

## 用 IR、 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ -NMR 研究 聚戊二烯-1,3 结构\*

谢德民 仲崇祺

(中国科学院长春应用化学研究所)

### 摘 要

用 IR、 $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR 方法研究了环烷酸铈催化聚戊二烯-1,3 的链节结构和序列分布。结果表明,聚合物含有约 70% 顺-1,4, 25% 反-1,2 和 5% 反-1,4 结构。确定了计算脂肪碳  $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移的一组经验参数,对各峰做了归属。 $^{13}\text{C}$ -NMR 能很好地辨别顺-1,4,反-1,4 和反-1,2 等各种结构,发现稀土催化聚戊二烯-1,3 单体链节是以头-尾相联,不存在反结,并发现了 1,4-1,2 联结的序列。

用不同催化剂,戊二烯-1,3 可聚合成含有顺-1,4、反-1,4、顺-1,2、反-1,2 及 3,4-结构的聚合物,因含有一个不对称碳原子,又可形成全同、间同等立体规整的各种异构体。研究戊二烯-1,3 聚合物的结构及单体链节的序列引起广大科学工作者的兴趣<sup>[1-3]</sup>。我们曾报道用 IR、60MHz  $^1\text{H}$ -NMR 及 X-射线等方法测定稀土催化聚戊二烯-1,3 的结构<sup>[4]</sup>。

近年来, $^{13}\text{C}$ -NMR 方法已用于研究聚合物的结构、立体规整度和单体链节的序列<sup>[5]</sup>。关于用  $^{13}\text{C}$ -NMR 方法研究聚戊二烯-1,3 结构也有报道<sup>[6-10]</sup>;但不同工作者之间对各峰的归属存在着矛盾。

在过去工作的基础上,本文主要报道用 IR、100MHz  $^1\text{H}$ -NMR 和 25.05MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR 等方法研究稀土催化聚戊二烯-1,3 结构及单体链节序列的一些结果。

### 实 验 部 分

所研究的聚戊二烯-1,3 系用环烷酸铈-三异丁基铝-倍半乙基氯化铝催化体系,单体浓度为 1.5 克分子/升,按文献[4]方法合成。

用 Perkin-Elmer 599 B 型红外光谱仪,在氯化钠盐板上挥发制膜,录取 700—1500 $\text{cm}^{-1}$  波段的光谱图。用 JEOL FX-100 FTNMR 谱仪,5 毫米样品管,2—3% (W/V) 的二硫化碳溶液, TMS 为内标,在常规条件下记录  $^1\text{H}$ -NMR 谱。用同一仪器,氘代氯仿为溶剂,兼做内标 (76.9ppm),观察频率 25.05 MHz,在 50 $^{\circ}$  下 90 $^{\circ}$  脉冲,重复时

\* 1982年4月12日收到。

间 6 秒, 数据点 16K, 累加 1450 次记录  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱. 用反转恢复法测定自旋晶格弛豫时间  $T_1$ .

## 结果和讨论

### 聚戊二烯-1,3 的 IR 谱

用环烷酸钨催化体系合成的聚戊二烯-1,3 的 IR 谱示于图 1.

从 IR 谱可见与用氯化钨体系<sup>[4]</sup>合成的聚戊二烯-1,3 一样, 在  $750\text{cm}^{-1}$  观察到一强的吸收谱带, 是由于顺-1,4 结构中双键上氢原子的面外变形振动, 在  $727\text{cm}^{-1}$  未观察到由于顺-1,2 侧链双键氢原子的振动<sup>[3]</sup>, 证明此聚合物不含有顺-1,2 结构, 在  $911\text{cm}^{-1}$  也未观察到吸收峰, 证明没有 3,4-结构<sup>[3]</sup>, 在  $965\text{cm}^{-1}$  有一较强的吸收峰, 它是反-1,4 和反-1,2 双键上氢原子面外变形振动的特征吸收谱带, 可见 IR 法只能用  $750\text{cm}^{-1}$  和  $965\text{cm}^{-1}$  两个特征峰测定顺-1,4/反-(1,4+1,2)的比值, 而无法区分反-1,4 和反-1,2 含量.

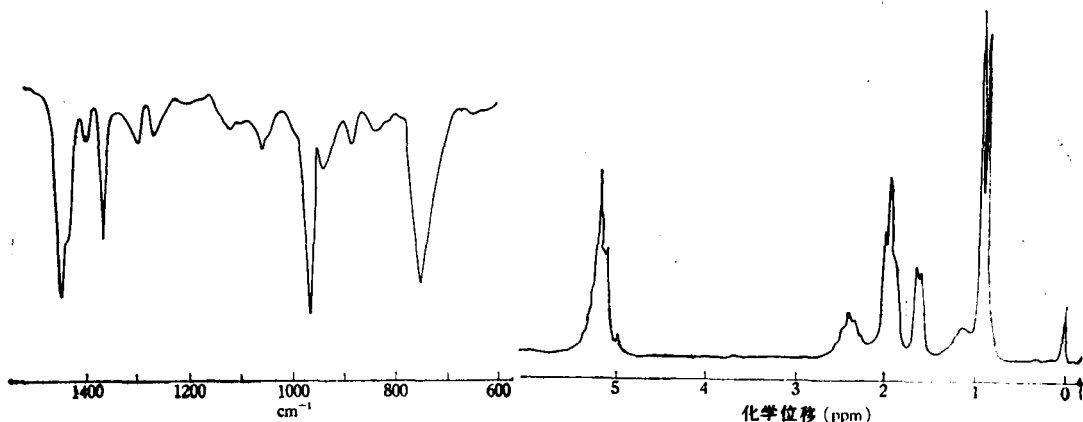


图 1 聚戊二烯-1,3 的 IR 谱

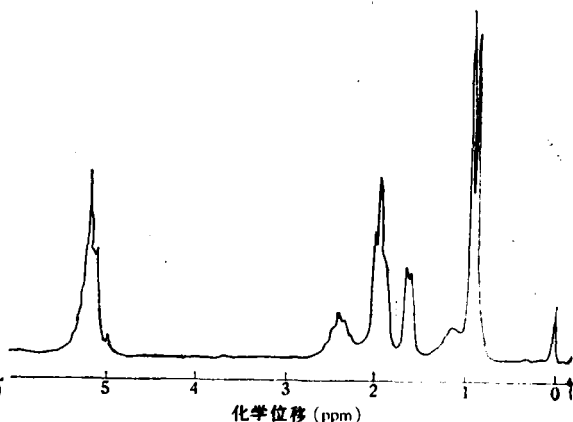


图 2 聚戊二烯-1,3 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱

### 聚戊二烯-1,3 的 $^1\text{H}$ -NMR 谱

环烷酸钨催化体系合成的聚戊二烯-1,3 的 100 MHz  $^1\text{H}$ -NMR 谱示于图 2.

从图 2 可见, 0.889 ppm 有一双峰, 分裂为 6.35Hz, 应归属于 1,4 链节中甲基质子的共振, 文献[3]报导在 300 MHz  $^1\text{H}$ -NMR 谱中, 全同顺-1,4 甲基在 0.887 ppm, 分裂为 6.4Hz, 全同反-1,4 甲基在 0.895 ppm, 分裂为 6.8Hz. 在我们的条件下难于区分顺-1,4 和反-1,4, 但根据红外吸收谱图可以确定以顺-1,4 为主. 在 1.146 ppm 有一较弱稍宽的共振吸收峰, 是反-1,2 结构中亚甲基的共振, 与文献[3]结果一致, 在 1.51 ppm 附近没有共振峰, 证明不存在顺-1,2 结构<sup>[3]</sup>. 在 1.611 ppm 有一双峰分裂为 4.62Hz, 是反-1,2 结构中甲基质子的共振. 在 1.928 ppm 有一多重峰, 是 1,4 链节中亚甲基与反-1,2 次甲基的共振吸收. 在 2.383 ppm 有一多重峰, 是 1,4 结构中次甲基的共振. 在 5.162 ppm 有一较强的多重峰, 是 1,4 和 1,2 结构中双键上质子的共振. 从 100 MHz  $^1\text{H}$ -NMR 谱也难于准确地测定聚戊二烯-1,3 的各种结构含量, 只能用 0.889、1.611 ppm 两个峰测定出 1,4-(顺+反)/1,2-反的比值.

IR、 $^1\text{H-NMR}$  数据结合起来,用文献[3]给出的消光系数,可以计算聚戊二烯-1,3 的各种结构含量,结果与用  $^{13}\text{C-NMR}$  计算的一并列入后面的表 3。

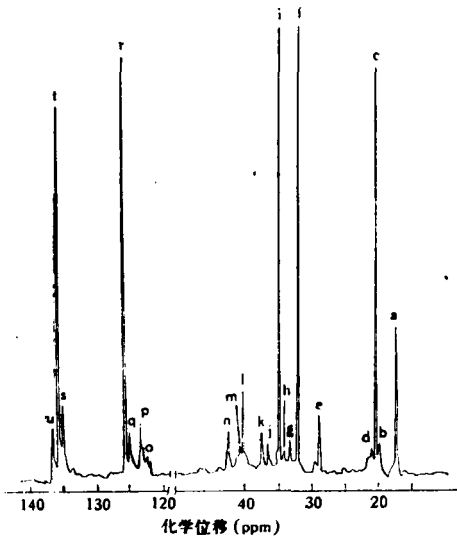


图 3 聚戊二烯-1,3 的质子噪声去偶  $^{13}\text{C-NMR}$  谱

### 聚戊二烯-1,3 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱

环烷酸钨催化体系合成的聚戊二烯-1,3 的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱示于图 3。

由图 3 可见,此聚合物呈现一较复杂的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱,在脂族碳区域内有三个较强的共振吸收峰及一些强度较弱的峰,从高场向低场依次排列为 a—n,在烯碳区内有二个较强的共振峰及几个弱峰,依次为 o—u。

我们知道在脂族碳区域内  $^{13}\text{C}$  的化学位移对于结构特点是非常敏感的。Grant 和 Paul<sup>[11]</sup> 及 Lindeman 和 Adam<sup>[12]</sup> 已得到了关于烷烃化学位移和结构关系的一组经验参数。我们着重讨论脂肪碳区各峰的归属。

(1) 计算化学位移的一组经验参数的确定 Grant<sup>[11]</sup> 已指出,对于线性饱和烃,碳原子 K 的化学位移  $\delta_{(K)}$  可用下面方程表示:

$$\delta_{(K)} = B + \sum N_i A_i$$

式中  $B$  为常数项,其值约等于甲烷的化学位移。 $N_i$  是关于第 K 碳的第  $i$  位置上碳原子的数目, $A_i$  是第  $i$  碳原子的化学位移参数,对于  $i$  设置 5 个参数,分别为  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  和  $\epsilon$ ,对于支化的烷烃,除了上面 5 个参数外,还需要一些校正项  $\sum N_i A_i$  以指出双键的性质(顺、反)对于  $\alpha$  位饱和碳的影响 ( $C$ ) $_{\alpha}$ 、( $T$ ) $_{\alpha}$ ,以及适合本聚合物的表征邻碳性质的相互影响的参数  $2^\circ(3^\circ)$ 、 $3^\circ(2^\circ)$  等等。双键对  $\alpha$  位饱和碳的影响,我们采用把规整度很高的聚戊二烯-1,3 各碳化学位移值与其氢化产物相应碳原子的化学位移相比较而确定。Zetta<sup>[9]</sup> 已测定了全同顺-1,4、全同反-1,4 及其氢化产物的化学位移值,我们用此数据可求出双键影响的位移因子。从已知结构的化学位移值<sup>[9]</sup>也可求得其他的参数,这样所确定的计算第 K 碳化学位移的公式写作:

$$\delta_{(K)} = B + \sum N_i A_i + \sum N_j A_j$$

各参数值列于表 1。

(2) 各峰化学位移值及其归属 用上面给出的计算化学位移的一组经验参数对含有顺-1,4、反-1,4 和反-1,2 结构的聚戊二烯-1,3 各种可能序列每个碳原子的化学位移进行计算,并与实验值对比归属每一个共振吸收峰,结果列于表 2。

表 2 表明化学位移的计算值与实验值基本一致,与文献 [10] 的实验结果也很相符。说明  $^{13}\text{C-NMR}$  能很好地区分聚戊二烯-1,3 中顺-1,4、反-1,4 和反-1,2 三种结构,IR、 $^1\text{H-NMR}$  方法难以实现。

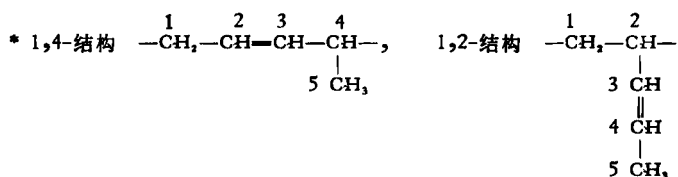
(3) 定量数据处理 我们采用脉冲重复时间大于  $5T_1$  值,可以认为  $^{13}\text{C-NMR}$  峰的强度与其碳原子的数目成正比,可用三种结构的甲基峰 a(1,2), b(1,4t), 及 (c + d)

表 1 计算化学位移的经验参数

Grant 值	本 工 作 校 正 值 (A <sub>i</sub> )
B = -2.5	C <sub>1</sub> (C) <sub>a</sub> = -2.31
A <sub>1</sub>	1°(3°) = -1.12
α = 9.1	C <sub>1</sub> (T) <sub>a</sub> = 2.75
β = 9.4	C <sub>2</sub> (C) <sub>a</sub> = -0.82
γ = -2.5	C <sub>2</sub> (T) <sub>a</sub> = 3.76
δ = 0.3	C <sub>3</sub> (C) <sub>a</sub> = 0.64
ε = 0.1	C <sub>3</sub> (T) <sub>a</sub> = 0.20
	3°(2°) = -6.40
	C <sub>4</sub> (侧) <sub>a</sub> = 8.0
	C <sub>5</sub> (侧) <sub>a</sub> = 3.6

表 2 脂族碳化学位移的计算值, 实验值及其归属

峰号	化 学 位 移 (ppm)			归 属*	强度(%)
	实测值	计算值	文献 <sup>[10]</sup> 值		
a	17.83	17.90	17.87	1,2(1,2) <sub>1,2</sub>	7.44
b	20.24	20.28	20.08	(1,4t) <sub>1,4</sub>	1.31
c	20.88	20.72	20.60	(1,4c) <sub>1,4</sub>	20.40
d	22.27	21.12	22.10	(1,4c) <sub>1,2</sub>	1.30
e	29.25	30.09	29.30	(1,4c) <sub>1,2</sub> <sup>1,2</sup> <sub>1,4</sub>	2.75
f	32.40	32.39	32.20	(1,4c) <sub>1,4</sub>	22.07
g	33.63	33.38	33.40	1,2(1,4c) <sub>1</sub>	1.43
h	34.45	34.65	34.05	(1,4t) <sub>1,2</sub>	1.06
i	35.28	35.28	34.96	1,4(1,4c) <sub>1</sub>	22.19
j	36.97	36.95	36.85	(1,4t) <sub>1,4</sub> ; 1,4(1,2) <sub>1,2</sub>	2.84
k	37.75	37.50	37.37	1,2(1,2) <sub>1,2</sub>	3.82
l	40.52	40.20	40.50	1,4(1,4t) <sub>1</sub> ; 1,2(1,2) <sub>1,4</sub>	5.70
m	41.02	40.70	41.33	1,2(1,2) <sub>1,2</sub>	3.70
n	42.83	42.50	42.48	1,4(1,2) <sub>1,2</sub> <sup>1,4</sup>	4.00



括号内表示结构, 下脚数字表示所归属的碳

(1,4c)<sub>1</sub>, 进行定量计算, 或采用全部饱和碳的共振吸收峰, 计算的公式如下:

$$\text{顺-1,4\%} = \frac{c + d}{a + b + c + d} \times 100\%$$

$$\text{反-1,4\%} = \frac{b}{a + b + c + d} \times 100\%$$

$$\text{反-1,2\%} = \frac{a}{a + b + c + d} \times 100\%$$

$$\text{或顺-1,4\%} = c + d + e + f + g + i$$

$$\text{反-1,4\%} = 3b + h$$

$$\text{反-1,2\%} = a + j + k + l + m + n - 2b$$

后一方法中, j, l 两峰均为反-1,4 和反-1,2 结构的贡献, 难于区分, 计算要带来误差, 前一方法都用甲基碳, 结果很好. 见表 3. 结果表明, 各种方法测得的数值基本一致.

表 3 聚戊二烯-1,3 的结构

结构	分析方法 含量%	IR 与 $^1\text{H-NMR}$		
		$^{13}\text{C-NMR}$ (甲基峰)	$^{13}\text{C-NMR}$ (全部脂碳)	
顺-1,4		71.3	71.3	70.2
反-1,2		24.7	24.4	24.8
反-1,4		4.0	4.3	5.0

#### (4) 结果讨论

Рафиков 等<sup>[6]</sup>曾报道用硬脂酸钨催化体系合成聚戊二烯-1,3 含有 18—20% 反-1,2 和 82—80% 顺-1,4 链节. 我们的结果表明, 用环烷酸钨催化体系合成的聚戊二烯-1,3 除了顺-1,4、反-1,2 外, 还含有少量(4—5%)反-1,4 结构. Рафиков 等把  $^{13}\text{C-NMR}$  中的 32.8ppm 归属于顺-1,4 结构的  $\text{CH}_2$  碳即  $(1,4c)_1$ , 把 35.7ppm 归属顺-1,4 的  $\text{CH}$  碳即  $(1,4c)_2$ , 把 37.5ppm 归属于反-1,2 的  $\text{CH}_2$  碳  $(1,2)_1$ , 把 40.8ppm 归属于反-1,2  $\text{CH}$  碳  $(1,2)_2$ . 与本工作的结果正好相反, 我们的依据是:

i, 偏共振去偶是鉴别碳类型的好方法. 其结果表明, a, c 两峰分裂为四重峰, 为甲基碳, f 峰 (32.40ppm) 分裂为二重峰, 为次甲基 ( $\text{CH}$ ) 碳, i 峰 (35.28ppm) 分裂为三重峰, 证明是亚甲基 ( $\text{CH}_2$ ) 碳.

ii, 用反转恢复法对几个强峰进行了自旋晶格弛豫时间 ( $T_1$ ) 的测定, 结果见表 4.

表 4 几个峰的  $T_1$  值

峰号	a	c	f	i	r	t
化学位移 (ppm)	17.83	20.88	32.40	35.28	126.49	136.36
归属	$(1,2)_2$	$(1,4c)_2$	$(1,4c)_2$	$(1,4c)_1$	$(1,4c)_2$	$(1,4c)_2$
$T_1$ (秒)	1.18	0.66	0.52	0.24	0.49	0.57

根据偶极-偶极弛豫, 氢的数目乘上  $T_1$  值接近常数, 也可证明 i 峰为  $\text{CH}_2$ , f 峰为  $\text{CH}$ , 1,2-链节甲基碳(a 峰)的  $T_1$  大于顺 1,4-链节甲基碳(c 峰), 这点是可以理解的, 1,2-的甲基是在侧链的末端, 运动比较自由, 故  $T_1$  值大.

iii, 根据高-1,2 聚戊二烯-1,3 的类似物高-1,2 聚丁二烯的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱<sup>[13]</sup> $\text{CH}_2$  出现在低场,  $\text{CH}$  出现在高场, 我们可以推断 1,2-聚戊二烯-1,3 的  $\text{CH}_2$  也应出现在低场,  $\text{CH}$  出现在高场. 即应把 37.75ppm (K 峰) 归属于  $(1,2)_2$ , 41.02ppm (m 峰) 归属于  $(1,2)_1$ , 文献[10]的归属与我们的一致, 文献[8,9]所报道的结果前后自相矛盾.

Рафиков 等只报道了硬脂酸钨催化聚戊二烯-1,3 的微观结构含量, 我们的实验结果表明, 除了能很好的区别顺-1,4, 反-1,4 和反-1,2 外, 还观察到 1,4-1,2 联结的各种序列(表 2), 稀土催化聚戊二烯-1,3 单体链节都是头-尾相联, 不存在反结, 这点不同于同丁基锂催化体系合成的聚戊二烯-1,3 含有 50% 偏离头-尾联结<sup>[7]</sup>.

致谢 本工作得到沈联芳、王佛松同志的热心指导和审阅文稿, 表示感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Inomata, J., *Makromol. Chem.*, **1970**, 135, 113.
- [ 2 ] Entezami, A., Kaempf, B., *Bull. Soc., Chem. Fran.*, **1972**, 1520.
- [ 3 ] Beebe, D. H., Gordon, C. E., Throckmorton, M. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1978**, 16, 2285.
- [ 4 ] 谢德民, 仲崇祺, 阮乃埃, 孙玉芳, 肖淑秀, 欧阳均等, *高分子通讯*, **1979**, (4), 233.
- [ 5 ] Randall, J. C., *Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method Academic Press, New York*, 1977.
- [ 6 ] Панасенко, А. А., Обанокон, В.Н., Монаков, Ю. Б., Рафиков, С. Р., *Високомол. соед.*, **1977** 196, 656.
- [ 7 ] Elgert, K. F., Ritter, W., *Makromol. Chem.*, **1976**, 177, 2021.
- [ 8 ] Gatti, G., Carbonarc, A., *Makromol. Chem.*, **1974**, 175, 1627.
- [ 9 ] Zetta, L., Gatti, G., Audisio, G., *Macromolecules*, **1978**, 11, 763.
- [ 10 ] Aubert, P., Sledz, J., Schue, F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19, 955.
- [ 11 ] Grant, D. M., Paul, E. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2984.
- [ 12 ] Lindeman, L. P., Adams, J. Q., *Anal. Chem.*, **1971**, 43, 1245.
- [ 13 ] Furukawa, J., Kobayashi, E., Katsuki, N., Kawagoe, T., *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 237.

## STRUCTURAL STUDY OF POLYPENTADIENE WITH IR, <sup>1</sup>H AND <sup>13</sup>C-NMR SPECTROSCOPY

Xie Demin and Zhong Chongqi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The microstructure and monomer sequence distribution of polypentadiene-1, 3 obtained with naphthenate neodymium catalyst have been examined by IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. The results show that 1, 3-pentadiene enters in polymer chain predominantly as cis-1, 4 unit (70% mole) and trans-1, 2 (25% mole) with minor fraction of trans-1, 4 units (5% mole). Based on our new set of empirical parameters for calculating chemical shifts, the assignment of carbons in the aliphatic region of <sup>13</sup>C-NMR spectra has been given. Thus cis-1, 4, trans-1, 4 and trans-1, 2 units and sequences of monomers can be identified by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. It is found that monomer units of the polypentadiene-1, 3 exist only in head-to-tail structure without any head-to-head or tail-to-tail structure. Sequence of 1, 4-1, 2 has been also observed. In addition, we have measured the spin lattice relaxation times ( $T_1$ ) for carbons of cis-1, 4 units.