

共轭双烯与丙烯酸甲酯交替 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱研究*

张喜田 韩孝族

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用 ^{13}C -NMR 方法研究了丁二烯 (BD)-丙烯酸甲酯 (MA)、异戊二烯 (IP)-MA 和氯丁二烯 (CP)-MA 交替共聚物 (分别简称为 PBM、PIM 和 PCM) 的联接方式和微观结构。在 PBM 中, BD 单元以反-1, 4-结构存在, 并有少量的顺-1, 4-和 1, 2-结构, 其比例为 88:7:5; 在 PIM 和 PCM 中, IP 与 CP 单元也主要以反-1, 4-结构存在, 与 MA 以“头-头”方式相连接。在 PCM 中还有少量 CP-CP 相连接的结构, 交替度较低, 而 PBM 和 PIM 则完全是交替结构。

以 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}-\text{CCl}_4$ 为引发剂, 在 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 存在下, 光引发合成了丁二烯 (BD)、异戊二烯 (IP)、氯丁二烯 (CP) 与丙烯酸甲酯 (MA) 的交替共聚物。曾用 ^1H -NMR 方法研究了它们的交替结构^[1,2]。但用此法所得的结构信息较少, 不能很好地说明双烯烃单元的微观结构以及单体连接方式。本文用 ^{13}C -NMR 研究方法得到了比较理想的结果。

实 验 部 分

交替共聚物样品按文献[1—3]方法制备, 以甲苯溶解, 经甲醇沉淀精制。

^{13}C -NMR 谱 (25.00MHz) 在 JEOL FX-100 FT MMR 谱仪上测定, 样品管直径 5mm, 样品溶于 CDCl_3 中, 浓度约为 10% (w/v)。内参考 $\delta_{\text{TMS}} = 0_{\text{ppm}}$ 。

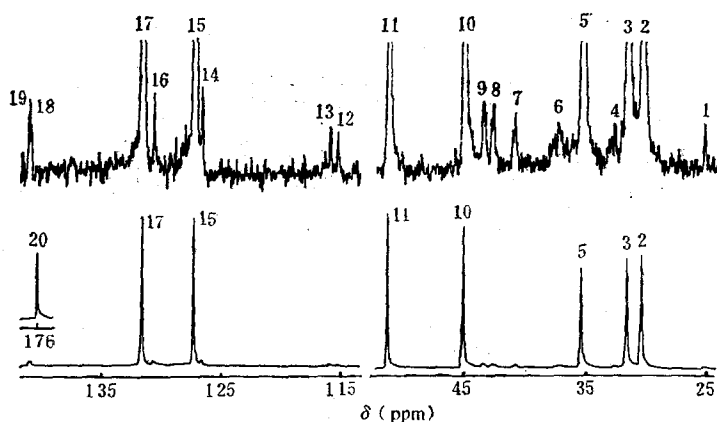
结 果 与 讨 论

1. BD-MA 交替共聚物 (PBM)

图 1 是 PBM 的质子噪声去偶 ^{13}C -NMR 谱。图中只有 8 个强的共振峰, 根据文献^[1]的结果首先考虑交替结构 I。

若 I 的化学位移计算值和实验值相符, 则可确定 PBM 存在结构 I。I 可以看成是一 CO_2CH_3 取代的 BD-乙烯交替共聚物 (PBE)。只要一 CO_2CH_3 的取代基参数同 PBE 的化学位移值^[3]相加, 即可得到 I 的化学位移计算值。由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和

* 部分内容曾在中国化学会 1983 年高分子学术论文报告会上宣读, 本刊于 1983 年 7 月 6 日收到。

图1 PBM 的质子噪声去偶 ^{13}C -NMR 谱

谱宽 5kHz, 脉冲宽度 $45^\circ (5\mu\text{s})$, 脉冲重复时间 0.92s,
累加 3.5 万次, 数据点 8K, 室温测定

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的化学位移^[4,5]计算出 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的取代基参数为 $\alpha=15.6$ 、 $\beta=2.8$ 、 $\gamma=-1.9$ 和 $\delta=0.4\text{ppm}$, 将该参数做为 I 的 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 取代基参数, 一并列于结构 I 下。

	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	CH_2-	$-\text{CH}-$	(CO_2CH_3)	CH_3	$-\text{CH}_2-$	(I)
	γ	δ	γ	β	α		β	
反-1,4-结构 $\delta_{\text{计算值}}$	31.0	131.1	128.8	35.7	45.0	—	—	32.2
$\delta_{\text{实验值}}$	30.27	131.69	127.49	35.24	45.08	175.94	51.32	31.48
峰号	2	17	15	5	10	20	11	3
顺-1,4-结构 $\delta_{\text{计算值}}$	25.1	130.6	128.4	30.3	45.0	—	—	32.2
$\delta_{\text{实验值}}$	25.03	130.81	126.81	30.27	45.08	175.94	51.32	31.48
峰号	1	16	14	2	10	20	11	3

羰基碳和甲氧基碳的化学位移是根据偏正振去偶谱确定的。因此可以确定 PBM 是以 I 式重复单元组成的交替共聚物, 其中 BD 主要以反-1,4-结构存在。

图 1 中还有一些强度较弱的峰, 可以确定存在 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (12、13、18、19 号峰) 结构。用上述类似方法, 得到如下结果:

	CO_2CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CO_2CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CO_2CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CO_2CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CO_2CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$
1,4-BD- $-\text{CH}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
$\delta_{\text{计算值}}$	43.8	37.7	39.9	38.1	41.9	38.1	39.9	38.1	43.8	32.0
$\delta_{\text{实验值}}$	43.47	37.28	40.84	37.28	42.69	37.28	40.84	37.28	43.47	32.56
峰号	9	6	7	6	8	6	7	6	9	4

将 II 中的 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 看作取代基, 则可求得骨架碳的化学位移。 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的取代基参数由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ^[4] 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ^[6] 的化学位移求得。II 中 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 化学位移为 115.20 和 116.29ppm (12、13 号峰), $=\text{CH}_2$ 的化学位移为 141.04 和 14.38ppm (18、19 号峰)。乙烯基的每个碳有两个吸收峰, 这可能由于取代基在空间中的构型引起, I 和 II 中的 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 还不能互相区别。根据 $-\text{CH}=\text{CH}_2$

的共振峰面积, 可以粗略计算出 BD 单元的反-1, 4-、顺-1, 4-和 1, 2-结构分别占 88:7:5.

2. IP-MA 交替共聚物 (PIM)

从图 2 中可看到 PIM 有 9 个强的共振峰和一些较弱的共振峰, 因此 PIM 可能有几种微观结构. IP 比 BD 多一个甲基, 不但 IP 有顺、反-1, 4-结构, 而且与 MA 连接时, 又有“头-头”、“头-尾”之分 (分别以结构 III, IV 表示). 首先对 III 和 IV 的化学位移进行计算.

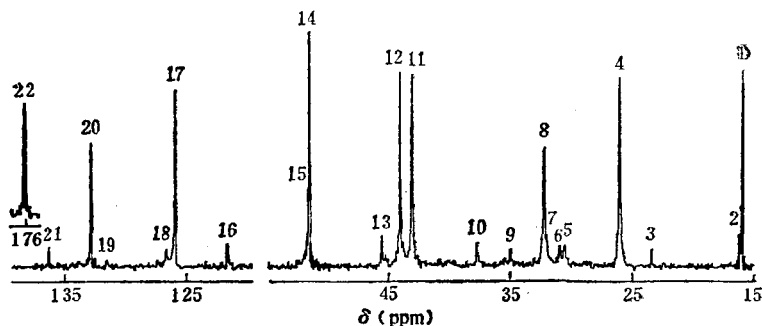


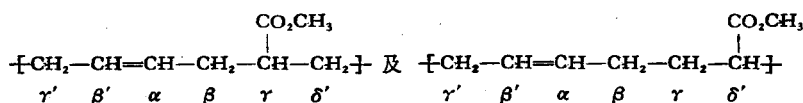
图 2 PIM 的噪声去偶 ^{13}C -NMR 谱

谱宽 5kHz, 脉冲宽度 $45^\circ (5\mu\text{s})$, 脉冲重复时间 0.5s, 累加 2 万次, 数据点 8k, 室温测试.

若把 III 和 IV 视作甲基取代 I 的两个烯碳上质子而成, 其化学位移则可由甲基取代参数和 I 的化学位移 (实验值) 进行计算. 甲基取代参数可由模型化合物^[6] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (顺式和反式) 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (顺式和反式) 的化学位移计算, 所得参数列于下式:

	CH_3	$-\text{CH}_2-$	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$	CH_2-	CH_3	
	δ'	r'	β'	α	β	r
反式	0.54	-4.66	-6.06	5.03	6.57	-1.26
顺式	0.37	0.46	-4.75	5.27	4.24	-1.45

如果 III 和 IV 的 CH_3 由 H 取代, 则分别成为



后者为前者重排列而成, 化学位移值顺序有所变化, 计算时应加以注意.

根据所得数据, 确定了“头-头”相接的顺-1, 4-和反-1, 4-两种结构 III 和“头-尾”相接的反-1, 4-结构 IV:

“头-头”结构		$\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---}$ (III):								
		r'	β'	α	β	r			δ'	
反-1,4-结构	$\delta_{\text{计算值}}$	25.61	125.63	132.52	—	42.81	43.82	—	—	32.02
	$\delta_{\text{实验值}}$	25.85	125.76	133.00	15.67	42.81	43.81	176.23	51.25	32.02
	峰号	4	17	20	1	11	12	22	14	8
顺-1,4-结构	$\delta_{\text{计算值}}$	25.49	126.06	132.08	—	34.51	43.63	—	—	31.85
	$\delta_{\text{实验值}}$	25.85	126.76	131.78	23.27	34.08	43.81	176.23	51.25	31.75
	峰号	4	18	19	3	9	12	22	14	7
“头-尾”结构		$\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{---}$ (IV):								
反-1,4-结构	$\delta_{\text{计算值}}$	30.58	121.43	136.72	—	36.84	30.22	45.62	—	—
	$\delta_{\text{实验值}}$	30.75	121.69	136.46	15.89	37.48	30.31	45.32	176.23	51.36
	峰号	6	16	21	2	10	5	13	22	15

---CH_3 和 $\text{---CO}_2\text{CH}_3$ 的化学位移根据模型化合物的位移从峰强度而归属,由 ---CH= 峰高可以计算出反-1,4-“头-头”结构、顺-1,4-“头-头”结构和反-1,4-“头-尾”结构之比为 82:9:9。因此 PIM 主要以反-1,4-“头-头” (III) 重复单元组成的交替共聚物。

3. CP-MA 交替共聚物 (PCM)

PCM 可能具有 PIM 的重复单元结构模式 (见图 3), 由于 ---Cl 和 ---CH_3 取代基参数对骨架碳的化学位移影响差别不大, 因此它们的谱峰位置也相似。图 3、图 2 中, 8 个强的共振峰化学位移值非常接近, 因此下述结构可以确定:

“头-头”结构		$\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CCl---CH}_2\text{---CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---}$ (V)							
		r'	β'	α	β	$r(\delta')$			$\delta(\delta')$
反-1,4-结构	$\delta_{\text{实验值}}$	26.14	126.64	132.36	41.79	42.86	175.11	51.66	30.14
	峰号	1	20	25	12	14	30	16	6
Cl 取代基参数		-4.13	-5.05	4.87	6.55	-2.22			-1.36

V 的谱峰归属符合偏共振去偶 ^{13}C -NMR 谱。因此 CP 在 PCM 中也主要是以反-1,4-结

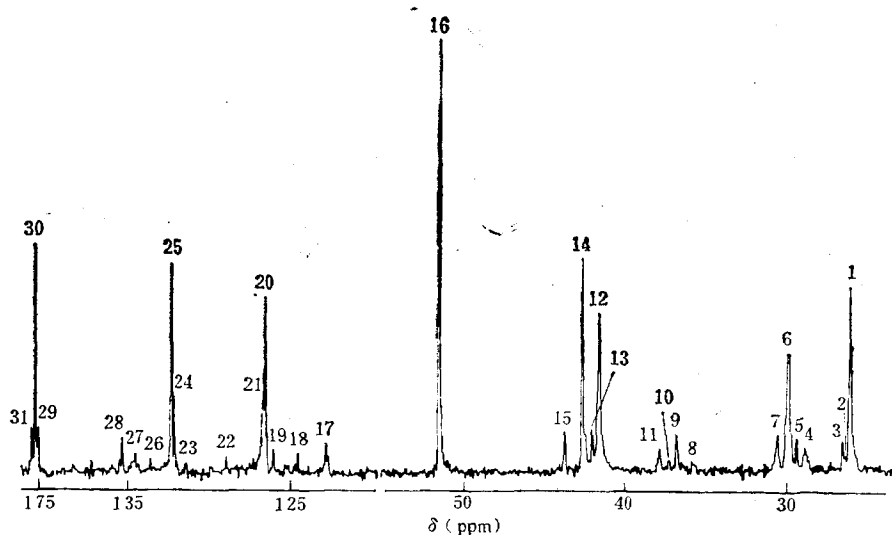


图 3 PCM 的噪声去偶 ^{13}C -NMR 谱

谱宽 5kHz, 脉冲宽度 $28^\circ(5\mu\text{s})$, 脉冲重复时间 1.5s,
累加近 3 万次, 数据点 8k, 室温测试

构存在, 并和 MA 以“头-头”方式相连接。由 V 和 I 求得 $-\text{Cl}$ 的取代基参数列于 V 的各碳原子之下。

由于 PCM 有较多的弱峰存在, 确定与 IV 类似的“头-尾”结构是否存在, 需要较为精确的化学位移计算。把 I 式改写成

$$\begin{array}{cccccccc} \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{=CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---(CO}_2\text{CH}_3\text{)} & \text{---} \\ \gamma' & \beta' & \alpha & \beta & \gamma & \delta' & & \end{array}$$

(反式), 其化学位移值和 $-\text{Cl}$ 取代基参数对应相加, 即可得到 VI 的计算值, 由此确定 PCM 存在结构 VI:

“头-尾”结构 (VI)	$\text{---CH}_2\text{---CH=CCl---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CO}_2\text{CH}_3\text{)}\text{---}$							
反-1,4-结构 $\delta_{\text{计算值}}$	31.11	122.44	136.56	36.82	29.26	43.72	—	—
$\delta_{\text{实验值}}$	30.80	122.91	135.39	37.04	29.12	43.96	175.00	51.66
峰号	7	17	28	9	4	15	29	16

VI 中 $-\text{Cl}$ 比 V 中的 $-\text{Cl}$ 对羰基的化学位移影响小, 因此确定 29 号为 VI 的羰基峰。

下述方法可以确定 PCM 的顺-1,4-CP, “头-头”相接的交替结构谱峰。由模型化合物^[7] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH=CClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (顺式和反式) 可得顺式对反式结构的化学位移之差 $\Delta\delta = \delta_{\text{顺}} - \delta_{\text{反}}$,

δ'	δ'	γ'	β'	α	β	γ	δ
CH_3	---CH_2	---CH_2	---CH=CCl	---CH_2	---CH_2	---CH_3	
-0.1	0.7	0.1	2.6	-0.7	-6.0	0.0	0.2

将 $\Delta\delta$ 同 V 的各对应碳的化学位移相加, 即可得 VII 的化学位移计算值, 所得结果如下:

“头-头”结构	$\text{---CH}_2\text{---CH=CCl---CH}_2\text{---CH(CO}_2\text{CH}_3\text{)}\text{---CH}_2\text{---}$ (VII)							
顺-1,4-结构 $\delta_{\text{计算值}}$	26.2	129.2	131.7	35.8	42.8	—	—	31.0
$\delta_{\text{实验值}}$	26.14	129.05	131.49	35.93	42.86	175.11	51.66	29.68
峰号	1	22	23	8	14	30	16	5

图 3 中若干弱峰是非交替结构谱峰引起的, 本文不再讨论它们的谱峰归属, 但在 PCM 中存在 CP-CP 链节, 而不存在 MA-MA 链节, 这一点在图 3 中可以看出。在 PBM 和 PIM 中都没有发现非交替结构存在, 而 CP 和 MA 则比较难于交替共聚, 与有关文献结论一致^[2,8]。

致谢 裴奉奎、谢德民同志对本工作提出了宝贵意见, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bamford, C. H. and Han, X-z, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1982, 78, 855; 869.
- [2] 韩孝族、陈恩之, 待发表。
- [3] Gatti, G. and Cabonaro, A., *Makromol. Chem.*, 1974, 175, 1627.
- [4] Lindeman, L. P. and Adams, J. Q., *Anal. Chem.*, 1971, 43, 1245.
- [5] Couperus, P. A., Clague, A. D. H. and Van Dongen, J. P. C. M., *Org. Magn. Reson.*, 1978, 11, 590.
- [6] Couperus, P. A., Clague, A. D. H. and Van Dongen, J. P. C. M., *ibid.*, 1976, 8, 426.
- [7] Coleman, M. M., *Rubber Chem. Technol.*, 1977, 50, 49.
- [8] 韩孝族、郭凤春、王大伟, 应用化学, 1984, 1(3), 41.

STUDIES ON THE ^{13}C -NMR SPECTRA OF ALTERNATING COPOLYMERS OF CONJUGATED DIENES WITH METHYL ACRYLATE

ZHANG Xitian and HAN Xiaozu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The ^{13}C -NMR spectra of alternating copolymers of conjugated dienes, e.g. butadiene(BD), isoprene(IP) and chloroprene(CP), with methyl acrylate(MA) were studied. It was proved that they are all alternating copolymers. The BD units in poly(BD-a-Ma) are mainly in the form of trans-1,4-structure. The contents of trans-1,4-, cis-1,4- and 1,2-structure are 88, 7 and 5%, respectively. The IP and CP units in poly(IP-a-MA) and poly(CP-a-MA) are present essentially in trans-1,4-configuration and link with MA units predominantly in the "head to head" arrangement while CP-CP units present in the latter with a small quantity.