

用 ^{13}C -NMR 研究 1,2-聚丁二烯的 分子运动

——1,2-聚丁二烯分子运动对微观 结构的依赖性*

倪少儒 沈联芳 余赋生 钱保功

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本工作用 200 兆赫脉冲傅里叶变换 NMR 波谱仪测定了一系列 1, 2-聚丁二烯样品在溶液中 ^{13}C 核自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 和核 Overhauser 效应 (NOE)。较系统地研究了 1, 2-聚丁二烯的分子运动与化学结构、序列结构和大分子链节构成的关系, 分析了乙烯基的内旋转运动。实验结果表明, 顺 1, 4-链节中各碳的 nT_1 值比 1, 2-链节中相应各碳的 nT_1 值长 1 倍左右; 对于相同的链节, 当其两旁由 1, 2-链节变为顺 1, 4-链节时, 其各类碳的 nT_1 值都大大增加; 随着 1, 2-链节增加, 各类碳的 nT_1 值都明显缩短。乙烯基叔碳的 nT_1 值大于端碳, 经计算表明, 引起乙烯基叔、端碳的 nT_1 值不相等的主要因素是乙烯基在垂直于主链的平面上的摆动。

近年来, ^{13}C -NMR 已成为研究高分子链结构不可缺少的工具; 同时它也是研究高分子链运动的有力手段^[1-3]。高聚物的 ^{13}C 核自旋弛豫参数如自旋-晶格弛豫时间 T_1 , 核 Overhauser 效应 (NOE) 等对分子运动的反应十分敏感, 因此, 可利用它们作为灵敏的探针去研究高分子的微观分子运动。现在, 利用傅里叶变换技术可以测定分子中每一个碳的弛豫参数, 这不仅可以研究分子运动的统计平均表现, 还可以探测各个碳的单独运动, 本工作利用 200 兆赫脉冲傅里叶变换 NMR 波谱仪测定了一系列 1, 2-聚丁二烯样品在溶液中的 ^{13}C 核的 nT_1 和 NOE 值, 研究了 1, 2-聚丁二烯的分子运动与微观结构的关系, 分析了乙烯基的内旋转运动。

实 验 部 分

1. 样品

样品系全部自制。S-1[#] 样品用 $\text{MoCl}_4\text{OC}_6\text{H}_{17}\text{-i-Bu}_2\text{AlOR}$ 催化体系合成; 其余样品

* 1983 年 11 月 10 日收到。

作频率为 50.3MHz, 仪器分辨率为 0.2Hz, ^2D 内锁, 噪声去偶; 90° 脉冲宽度为 $13\mu\text{s}$.

(1) NOE 测量 NOE 值用高功率质子去偶和不去偶谱线强度之比表示. 图 1 是 S-1^* 样品的质子去偶与不去偶的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图. 谱图中各谱线依据文献^[4,7]进行归属.

(2) T_1 测量 T_1 采用反转恢复法^[6]测定. XL-200NMR 波谱仪采用指数最小平方程序计算下. 测试误差为 $\pm 5\%$; 对于误差超过 10% 的 T_1 , 按下式重新估算

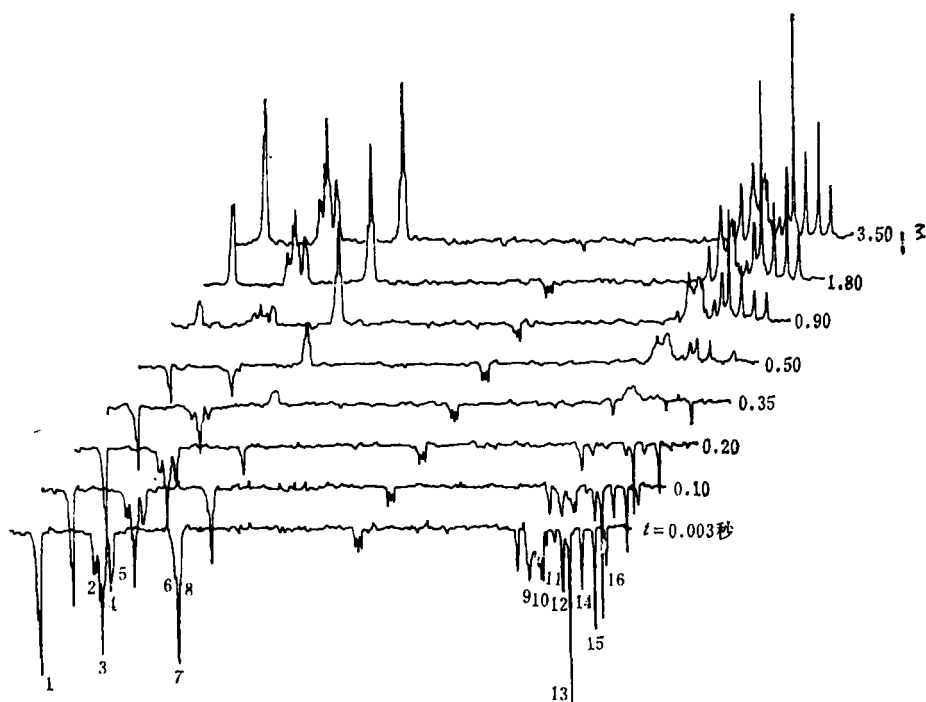


图 2 $180^\circ-90^\circ$ 脉冲间隔 (t) 不同时的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

图 2 注:

峰	1	2	3	4	5	6
δ (ppm)	142.5	131.6	130.0	129.4	127.9	114.8
归属	$-\text{C}=(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})$	$-\text{C}=(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{V}})$	$-\text{C}=(\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}})$	$-\text{C}=(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}})$	$-\text{C}=(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}})$	$=\text{CH}_2(\text{rr})$
峰	7	8	9	10	11	
δ (ppm)	114.2	113.6	43.6	41.2	38.9	
归属	$=\text{CH}_2(\text{mr})$	$=\text{CH}_2(\text{mm})$	$-\text{CH}-(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}})$ 	$-\text{CH}_2-$ $(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})$	$-\text{CH}(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})$ 	
峰	12	13	14	15	16	
δ (ppm)	34.1	32.8	30.1	27.3	24.9	
归属	$-\text{CH}_2-$ $(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}})$	$-\text{CH}_2-$ $(\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}})$	$-\text{CH}_2-$ $(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{V}})$	$-\text{CH}_2-$ $(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}})$	$-\text{CH}_2-(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}})$	

$$T_1 = 1.443t_0$$

t_0 为信号强度为零时的 180° - 90° 脉冲间隔。图 2 是测量 T_1 所用的谱图。

结果与讨论

1. ^{13}C 核自旋弛豫机理

表 2 各样品的 NOE 值

编 号		L-3	V-38	V-61	V-7	V-33	S-1
饱和 碳 部 分	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}})^\Delta$	2.277	3.159	3.190	3.187	—	—
	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}})$	2.815	2.800	3.082	—	—	—
	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{V}})$	2.811	2.638	2.967	2.920	—	2.503
	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-(\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}})$	2.790	2.721	2.945	3.227	—	—
	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}})$	2.937	3.078	2.749	2.953	—	—
	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})$	—	—	2.636	3.050	3.187	2.645
	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})$	—	—	3.003	2.902	2.990	2.594
	$-\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}})$	3.282	2.631	2.649	—	—	—
烯 碳 部 分	$=\overset{\text{mm}}{\text{C}}\text{H}_2(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})^\Delta$	—	—	2.789	3.046	2.718	2.728
	$=\overset{\text{mr}}{\text{C}}\text{H}_2(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})$	2.435	2.923	2.970	2.927	2.516	2.608
	$=\overset{\text{rr}}{\text{C}}\text{H}-(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{V}})$	—	—	3.007	2.651	2.735	2.313
	$=\overset{*}{\text{C}}\text{H}-(\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}})$	2.917	2.878	2.680	2.937	2.520	2.688
	$=\overset{*}{\text{C}}\text{H}-(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{V}}\overset{*}{\text{C}})$	—	—	2.727	2.607	3.189	2.765
	$=\overset{*}{\text{C}}\text{H}-(\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{C}})$	2.904	2.791	2.820	2.715	—	—
$=\overset{*}{\text{C}}\text{H}-(\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}}\overset{*}{\text{T}})$	2.683	2.643	2.908	3.010	—	—	

Δ 括号内 3 个字母表示该碳所处序列结构; C、T、V 分别表示顺 1, 4-, 1, 2-链节; * 表示该碳所处的链节。误差: $\pm 10\%$; 温度: 30°C 。

利用 ^{13}C 自旋弛豫参数分析分子运动, 首先要弄清弛豫机理。在多数高聚物中, 引起 ^{13}C 核自旋弛豫的主要机理是 ^{13}C - ^1H 偶极作用; 当高聚物带有较小的侧基时, 自旋-旋转机理也有相当的贡献。

^{13}C 核自旋弛豫机理一般可用 NOE 值判断, 当偶极弛豫机理占主导, 且分子运动速度较高时, NOE 的理论最大值为 2.988^[7,8]。

各样品的 NOE 值列于表 2。除 V-33[#] 和 S-1[#] 样品外, 其它样品的大部分碳的 NOE 值都接近 2.988, 表明这些样品中 ^{13}C - ^1H 偶极作用是决定自旋弛豫的主要机理。V-33[#] 和 S-1[#] 样品大部分碳的 NOE 值与 2.988 偏差较大, 可能与它们 1, 2-链节较多, 链段运动受阻有关。

2. 分子运动分析

若 ^{13}C - ^1H 偶极相互作用是主要的弛豫机理, 且链段重取向运动为各向同性, 则主链链段运动可用单相关时间模型描述^[7], T_1 可表示为

$$1/T_1 = (h^2/40\pi^2)\gamma_C^2\gamma_H^2\sum\tau_i^{-6}[f(\omega_H - \omega_C) + 3f(\omega_C) + 6f(\omega_H + \omega_C)] \quad (1)$$

其中 $f(\omega) = \tau_c/(1 + \omega^2\tau_c^2)$, h 为普朗克常数, γ_C , γ_H 分别为 ^{13}C 和 ^1H 的磁旋比, τ_i

为 ^{13}C 核与第 i 个质子的核间距, ω_H 和 ω_C 分别为 ^{13}C 和 ^1H 的拉摩频率, τ_2 为旋转相关时间。由于 T_1 与 τ_i^{-6} 相关, 所以非键连质子的影响可以忽略, 若极端窄化条件 (即 $\omega_C\tau \ll 1$) 满足, 则

$$1/nT_1 = (\hbar^2/4\pi^2\gamma^4)\gamma_H^2\gamma_C^2\tau_C \quad (2)$$

n 为直接键连的质子数, (2) 式表明, 在极端窄化条件限度内, nT_1 与 τ_C 有关; nT_1 越大意味着运动速度越大。因此可用 nT_1 值比较各碳的运动速度。本工作各样品的 nT_1 值列于表 3, 下面利用这些数据分析 1, 2-聚丁二烯的分子运动。

(1) 单相关时间模型适用性的检验 主链链段运动能否用单相关时间模型描述, 可用相同链节的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值来判断。若(1)、(2)式适用, 则 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 应为 1; 若考虑非键连质子的影响, 则 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 应为 0.9—1.0, 各样品的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值列于表 4。其中 CCC 序列中的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值低于理论值, 这是顺 1, 4-聚丁二烯特有的现象,

表 3 各样品在 30°C 时的 nT_1 值 (s)

编 号		L-3	V-38	V-61	V-7	V-33	S-1
饱 和 碳 部 分	$-\text{CH}_2-(\overset{*}{\text{VCV}})$	1.22	1.22 [△]	1.03	0.870 [△]	0.800	-
	$-\text{CH}_2-(\overset{*}{\text{CCC}})$	2.47	2.19	1.97	1.77	1.49	-
	$-\text{CH}_2-(\overset{*}{\text{VTV}})$	1.14	1.14	0.988	0.952	0.840	0.632
	$-\text{CH}_2-(\overset{*}{\text{TTT}})$	1.86	1.63	1.35	1.23	1.04 [△]	-
	$-\text{CH}_2-(\overset{*}{\text{CVC}})$	1.48	1.35	0.926	0.806	0.748 [△]	0.616
	mm	-	-	0.942	0.862	0.662	0.476
	$-\text{CH}_2-(\overset{*}{\text{VVV}})_{\text{mr}}$	-	-	0.970	0.862	0.746	0.532
	rr	-	-	0.934	0.908	0.712	0.516
	$-\text{CH}-(\overset{*}{\text{VVV}})$	-	-	0.415	0.404	0.365	0.309
	$\text{CH}-(\overset{*}{\text{CVC}})$	1.22	1.04	1.02	0.760	0.706 [△]	0.662
烯 碳 部 分	$-\text{CH}_2-\left(\overset{*}{\text{CVC}}\right)_{\text{mm}}$	-	-	0.924	0.746	0.602	0.520
	mr	1.57	1.46	0.960	0.808	0.654	0.508
	rr	-	-	0.828	0.640	0.620	0.442
	$-\text{CH}-\left(\overset{*}{\text{CVC}}\right)$	2.84	2.39	1.18	1.04	0.705	0.604
	$-\text{CH}-(\overset{*}{\text{VCV}})$	1.12	1.07	1.00	0.781 [△]	0.754 [△]	0.673
	$-\text{CH}-(\overset{*}{\text{CCC}})$	1.58	1.25	1.33	1.33	-	-
	$-\text{CH}-(\overset{*}{\text{TTT}})$	2.00	1.75	1.23	1.15	0.725 [△]	-
	$-\text{C}-(\overset{*}{\text{VTV}})$	-	1.16	1.05	0.904	0.710 [△]	0.704

△ 按 $T_1 = 1.443\theta$ 式估算。

Schaefer 对此已作了充分研究^[9]。主、侧链 VVV 序列的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值与理论值偏离相当大,这将在下面讨论。除此之外,其余各类碳的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值都接近理论值,表明单相关时间模型在这里基本是适用的。

表 4 各种链节的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值

编 号	* VCV	* CCC	* VTV	* TTT	* (CVC)主链	* (VVV)主链	* (VVV)乙烯基
L-3	0.91	0.64	—	1.1	0.82	—	1.8
V-38	0.88	0.57	1.0	1.1	0.78	—	1.6
V-61	0.97	0.68	0.94	0.91	1.1	0.39	1.2
V-7	0.90	0.75	0.95	0.93	0.88	0.47	1.3
V-33	0.94	—	0.85	0.69	0.94	0.49	1.1
S-1	—	—	1.1	—	1.1	0.59	1.2

(2) 分子运动与链节化学结构的关系 1,2-聚丁二烯含有顺 1,4-、反 1,4-、1,2-三种链节,1,2-链节带有乙烯基。由表 3 可以看出,顺 1,4-链节中各碳的 nT_1 最长,1,2-链节中各碳的 nT_1 最短,表明顺 1,4-链节的运动最快,而 1,2-链节的运动则因乙烯基的存在而高度受阻。

(3) 分子运动与序列结构的关系 1,2-聚丁二烯的分子运动不仅与链节化学结构有关,还与序列结构有关。对顺 1,4-链节中的饱和碳,当该链节两旁由顺 1,4-链节换为 1,2-链节时, nT_1 值几乎缩短一半。其它各种序列中的碳都表现出类似的趋向。值得指出的是,1,2-链节主链碳的弛豫行为对序列结构的依赖性较为特殊。对孤立 1,2-链节,主链 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 很接近理论值;而对长序列 1,2-链节, $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 远低于理论值(见表 4),原因尚不清楚。

(4) 分子运动与 1,2-链节含量的关系 由表 3 看出,随着 1,2-链节增多,所有碳的 nT_1 值都明显缩短。这是因为乙烯基对链段运动具有阻碍作用,随着 1,2-链节增多,分子链柔顺性降低,运动变慢。1,2-链节增多,不仅使分子链中柔顺序列减少,同时也使残留的柔顺序列的柔顺性降低,如 1,2-链节由 5% 增加至 74% 时, CCC 序列中饱和碳的 nT_1 值缩短了 40%。

(5) 乙烯基的运动 由表 3 可以看出,当 1,2-链节较少时,乙烯基端碳(=CH₂)的 nT_1 值大于主链中 1,2-链节中各碳的 nT_1 值,这表明乙烯基除了随从主链的重取向运动外,还叠加着内旋转运动。当 1,2-链节较多时,乙烯基端碳与主链各碳的 nT_1 值差别减少,表明此时乙烯基内旋转阻力增加,对 ^{13}C 弛豫的贡献减小。

乙烯基叔碳和端碳以双键相连,二者应有相同的运动速度。但实验结果表明(表 3),前者的 nT_1 值大于后者。由表 4 看出,二者 nT_1 值之比随 1,2-链节增多而减小,说明二者 nT_1 值不相等与内旋转运动有关。可设想乙烯基的内旋转运动具有下列几种可能的方式: i. 以 C₂-C₃ 连线为轴的旋转; ii. 在垂直于主链的平面上的摆动; iii. 以 C₁-C₃ 连线为相轴旋转。为叙述方便,上述三种内旋转依次称为 α 、 β 和 γ 型内旋转(见图 3)。对于存在内旋转的基团上的碳,其 nT_1 与其 C-H 键矢量和旋转轴之间的夹角 θ 有

如下关系^[10]

$$nT_1/nRT_{1R} = 1/4(3\cos^2\theta - 1) + 18/5 + c(\sin^2\theta\cos^2\theta + 9/4 + 8\rho(\sin^4\theta)) \quad (3)$$

nRT_{1R} 为主链碳的自旋-晶格弛豫时间,而

$$\rho = \tau_R/\tau_I \quad (4)$$

τ_R 和 τ_I 分别为主链重取向和内旋转相关时间。对 α 型内旋转, C^1-H^1 和 C^1-H^2 键

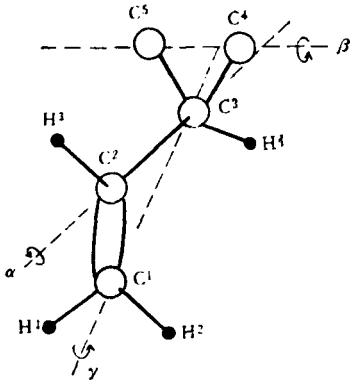


图3 乙烯基的内旋转方式

矢量与旋转轴的夹角为 58° , C^2-H^3 键矢量与旋转轴夹角为 64° , 两者相差不多, 因此在 α 型内旋转中, 端、叔碳的 nT_1 值不会相差太多, 而实测结果则相差较大, 表明 α 型内旋转不是引起叔、端碳 nT_1 值不等的主要因素, 在 β 型内旋转中, 叔、端碳的 C-H 键矢量与旋转轴的夹角分别为 90° 和 32° ; 在 γ 型内旋转中, 此类夹角分别为 89° 和 58° . 有了 C-H 键矢量与旋转轴之间夹角的数据, 就可以利用(3)式计算乙烯基各碳的 nT_1 值。对 β 型内旋转计算的结果列于表5。由表看出, 计算值与实测值符合较好。因此, 当乙烯基进行 β 内旋转时, 叔碳的 nT_1 值就要大于端碳。对 γ 型内旋转进行计算, 也得到同样的结果。但 γ 型的旋转所引起的叔、端碳 nT_1 值的差别要小于 β 型内旋转。这表明乙烯基的内旋转以 β 型为主。 γ 型内旋转位垒很高, 发生这种内旋转的几率很小。

表5 乙烯基叔碳 ($-CH=$) 和端碳 ($=CH_2$) nT_1 的计算值与实测值 (s)

编 号		L-3	V-38	V-61	V-7	V-33	S-1
$-CH=$	20°C	T_{1cal} 1.58 T_{1ob} 1.92	1.85 1.55	1.02 1.01	0.884 0.826	0.306 0.542	— —
	30°C	T_{1cal} 2.33 T_{1ob} 2.84	2.13 2.39	0.808 1.18	0.925 1.04	— —	— —
	40°C	T_{1cal} 2.79 T_{1ob} 2.40	2.96 2.25	1.36 1.24	0.985 1.08	0.646 0.773	— —
	50°C	T_{1cal} 3.24 T_{1ob} 2.93	3.26 2.63	2.07 2.05	1.33 1.31	— —	— —
$=CH_2$	20°C	T_{1cal} 1.31 T_{1ob} 1.23	1.18 1.21	0.770 0.780	0.671 0.690	0.527 0.456	— —
	30°C	T_{1cal} 1.70 T_{1ob} 1.57	1.45 1.46	1.06 0.960	0.800 0.800	0.677 0.654	0.621 0.508
	40°C	T_{1cal} 1.81 T_{1ob} 1.94	1.57 1.87	1.04 1.09	0.934 0.914	0.679 0.646	— —
	50°C	T_{1cal} 2.00 T_{1ob} 2.24	1.63 2.18	1.35 1.36	1.18 1.19	— —	— —

* T_{1cal} 和 T_{1ob} 分别为计算值和实测值。

3. 相关时间

对于满足极端窄化条件的各向同性运动体系, 其相关时间可由(2)式计算; 乙烯基由

表 6 相关时间 (τ_c) 和表观活化能 (E_a)

编 号			L-3	V-38	V-61	V-7	V-33
-CH ₂ - * (CCC)	$\tau_c \cdot 10^{11}$ (s)	20°C	2.24	2.49	3.17	4.00	4.22
		30°C	1.84	2.08	2.31	2.58	3.06
		40°C	1.58	1.78	2.03	2.24	—
		50°C	1.32	1.48	1.80	2.08	2.72
	E_a (kcal/mol)		3.1	2.8	2.8	2.9	3.0
-CH ₂ - * (TTT)	$\tau_c \cdot 10^{11}$ (s)	20°C	2.97	3.26	4.13	4.52	5.16
		30°C	2.47	2.81	3.38	3.70	3.56
		40°C	2.12	2.31	3.13	3.13	3.13
		50°C	1.83	1.96	2.44	2.69	2.67
	E_a (kcal/mol)		3.2	3.4	3.5	3.5	—
1,2-链节主链	$\tau_c \cdot 10^{11}$ (s)	20°C	3.96	4.81	6.15	6.98	7.80
		30°C	3.37	3.82	4.70	5.83	7.15
		40°C	2.97	3.15	4.32	4.72	6.62
		50°C	2.90	2.74	3.60	4.00	4.90
	E_a (kcal/mol)		2.70	3.2	3.4	3.7	3.7
乙烯基	$\tau_{C\beta} \cdot 10^{11}$ (s)	20°C	3.60	2.41	6.21	12.25	—
		30°C	2.63	1.96	5.47	7.99	—
		40°C	1.74	1.19	4.60	—	—
		50°C	1.22	1.40	2.32	—	—
	E_a (kcal/cal)		2.8	3.0	3.3	—	—

于存内旋转运动,其相关时间需用(4)式计算。当 τ_c 小于 7×10^{-11} 秒时, $(\omega_c + \omega_H)\tau_c$ 小于 0.05, 因而用(2)式估算的 τ_c 值误差小于 5%。由表 6 看出, 各碳的 τ_c 基本都小于 7×10^{-11} 秒, 因而极端窄化条件是满足的。乙烯基 β 型内旋转运动的相关时间, 由于(4)式中 ρ 值误差太大(10—20%), 所以难以准确估算, 所列 $\tau_{C\beta}$ 值仅供参考。相关时间与温度的关系符合阿累尼乌斯公式

$$\tau_c = \tau_0 e^{E_a/RT} \quad (5)$$

τ_0 为温度无限高时的相关时间, E_a 为表观活化能。 E_a 可由 τ_c 对 $1/T$ 的半对数图求得。有关的 E_a 值列于表 6。

参 考 文 献

- [1] Heatley, F., *Prog. NMR Spectrosc.*, 1979, 13, 47.
- [2] McBrierty, v. J., *Polymer*, 1974, 15, 503.
- [3] McCall, G. W., *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, 223.
- [4] Suman, P. T., and Werstler, D. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13(8), 1963.
- [5] Mochel, V. D., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1972, 10(4), 1009.
- [6] 王金山, 核磁共振波谱仪与实验技术, 机械工业出版社, 1982, p 455.
- [7] Anderson, J. E. and Hailstone, R. K., *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 3718.
- [8] Schaefer, J. and Natusch, D. F. S., *Macromolecules*, 1972, 56, 3718.
- [9] Schaefer, J., *Macromolecules*, 1973, 6(6), 882.

[10] Allerhand, A., Doddrell, D. and Komoroski, R., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 189.

CARBON-13 NMR STUDY OF MOLECULAR MOTION OF 1,2-POLYBUTADIENE IN SOLUTION

I. Microstructure Dependence of Molecular Motion

NI Shaoru, SHEN Lianfang, YU Fusheng and QIAN Baogong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Proton-decoupled, partially relaxed, Fourier-transform NMR of ^{13}C (operating at 50.3 MHz) in natural abundance was used to determine spin-lattice relaxation times (T_1) and nuclear Overhauser effect (NOE) of individual carbon of a series of 1,2-polybutadienes with different 1,2-unit content in solution. The microstructure dependence of molecular motion and the internal motion of vinyl group in 1,2-polybutadienes have been studied by T_1 and NOE. The nT_1 values for carbons in cis-1,4-units were about twice as large as those for carbons in main chain of 1,2-units with the same sequence structure, the nT_1 values for carbons in the same unit become larger when the adjacent 1,2-units are replaced by 1,4-units and the nT_1 values decrease sharply with increase of 1,2-unit content in the polymer. From above it was seen that vinyl group has a intense steric hindrance for molecular motion of 1,2-polybutadiene.

The fact that nT_1 values for CH is larger than those for CH_2 in vinyl group implies that there are complex internal motion of vinyl group. It has been shown by calculation that the dominant factor causing the difference in nT_1 of CH and CH_2 in vinyl group is its swin in a plane perpendicular to the chain backbone.