

# 无规聚丙烯<sup>13</sup>C-NMR 立构序列归属的研究\*

朱善农 杨小震  
(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

本文采用 Tonelli 的  $\gamma$ -效应和 Flory 的聚丙烯旋转异构体模型, 计算了无规聚丙烯<sup>13</sup>C-NMR 的不同立体异构中甲基碳的化学位移。计算值和观察值有很好的-一致性。对文献上一些有争议的共振峰归属进行了讨论。

高分辨<sup>1</sup>H-NMR 研究聚丙烯立构度 (tacticity) 以及二、三、四等单元的立构序列分布 (Stereo sequence distribution), 早有许多工作报道<sup>[1-5]</sup>。近年来, <sup>13</sup>C-NMR 研究聚丙烯获得了比 <sup>1</sup>H-NMR 更丰富的立构序列数据, 尤其是无规立构的聚丙烯中甲基峰分裂出十个峰, 这些峰分别相应于各种五单元立构序列。目前, <sup>13</sup>C-NMR 被公认为研究聚合物立构序列最有力的工具。这些立构序列数据, 无论对于了解聚丙烯的结构与性能的关系以及研究聚合机理方面都有重要的意义。显然, 了解<sup>13</sup>C-NMR 各共振峰的归属是个重要问题。归属错了, 由此派生的许多推论就失去了价值。

尽管许多作者已发表了一些有关无规聚丙烯中甲基的十个共振峰的归属的结果, 但彼此并不一致。其中, 除了以 mm 为中心的三种五单元序列 (mmmm、mmmr、rmmr) 的三个峰的次序彼此无分歧外, 其它数据并不完全一致 (见表 1), 尤其是以 mr 为中心的

表 1 <sup>13</sup>C-NMR 五单元序列的一些归属

Randall <sup>[6]</sup>	Zambelli <sup>[7]</sup>	Inoue <sup>[8]</sup>	Stehling <sup>[9]</sup>	Zambelli <sup>[10]</sup> (模型化合物)
mmmm	mmmm	mmmm	mmmm	mmmm
mmmr	mmmr	mmmr	mmmr	mmmr
rmmr	rmmr	rmmr	rmmr	rmmr
rrmm	mmrm	mmrm	mmrr	mmrr
mrmm	mmrr	rmmr	(rmrr)*	mmrm
rrmr	rmmr	mmrr	(mmrm)*	rmrr
mrmr	rmrr	rmrr	(mrmr)*	rmmr
rrrr	rrrr	mrrm	rrrr	rrrr
mrrr	mrrr	mrrr	rrrm	mrrr
mrrm	mrrm	rrrr	mrrm	mrrm

\* Stehling 报告, 该归属是推测的。

\* 1980年4月18日收到。

五单元序列 (rmrr、mmrr、rmmf、mmrf) 的差别较显著。其原因可能是,单纯从实验推测或经验的推理很难以得到确定的归属。Zambelli<sup>[10]</sup> 等合成了许多聚丙烯 (PP) 的模型化合物,最重要的是研究了 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-七甲基十七碳烷的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱,并给第 9 个碳的甲基以  $^{13}\text{C}$  标记化,归属了甲基的各峰,而且认为其归属也可运用于无规聚丙烯。

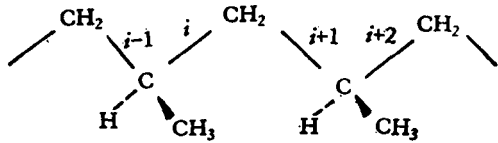
有关 PP 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 理论归属的文献很少。最近, Bovey<sup>[11]</sup> 介绍了 Bell 实验室 Tonelli 的工作的进展,其基本假定为,同一碳原子在不同的立体构型中化学位移的差别完全是由于该碳和相隔三个键处在左右式位置的其它基团的相互作用所引起的,称之为  $\gamma$ -效应。 $\gamma$  值可以从实测  $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移数据得到,是经验常数。对于 PP 来说, $\gamma$  值为  $-5.2 \sim -5.4$  ppm。因此,不同的立构序列的化学位移的差别,完全是由所研究的碳处于产生  $\gamma$ -效应的内旋转异构状态的几率来决定的。

Tonelli<sup>[12]</sup> 应用上述假定,结合 Flory 的计算 PP 构象的统计方法<sup>[13]</sup>,成功地计算了 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-七甲基十七碳烷的  $^{13}\text{C}$ -NMR 中第九个碳的甲基和第八个碳及第十个碳的各种立构序列的化学位移,指出计算值和实验值基本符合。Tonelli 最近又计算了其它模型化合物也获得成功<sup>[14]</sup>。

我们采用 Tonelli 的假定,及 Flory<sup>[13]</sup> 计算无规 PP 构象几率的方法,对无规 PP 甲基的十个峰进行了计算,以确定它们的归属。

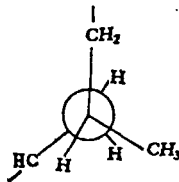
## 计算的描述

Flory 计算 PP 的五种内旋转异构状态 (rotational isomeric state 或 RIS) 的模型<sup>[13]</sup>, 有  $t$ 、 $t^*$ 、 $g^*$ 、 $g$ 、 $\bar{g}$  五种状态,分别相应于旋转  $15^\circ$ 、 $50^\circ$ 、 $70^\circ$ 、 $105^\circ$ 、 $-115^\circ$ 。 $\gamma$ -效应可以从 Newman 图中看出,例如一段全同 PP



其中一个键垂直纸面的 Newman 图,如图 1 处于  $g^*$  状态的没有  $\gamma$ -效应。

从 Flory 的 RIS 模型和构象统计的矩阵法可以得到由  $i-1$  和  $i$  键构成的统计权重矩阵  $U$ , 及由  $i$  和  $i+1$  键构成的统计权重矩阵  $U'$ <sup>[13]</sup>,



( $g^*$ )

图 1 聚丙烯单元的 Newman 图

$$U = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad U'_m = \begin{bmatrix} 0 & \eta\omega^* & 0 & \eta & 0 \\ \eta\omega^* & 0 & 0 & 0 & \tau\omega^* \\ 0 & 0 & 0 & \omega^* & \tau\omega^* \\ \eta & 0 & \omega^* & 0 & 0 \\ 0 & \tau\omega^* & \tau\omega^* & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad U'_r = \begin{bmatrix} \eta^2 & 0 & \eta\omega^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega^* & \tau\omega^* \\ \eta\omega^* & 0 & 0 & 0 & \tau\omega^* \\ 0 & \omega^* & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \tau\omega^* & \tau\omega^* & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

下标  $m$  和  $r$  分别表示全同 meso 和间同 racemic.  $\eta$  表示  $t$  状态时  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}$  的一级 (first order) 相互作用统计权重因子,  $120^\circ\text{C}$  时为 0.96;  $\tau$  表示  $g$  状态时  $\text{CH}$  和  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  的一级相互作用统计权重因子,  $120^\circ\text{C}$  时为 0.2109;  $\omega^*$  表示混合的一级、二级相互作用统计权重因子,  $120^\circ\text{C}$  时为 0.1318. 一个高分子链的构型配分函数由下式决定

$$Z = J^* \left( \prod_{k=1}^{x-1} U'_k U'_k \right) J$$

其中  $x$  为重复单元数,  $J^* = (100)$ ,  $J = (111)^T$ . 指定的二单元  $k$  在  $\beta$  内旋转异构状态的几率为

$$P_{\beta:k} = Z^{-1} J^* \left( \prod_{h=1}^{k-1} U'_h U'_h \right) \tilde{U}'_{(\beta)k} \tilde{U}'_{(\beta)k} \left( \prod_{h=k+1}^{x-1} U'_h U'_h \right) J$$

其中  $\tilde{U}'_{(\beta)k}$  中除指定  $\beta$  状态的一列外, 其它元素都为零.

相对化学位移之差由下式计算

$$\Delta\delta = \sum P_{\beta:k} \cdot \gamma$$

此处  $\beta$  指对  $\gamma$  效应有贡献的内旋转异构状态.

对于每一种五单元序列, 我们计算了 10 根 Monte Carlo 链, 每根链有 104 个二单元, 间同的几率为  $f_r = 0.5$ . 统计权重因子  $\eta, \omega^*, \tau$  如上述.  $\gamma$  值取  $-5.2$  ppm. 由相应  $P_{\beta:k}$  可算出十种立构序列的相对化学位移.

表 2 计算的相对化学位移和观测值 (ppm)

五单元序列	$\Delta\delta$ 计算值 ( $120^\circ\text{C}$ )	$\Delta\delta$ 观测值 ( $120^\circ\text{C}$ )
mmmm	0.000	0.000
mmmr	-0.255	-0.247
rmmr	-0.447	-0.488
mmrr	-0.749	-0.790
mmrm	-0.900	-0.985
rmrr	-0.957	-1.131
rmrm	-1.123	-1.173
rrrr	-1.524	-1.521
mrrr	-1.706	{ -1.648
mrrm	-1.846	{ -1.706
		{ -1.865
		{ -1.911

本文所用计算程序是我们用 BASIC 语言编写的, 在国产 DJS-130 型数字电子计算机上计算.

## 结果与讨论

以 mmmm 的化学位移  $\delta_0$  为零点, 计算出其它序列的相对化学位移  $\Delta\delta$ , 列于表 2. 我们将日本 JEOL 公司, 今成司先生提供的无规聚丙烯  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图(甲基峰部分), 见图 2, 观察到的各峰化学位移, 折算成相对化学位移列入表 2. 看出计算值与观测值有较好的符合, 并且从图 2 看出, 以 rr 为中心的五单元组, 至少有 5 个峰, 比文献<sup>[6,7,8,9]</sup>发表的谱图分辨率更佳, 将需用 7 单元组来解释. 我们五单元组的十个峰归属与 Randall<sup>[6]</sup> 的归属完全一致, 但与 Inoue<sup>[8]</sup>, Zambelli<sup>[7]</sup>, Stehling<sup>[9]</sup> 的归属不完全一致. Inoue 把 rr 为中心的一组五单元序列, 按  $\delta$  值大小排列为 mrrm, mrrr, rrrr; Zambelli 用高间同立构的聚丙烯标样, 他的  $^{13}\text{C}$ -NMR 数据否定了 Inoue 的归属. 我们计算的结果不同于 Zambelli 1973 年发表的 PP 以 mr 为中心四个五单元组共振峰的  $^{13}\text{C}$ -NMR 归属(见表 1), 但和他以后发表的用 3, 5, 7, [9, 11, 13, 15] 七甲基十七碳烷模型化合物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 归属完全一致. 我们的结果也支持了上述模型化合物的结果可适用于高分子.

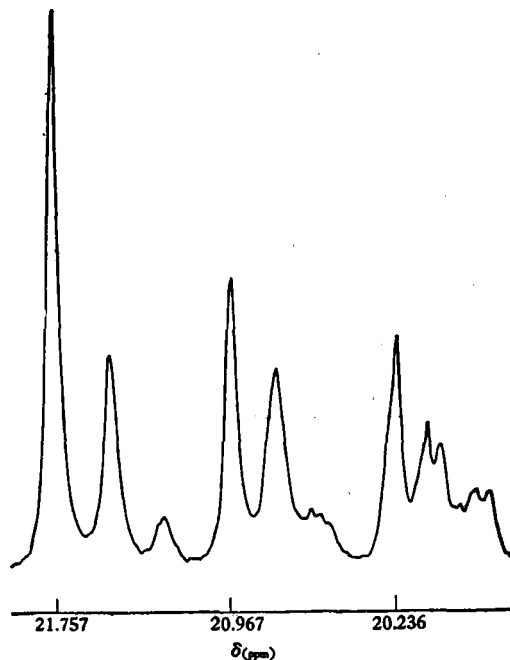


图 2 无规聚丙烯  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图(甲基峰部分)

用 Tonelli 的  $\gamma$ -效应和 Flory 的高分子链构象统计矩阵法, 可洞悉聚合物立体构型和  $^{13}\text{C}$ -NMR 的内在联系. 这不仅有利于高聚物立构的序列表征, 而且也有利于高聚物立构  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱归属的预报.

**致谢** 美国 Stanford 大学 P.J. Flory 教授对本文的 PP 立体构象几率的计算予以指导与鼓励, 日本 JEOL 公司仪器应用中心, 今成司主任提供了无规聚丙烯  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图和有关数据, 本所电子计算机组对本工作的计算给予帮助.

## 参 考 文 献

- [1] Ando, I. and Nishioka, A., *Polym. J.*, **2**, 161(1971).
- [2] Flory, P. J. and Fujiwara, Y., *Macromolecules*, **2**, 327(1969).
- [3] Heatley, F. and Zambelli, A., *ibid.*, **2**, 618(1969).
- [4] Zambelli, A., Zetta, L., Sacchi, C., Wolfsgruber, C., *ibid.* **5**, 440(1972).
- [5] Zambelli, A., Giongo, M. G., Natta, G., *Makromol. Chem.*, **112**, 183(1968).
- [6] Randall, J. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 703(1974).
- [7] Zambelli, A., Dorman, D. E., Brewster, A. I. R., Bovey, F. A., *Macromolecules*, **6**, 925(1973).
- [8] Inoue, Y., Nishioka, A. Chujo, R., *Macromol. Chem.*, **152**, 15(1972).
- [9] Stehling, F. C., Knox, J. R., *Macromolecules*, **8**, 595(1975), ref. 30.
- [10] Zambelli, A., Locatelli, P., Bajo, G., Bovey, F. A., *ibid.*, **8**, 687(1975).
- [11] Bovey, F. A., 中美双边高分子科学讨论会报告, 北京, 1979.10.
- [12] Tonelli, A. E., *Macromolecules*, **11**, 565(1978).
- [13] Sauter, V. W., Flory, P. J., *ibid.*, **8**, 765(1975).
- [14] Tonelli, A. E., *ibid.*, **12**, 252(1979).

## STUDY OF THE ASSIGNMENT ON THE $^{13}\text{C}$ -NMR SPECTRA OF ATACTIC POLYPROPYLENE STEREOISOMERS

Zhu Shannong, Yang Xiaozhen

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The tonelli's  $\gamma$  effect and Flory's rotational isomeric state model of polypropylene is employed to calculate the  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shifts of methyl carbon in the various stereoisomers of atactic polypropylene. The correspondence between calculated and observed chemical shifts difference is close. Some controversial assignments of resonance peaks in literature are discussed.