

^{13}C -NMR 研究铁系聚丁二烯 (顺1,4-1,2)的链结构*

章哲彦 周子南 马惠敏

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

前已报道,以高活性铁催化剂可以制得性能良好的含顺-1,4-1,2结构的等二元聚丁二烯^[1]。文献已有用 ^{13}C -NMR 研究以钴,铜催化剂合成的这种等二元聚合物的报导^[2-5]。本工作用 ^{13}C -NMR 进行了研究,得到的聚合物的 ^{13}C -NMR 图谱表明,聚合物的脂碳部分共有十一个共振峰,烯碳部分有九个峰。通过改进 Furukawa 的经验参数,并应用 Randall 的方法^[6],这些共振峰的归属得到了令人满意的结果。确认该聚合物是双烯和单烯的无规共聚物,但偏离 Bernoulli 分布,趋向于一级 Markov 分布。

实 验 部 分

1. 样品制备: $\text{Al}(\text{iBu})_3$: 0.04ml; $\text{Fe}(\text{acac})_3/L = 1$ (L 为含氮配位体); Fe : $5 \times 10^{-6}\text{mol}$; 丁二烯: $2.5 \times 10^{-2}\text{mol}$; 苯 10ml。聚合温度: 10°C ,反应三小时。聚合物的红外分析结果: 顺-1,4-44.7%, 1,2-55.2%。

2. ^{13}C -NMR 测定: 用日本 JEOL, Ltd., 的 Fx-100NMR 仪记录。观察频率: 25.2MHz, 谱宽: 4000Hz, 脉宽: $5\mu\text{s}$ (约 45°), 取样时间: 1.5 秒,累加次数 2000, 溶剂: CCl_4 , 试样浓度: 约 10%。

结 果 与 讨 论

1. ^{13}C -NMR 谱 图 1 是聚合物中脂碳的共振峰。若聚合物是高顺式的聚丁二烯,只在 27.3ppm 出现一个特征峰。若聚合物是高 1,2-聚丁二烯,则在 39ppm 附近有一组为数不多的共振峰,图 1 显示出多个共振峰表明了 1,2 与顺-1,4 单元的交错键合,使碳具有各种不同的化学环境,现将这些共振峰依次标志成 $a, b, d, e, f, g, h, i, j, k, l$ 等十一个峰。

图 2 是聚合物中烯碳的共振峰。114ppm 附近的共振峰为悬挂在聚丁二烯链上的乙烯基端碳的特征讯号。140ppm 附近的共振峰为乙烯基另一个碳原子的特征峰。130ppm

* 1981 年 5 月 18 日收到。

表 1 聚丁二烯(顺-1, 4, 1, 2)¹³C-NMR 的化学位移 (脂碳部分)

峰	序列归属	化学位移 ppm			讯号强度 (I)		
		观察	计算值	修正值	计算%	观察%	表达式 (I)
a	c v' c v	24.9	26.5	24.9	12.9	12.2	$KN_{vcv} + K \sum_{i=0}^n N_{vc(c)_i cv}$
	v v v' c v		26.6	25.0			
	c v v' c v		26.6	25.0			
	c v v' c c		26.5	24.9			
	c v' c c		26.4	24.8			
	v v v' c c		26.5	24.9			
b	v c' c c	27.3	28.6	27.0	18.8	15.7	$2K \sum_{i=0}^n (i+1) N_{vc(c)_i cv}$
	c c' c v		28.6	27.0			
	v c' c c		28.6	27.0			
	v c' c v		28.7	27.1			
	c c' c v		28.7	27.1			
	v c' c v		28.6	27.0			
d	v c' v c	32.7	34.2	32.6	5.8	8.8	$KN_{vcv} + K \sum_{i=0}^n N_{vc(c)_i cv}$ $- K \sum_{i=0}^n N_{cv(v)_i vc} = KN_{cvc}$
	c c' v c		34.2	32.6			
e	v c' v v c	33.4	34.6	33.0	7.1	6.5	$K \sum_{i=0}^n N_{cv(v)_i vc}$
	c c' v v c		34.6	33.0			
	v c' v v v		34.6	33.0			
	c c' v v v		34.6	33.0			
f	c v' c v	34.1	35.8	33.7	5.8	6.8	KN_{cvc}
	c v' c c		35.8	33.7			
g	c v v' c v	35.7	36.2	34.6	7.1	6.0	$K \sum_{i=0}^n N_{cv(v)_i vc}$
	v v v' c v		36.2	34.6			
	c v v' c c		36.2	34.6			
	v v v' c c		36.2	34.6			
h	c v v' v c	38.9	39.7	38.1	7.6	7.5	$K \sum_{i=0}^n i N_{cv(v)_i vc}$
	c v v' v v		39.8	38.2			
	c v v' v v c		39.8	38.2			
	v v v' v v v		39.9	38.3			
	c v v' v v v		39.9	38.3			
i	c v' v c	39.7	41.4	39.3	3.2	4.6	KN_{cvc}
j	c v' v v c	40.0	41.8	39.7	3.9	3.5	$K \sum_{i=1}^n N_{cv(v)_i vc}$
	c v' v v v		41.8	39.7			

表 1 (续)

峰	序列归属	化学位移 ppm			讯号强度 (I)		
		观察	计算值	修正值	计算%	观察%	表达式 (I)
k_1	$\begin{array}{c} \text{v v } \underline{\text{v}'} \text{ v v c} \\ \text{c v } \underline{\text{v}'} \text{ v v c} \\ \text{v v } \underline{\text{v}'} \text{ v v v} \\ \text{c v } \underline{\text{v}'} \text{ v v c} \\ \text{v v } \underline{\text{v}'} \text{ v v c} \end{array}$		42.2 42.2 42.2 41.8 41.8	40.6 40.6 40.6 40.2 40.2			$K \sum_{i=0}^n i N_{cv(v)} \downarrow \text{vc}$
	$\begin{array}{c} \text{c v v } \underline{\text{v}'} \text{ c} \\ \text{v c } \underline{\text{v}'} \text{ v c} \\ \text{v v v } \underline{\text{v}'} \text{ c} \\ \text{c c } \underline{\text{v}'} \text{ v c} \\ \text{v c } \underline{\text{v}'} \text{ v v} \\ \text{c v } \underline{\text{v}'} \text{ c} \\ \text{c c } \underline{\text{v}'} \text{ v v} \end{array}$	41.0 41.5	42.0 41.9 42.0 41.9 42.0 41.9 42.0	40.4 40.3 40.4 40.3 40.4 40.3 40.4	21.9	19.2	$2K \sum_{i=0}^n N_{cv(v)} \downarrow \text{vc}$
1	$\begin{array}{c} \text{c c } \underline{\text{v}'} \text{ c} \\ \text{v c } \underline{\text{v}'} \text{ c} \end{array}$	43.6	44.1 44.1	42.5 42.5	5.8	9.1	KN_{cvc}

附近的共振峰为聚丁二烯主链上顺式双键中烯碳的特征峰。顺式聚丁二烯原来只有一个共振峰,由于其链上悬挂了一定数量的乙烯基,因而增加了 1, 2, 3, 4, 5, 6 等多个峰。

2. 共振峰的归属 (1) 脂碳部分: 在我们的催化体系中, 丁二烯单体在增长链上加聚可以是顺-1, 4 的或是 1, 2-的。大多数情况下 1, 2-单元在聚合链中是头尾联接。若链的增长完全是一个随机过程, 则序列排布就有多种形式。按照 Grant^[7] 计算化学位移的公式: $\delta_c(K) = A + \sum_i B_i N_{K1}$ 因考虑到碳原子受邻近第五个碳以内所有碳原子的影响, 就能排列出四十七个序列, 如表 1。序列中 $\underline{\text{C}}^*$ 代表顺-1, 4 单元右边的脂碳 $\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \quad \text{C}^* \end{array} \right)$ 代表顺-1, 4 单元左边的脂碳 $\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{C}^* \quad \text{C} \end{array} \right)$ $\underline{\text{Y}}^*$ 代表序列中 1, 2-单元的仲碳 $\left(\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}^* \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array} \right)$, $^*\underline{\text{Y}}$ 代表 1, 2-单元的叔碳 $\left(\begin{array}{c} -\text{C}^*-\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array} \right)$ 。按 Furukawa 使用的参数计算:

$$\delta_c(K) = A + \sum_i B_i N_{K1} + C_K$$

式中 $\delta_c(K)$ 表示所计算的 K 碳的化学位移。A 为一常数, B_i 表示距 K 碳不同位置的参数, N_{K1} 表示距离 K 碳不同位置的碳原子数, C_K 为考虑 K 碳本身结构特征的参数 (属于脂碳的), 都列于表 2。

表中 2° 表示邻接叔碳的仲碳原子; $3'$ 表示叔碳原子; $2^\circ(3')$ 表示叔碳对于邻接仲碳的化学位移的贡献; $3'(2^\circ)$ 表示仲碳对于邻接叔碳的化学位移的贡献; 这里的叔碳是特指乙烯

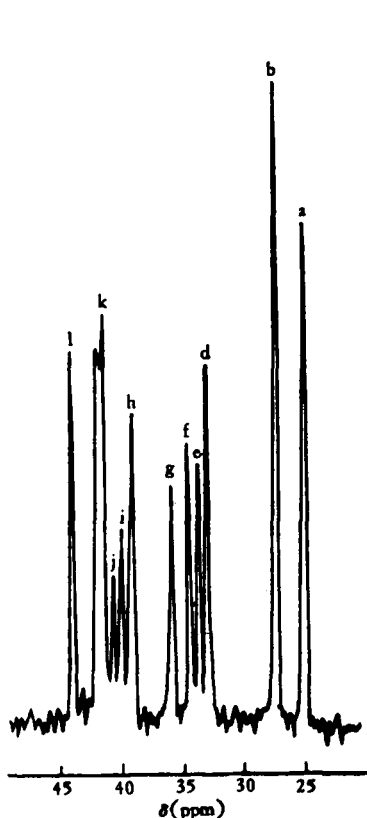


图1 聚丁二烯(顺-1,4-44.7%, 1,2-55.2%)的 ^{13}C -NMR谱(脂碳部分)

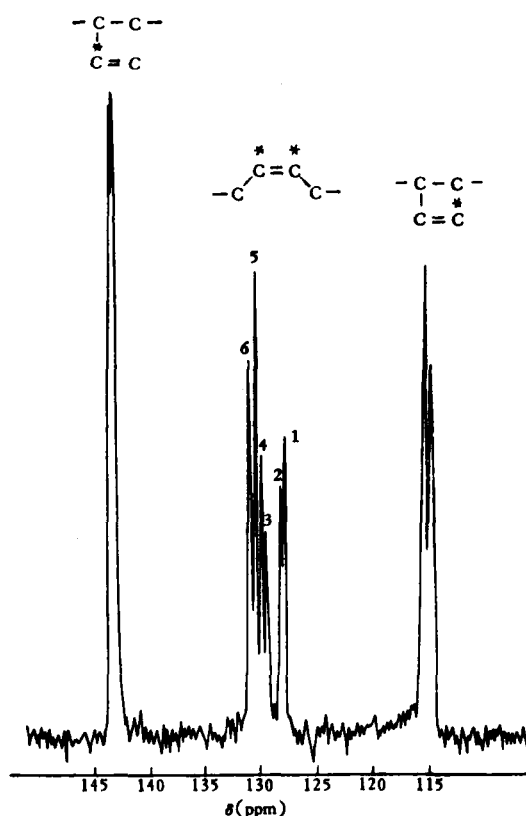


图2 聚丁二烯的 ^{13}C -NMR谱(烯碳部分)

表2 参数表

ppm

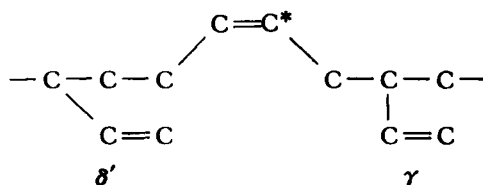
A	B_i	C_K
-2.6	α 9.1	$2^\circ(3')$ -1.3
	β 9.4	$3'(2^\circ)$ -2.3
	γ -2.5	$C(\alpha)$ -1.6
-4.2	δ 0.3	$C(\gamma 2^\circ)$ -0.5
(本工作)	ϵ 0.1	(本工作)

基 α 位的。 $C(\alpha)$ 表示顺式双键对其 α 位上仲碳的化学位移的贡献； $C(\gamma 2^\circ)$ 表示顺式双键对其 γ 位上仲碳化学位移的贡献。

由表1可见,用Furukawa参数计算的各共振峰的化学位移与文献值^[3]大多一致。只有*i*, *j*两个峰的化学位移不同,经核算表明文献有误。计算值与观察值相比较,*j*, *k*峰的分离,*d*, *e*, *f*, *g*峰的相对位置都不够好。*f*, *g*峰的计算化学位移相距太近,而*e*, *f*峰的计算化学位移又相离太远。另一方面,各共振峰的化学位移的计算值都较观察值高,我们认为这是由仪器及所用的外标的系统误差引起的。为使计算值与观察值相一致,我们采用常数*A*值为-4.2ppm,再加一个结构校正参数 $C(\gamma 2^\circ)$ 为-0.5ppm(如表2)重新作了计算,

同时还以 CCl_4 为外标 (96.00ppm) 列出了观察值, 看来修正值与实验观察值符合得比较好. 我们引入的 $\text{C}(\gamma^2)$ 表示顺式双键对邻接 1, 2 单元的一 CH_2 —碳的效应. 后者位于顺式双键的 γ 位上, 也许是空间因素的效果. 作了上述修正后, 满意地解决了 j, k 峰的分离, 也调整了 f 峰的相对位置, 使计算值更好地和实验事实相吻合, 从而解决了各共振峰的归属问题.

(2) 烯碳部分: 聚丁二烯主链中的顺式双键在邻接 1, 2 单元的乙烯基的影响下:



分裂成六个峰. 按 K. F. Elgert^[4] 参数 $\gamma = -1.60$, $\delta = +0.48$, $\gamma' = +0.48$, $\delta' = -0.365$ 以高顺式 1,4 聚丁二烯烯碳讯号 129.40ppm 进行校正, 结果列于表 3, 由表 3 可见, 观察值与计算值相一致, 其中 5 号峰为多种序列讯号重叠, 因而强度较高.

表 3 聚丁二烯(顺-1,4,1,2) ^{13}C -NMR 的化学位移(烯碳部分)

峰 号	序 列	化学位移 (ppm)		讯号强度(%)	
		观 察	计 算	观 察	计 算
1	v c · v	127.45	127.44	0.160	0.153
2	c c · v	127.76	127.80	0.132	0.124
3	v c · c	129.05	129.04	0.106	0.124
4	c · c · c	129.40	129.40	0.146	0.200
5	c · c v	129.87	129.87	0.256	0.247
	v · c c		129.87		
6	v · c v	130.33	130.36	0.200	0.153

3. 图谱讯息的数值表示 从表 1 对各共振峰的归属, 我们得出相对应的讯号强度的数学表达式:

$$I_d = KN_{vcv} + K \sum_{i=0}^n N_{vc(c)_{icv}} - K \sum_{i=0}^n N_{cv(v)_{ivc}}$$

$$I_c = K \sum_{i=0}^n N_{cv(v)_{ivc}} \quad I_d = KN_{vcv} + K \sum_{i=0}^n N_{vc(c)_{icv}}$$

等, 不难看出这时 $I_d + I_c = I_a$, $I_i + I_j = I_g \cdots \cdots$ 等. 用红外数据, 按 Bernoulli 分布计算了各共振峰的相对强度值, 即表 1 中的计算值, 很好地满足了上面的等式, 说明所列出的四十七个序列是完整的, 归属也是合理的. 另一方面, Randal 认为, 在大多数聚合物的 ^{13}C -NMR 定量研究中, NOE 效应可不考虑, 这样就为聚丁二烯(顺-1,4,1,2)的链结构的定量分析提供了可靠的基础. 对所有脂碳讯号强度作归一化处理, 由顺-1,4 与 1,2 单元的脂碳讯号强度所占的百分数就可以方便地定出它们的含量. 如由脂碳谱计算顺-1,4 结构单元的含量, 即

$$C\% = \frac{\sum_{\alpha} I_{\alpha}}{\sum_{\beta} I_{\beta}} \times 100\%,$$

其中 α 取 a, b, d, e ; β 取 $a, b, d, e, f, g, h, i, j, k_1, k_2$ 和 l 。同样的结果亦能从烯碳谱得到,如表 4 所示。

表 4 不同方法测得的微观结构

结 构	¹³ C-NMR (%)		红外(%)
	脂 碳 谱	烯 碳 谱	
1, 2	56.7	52.8	55.2
顺-1, 4	43.3	47.2	44.7

检验聚合物链结构序列分布规律是链结构研究的重要方面,它有助于探讨聚合机理。如前所述,表 1 中讯号强度是以归一化的相对值来表示的。计算值是由红外分析数据,按 Bernoulli 分布处理得到的。表 3 中按 Bernoulli 分布处理了烯碳谱的数据,这里侧重对以顺-1, 4 结构单元为中心的三元组的信息进行了处理。

由 Randall 的定义,从表达式还可以归纳出以 1, 2 结构单元为中心的三元组数:

$$N_{vvv} = \frac{1}{2K} (I_h + I_{k_1}); \quad N_{vvc} = \frac{1}{2K} (I_g + I_i + I_j + I_{k_2}); \quad N_{cvc} = \frac{1}{2K} (I_f + I_l)$$

从而可以计算出以 1, 2-结构单元为中心的三元组的相对浓度。表 5 中的数据与表 1, 表 3 中的讯号强度的观察值一起,表征了铁系聚丁二烯(顺-1, 4, 1, 2)的序列结构特征。

表 5 序列分布(三元组)与平均数均序列长度

序 列	实 验 值	Bernoulli $P_v = 0.559$	Markov-1 $P_{vc} = 0.488$
vvv	0.308	0.313	0.262
vvc	0.411	0.493	0.500
cvc	0.280	0.194	0.250
$\bar{n}_v$	2.06	2.27	2.05

从表 5 三个方面数据看,聚合物链的序列分布,都一致地偏离了 Bernoulli 分布,这是毫无疑问的实验事实。同时将表 5 的实验观察值与两种理论相比较,尤其是从数均序列长度的比较中,也可见偏离 Bernoulli 分布,而明显地接近一级 Markov 分布的趋势。

从表 1 和图 1 还清楚地看到 b 峰是高顺式聚丁二烯的特征峰。对于完全交替序列, b 峰将消失,仅留下 a, d, f, l 诸峰。若是嵌段序列, b, h 与 k 峰将有显著的高度, a, d, f, l 诸峰则相对降低很多。实际图谱中十一个峰全都出现,而且强度相当,为了定量地表征聚合物链的交替程度,以 A_v 为其数量指标的定义如下: $A_v = I_f + I_l / \sum_{\gamma} I_{\gamma}$, 其中 γ 代表对 f, g, h, i, j, k 和 l 求和。不难看出,对于嵌段聚合物, f, l 峰将消失, $A_v = 0$ 。对于交替聚合物, $A_v = 1$ 。对于无规聚合物, A_v 之值将随组成而变化。我们按照

Bernoulli 分布计算 A_r 随 1, 2 结构单元含量的变化如图 3 中实线所示。显然, 若聚合物链具有较高的交替程度, 其 A_r 值将位于 $A_r \sim V$ 线的上方, 反之, 对于交替程度低的聚合物, A_r 值将在 $A_r \sim V$ 线的下方。这里反映出来的聚合物链交替程度的区别, 同时也可以从 1, 2 结构单元的数均序列长度得到。文献所述的钼系聚丁二烯, 其 $\bar{l}_v$ 为 2.48。与之对应的组成相同的完全遵循 Bernoulli 分布的聚合物, 其 $\bar{l}_v$ 为 2.21。而铁系聚丁二烯, 其 $\bar{l}_v$ 为 2.06, 与之对应的组成相同, 完全遵循 Bernoulli 分布的聚合物, 其 $\bar{l}_v$ 2.31。数均序列长度增加, 聚合物链的交替程度下降。两种聚丁二烯链具有不同的交替程度是显而易见的。问题是, 按一般道理, 1, 2 结构单元含量高者, 数均序列长度 $\bar{l}_v$ 长; 反之则短。这里却出现了相反的情况, 低 1, 2 含量的钼系聚丁二烯有较大的数均序列长度; 而高 1, 2 含量的铁系聚丁二烯的数均序列长度却比较低。这种聚合物链交替程度相背而去的趋势表明, 可能是催化体系在发挥作用。

致谢: 孝延文、谢德民同志帮助测试核磁谱。冯之榴同志对本文提了宝贵意见, 一并深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 章哲彦等, 催化学报, 1, 221, (1980).
- [2] Furukawa, J., et al., *U. S. Pat.*, 3817968, (1972).
- [3] Furukawa, J., et al., *Makromol. Chem.*, 175, 237 (1974).
- [4] Elgert, K. F., et al., *Polymer*, 15, 612 (1974).
- [5] Conti, F., et al., *Polymer*, 15, 816 (1974).
- [6] Randall, J. C., "Polymer Sequence Determination" Academic Press, New York, 1977.
- [7] Grant, D. M., et al., *J. A. C. S.*, 86, 2984 (1964).

^{13}C -NMR STUDY ON THE EQUIBIARY POLYBUTADIENE (CIS-1,4-1,2) POLYMERIZED WITH IRON CATALYST

Zhang Zheyang, Zhou Zinan and Ma Huimin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academin Sinica)

ABSTRACT

The polybutadiene (cis-1, 4 and 1, 2) polymerized with iron catalyst was investigated by ^{13}C -NMR. Assignments have been made on the spectra for all peaks of the Aliphatic and olefinic carbons using chemical shift corrective terms together with furukawa parameters. The relative intensities of peaks were calculated from the bernoulli distribution of cis-1, 4 and 1, 2 units.

Quantification of cis-1, 4 and 1, 2 contents, sequence distribution, alternation pattern of cis-1, 4 and 1, 2 units, and the chain propagation mechanism were discussed as a result of the detailed study of the spectra.

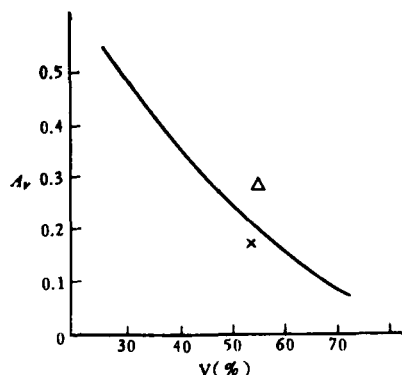


图 3 A_r 与 1, 2 结构单元含量相关图
—×—代表处理文献[1]中钼系聚丁二烯的数据所得结果
—Δ—是铁系聚丁二烯的结果