V_7	14	$K\sum_{j=2}^{n}(i-1)N_{02(2)_j20}+K\sum_{j=2}^{n}(i-1)N_{12(2)_j21}+K\sum_{j=2}^{n}(i-1)N_{12(2)_j20}$
V_8	15	$2K\sum_{j=0}^{n}N_{02(2)_j20}+2K\sum_{j=0}^{n}N_{12(2)_j21}+2K\sum_{j=0}^{n}N_{12(2)_j20}$
V_9	16	$KN_{020}+KN_{121}+KN_{120}$

注：下标为序列符号 0、1、2 分别表示顺-1，4-单元、反-1，4-单元和1，2 单元

应于 i 峰的强度.

$$I = \frac{1}{2} I_1 + \frac{1}{2} I_2 + I_3 + \frac{1}{2} I_4 + \frac{1}{2} I_5 + I_6 + I_7 + I_{11} + I_{12} + I_{13} + I_{14}$$

以上法计算结果列于表 5.

表 5　聚丁二烯的微结构

试样编号		1	2	3	4	5	8
微结构 (%)	⟨C⟩	25.0	27.7	40.6	44.1	26.1	44.4
	⟨T⟩	36.1	23.3	12.2	51.1	33.5	48.7
	⟨V⟩	38.9	49.0	47.1	4.8	40.4	6.9

(2) 序列结构的计算

聚丁二烯的 1，4-序列在 ^{13}C-NMR 谱图中脂碳部分给出的序列结构信息较少，而 1，2-序列给出了许多结构信息. 以 1，2-单元为中心的三元组分布或三元组相对浓度可以按下列各式计算

$$\langle \sim V \sim \rangle = I_6 \Big/ \sum_K I_K \tag{4}$$

$$\langle VV \sim \rangle = (I_7 + I_{11} + I_{12}) \Big/ \sum_K I_K \tag{5}$$

$$\langle VVV \rangle = (I_{13} + I_{14}) \Big/ \sum_K I_K \tag{6}$$

上式中～代表 C 或 T，K = 6、7、12、13 和 14.

数均序列长度 $\bar{L}_n$ 由下式计算

$$\bar{L}_n = \frac{\langle \sim V \sim \rangle + \langle VV \sim \rangle + \langle VVV \rangle}{\langle \sim V \sim \rangle + 1/2 \langle VV \sim \rangle} = [\langle \sim V \sim \rangle + 1/2 \langle VV \sim \rangle]^{-1} \tag{7}$$

表 6 所列为以 1，2-单元为中心的三元组分布和数均序列长度.

表 6　以 1，2-单元为中心的三元组分布和数均序列长度

试样编号		1	2	3	5	A[9]	B[4]
催化体系		Li	Fe	Fe	Li	Fe	Mo
三元组分布	⟨～V～⟩	0.345	0.332	0.350	0.382	0.280	0.165
	⟨VV～⟩	0.315	0.341	0.345	0.280	0.411	0.463
	⟨VVV⟩	0.340	0.327	0.305	0.338	0.308	0.372
$\bar{L}_n$		1.99	1.99	1.91	1.92	2.06	2.52
⟨V⟩		0.389	0.490	0.471	0.404	0.567	0.540

致谢：唐学明先生、张哲彦等同志为本工作提供试样；孝延文同志记录了部分 ^{13}C-NMR 谱图. 在此谨表谢意.

参 考 文 献

[1] Conti, F., Segre, A. L., Pini, D., Porri, L., *Polymer*, **1974**, 15, 5.
[2] Elgert, K-F., Stutzel, B., Frenzel, P., Cantow, H-J., Streck, R., *Makromol. Chem.*, **1973**, 170, 257.
[3] Tanaka, Y., Sato, H., Tanaka, K., Terawaki, Y., Okuda, H., *ibid.*, **1977**, 178, 1823.
[4] Furukawa, J., Kobavashi, E., Katsuki, N., Kawagoe, T., *ibid.*, **1974**, 175, 237.
[5] Grant, D. M., Paul, E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2984.
[6] Conti, F., Delfini, M., Segre, A. L., Pini, D., Porri, L., *Polymer*, **1974**, 15, 816.
[7] Elgert, K-F., Quack, G., Stutzel, B., *Makromol. Chem.*,**1975**, 176, 757.
[8] 赵芳儒,高分子通讯,**1981**,(1),77.
[9] 章哲彦、周子南、马惠敏,高分子通讯,**1982**,(3),195.
[10] Randall, J. C., "Polymer Sequence Determination-Carbon 13 Method", Academic Press, New York, 1977.
[11] Araki, Y., Yashinoto, T., Lamanari, M., *Polym. Chem.* (Japan), **1972**, 29, 1963.
[12] Clague, A. D. H., Van Broekhoven, J. A. M., Blaauw, L. P., *Macromolecules*, **1974**, 7, 384.
[13] Suman, P. T., Westler, D. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1975**, 13, 1963.
[14] 周子南,谢德民,张建国,吴钦义,冯之榴,高分子通讯, 1982(4), 314.
[15] Dorman, D. E., Jautelat, M., Roberts, J. D., *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 2757.
[16] Mochel, V. D., *J. Polym. Sci., Pt. A*-1, **1972**, 10, 1009.
[17] Clague, A. D. H., Van Broekhoven, J. A. M. de Haan, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1973**, 11, 299.
[18] Zhu Shanuong (朱善农), Zhao Fangru (赵芳儒), "Proceeding of China- U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Science Press, Beijing, 1981, pp 150—154.
[19] Scheafer, J., *Macromolecules*, 1972, 5, 427.
[20] Randall, J. C., *J. Polym. Sci., Polym, Phys. Ed.*, **1974**, 12, 708.

^{13}C-NMR STUDY OF SEQUENCE STRUCTURE OF PBD

Zhou Zinan, Xie Demin, Zhang Jiangguo, Wu Qinyi and Feng Zhiliu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

Several polybutadiene samples prepared with different catalysts Were studied by ^{13}C-NMR. It is shown by analyzing the molecular chain of polybutadiene that there are three sequences (cis 1,4-sequence, trans 1,4-sequence and 1,2-sequence) and seventeen aliphatic carbon nuclei in it. These nuclei contribute to the sixteen peaks on the ^{13}C-NMR spectrum of polybutadiene. A group of empirical parameters is obtained by analyzing the chemical shift data of the peaks. When using them in our case, the calculated values of chemical shift of the peaks agree quite well with the experimental ones. A T_4 peak, the fourth peak of trans 1,4-sequence, was first discovered by the present work. Quantitative treatment of the sequence structure of polybutadiene was preliminaryly studied.