

· 研究简报 ·

聚甲基丙烯酸正丁酯的核磁共振异核相关二维谱*

王 德 华

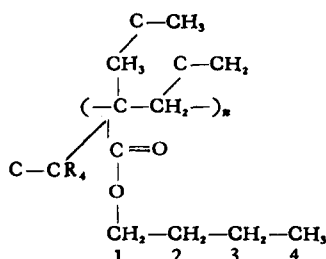
(中国科学院武汉物理所波谱与原子分子物理开放实验室, 武汉)

George C. Levy

(美国 Syracuse 大学化学系)

关键词 甲基丙烯酸正丁酯、核磁共振、异核相关二维谱

核磁共振二维谱是研究高聚物分子结构的有力工具。有时一张谱图, 就能得到高聚物序列结构或共聚物构型的直接证据。对高聚物结构分析有重要意义。自1983年 Brown^[1] 首次报道聚氯乙烯的二维 J 谱以来, 美国 Macromolecules 等杂志竞相报道各种聚合物的二维谱图。目前已经报道过的聚合物核磁共振二维谱有二维 J 谱^[1-4]、¹⁹F-¹H 异核相关谱^[5]、¹³C-¹H 异核相关谱^[6,7]、¹H COSY 谱^[7,8]、¹⁹F COSY 谱^[9-10]、NOESY 谱^[8,11,12]、¹H 同核相继相关谱^[13]、双量子谱^[13]、¹³C-¹H 异核相继相关谱^[14]。在此, 我们报道甲基丙烯酸正丁酯的 ¹³C-¹H 异核相关二维谱, 以解析甲基丙烯酸正丁酯的 ¹H 谱。并以 ¹³C-¹H 异核奥氏效应二维谱来支持上述解析结果。



¹³C-¹H 异核相关二维谱的脉冲序列如图1所示。¹H90° 脉冲42微秒。¹³C90° 脉冲13微秒。采样时间0.582秒。64个¹³C谱, 谱宽7042Hz。每个谱1K数据点, 脉冲320次。相应的氢谱谱宽1582Hz。处理数据时用高斯窗函数。甲基丙烯酸正丁酯配成50% (wt) 的氘代甲苯溶液。测试在 Bruker WM-360 超导核磁仪上进行。¹H 的磁场强度为360 MHz, ¹³C 磁场强度为90MHz。实验时间为9小时。

图2为甲基丙烯酸正丁酯的 ¹³C-¹H 异核相关二维谱。横坐标是 ¹³C 谱, 纵坐标是 ¹H 谱。聚甲基丙烯酸正丁酯 (见图2) 主链上有两个碳原子 C-CR₄ 和 C-CH₃。有一个与主链相连的甲基 C-CH₃。还有一个由4个碳原子组成的支链, 标成 C₁ 到 C₄。羰基的碳有很高的化学位移, 不在 ¹³C 的一维谱内。其余的碳原子在 ¹³C 一维谱内都有它们的

* 1987年6月7日收到。

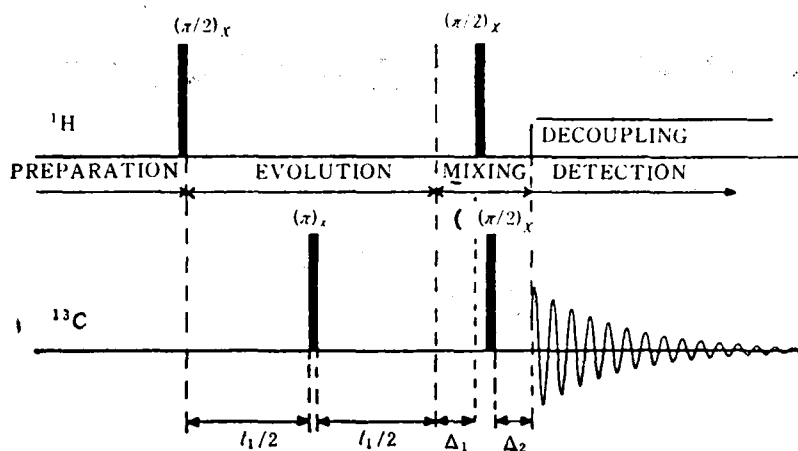


图1 ^{13}C - ^1H 异核相关二维谱的脉冲序列

t_1 为发展期,初值为 $5\mu\text{s}$; Δ_1 和 Δ_2 分别是 $1/2J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ 和 $1/4J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$; $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ 是 ^{13}C 和 ^1H 之间的偶合常数, 140Hz .

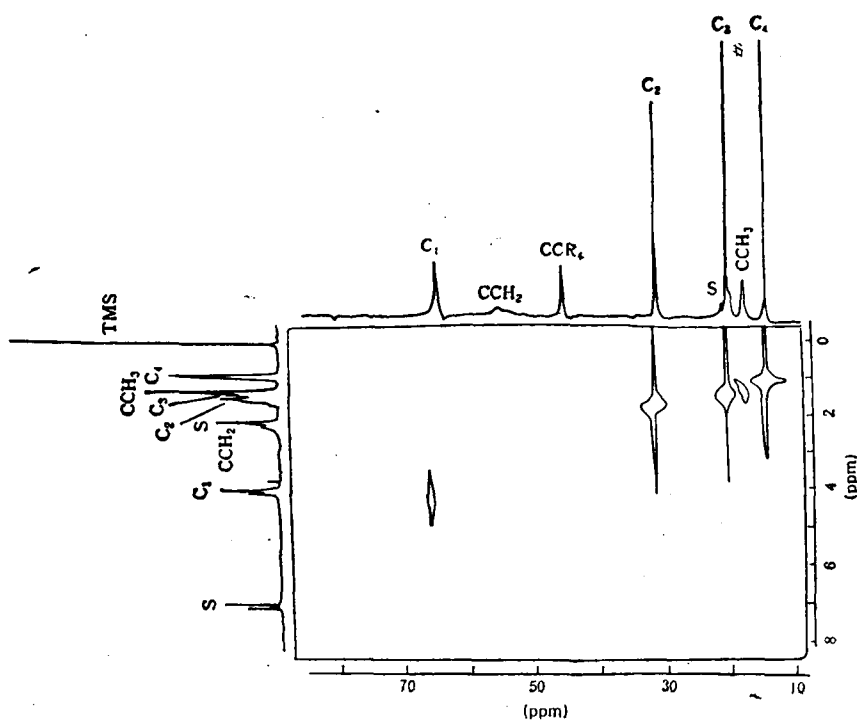


图2 甲基丙烯酸正丁酯的室温 ^{13}C - ^1H 异核相关二维谱

横坐标是 ^{13}C 一维谱;纵坐标是 ^1H 一维谱;碳原子与同它直接相连的氢原子之间在二维谱平面上有交叉峰。

对应峰。 ^{13}C 谱线归属的分析是容易的, 早已由 Levy 等^[15]发表。纵坐标所示的氢谱就比较复杂一些。有些峰重叠在一起。但是, 这张 ^{13}C - ^1H 异核相关二维谱可以用来直接分析 ^1H 谱的谱线归属。从二维谱右边往左看, 横坐标 ^{13}C 谱的 C_4 峰下面有一个交叉峰, 从这个交叉峰查纵坐标对应的 ^1H 峰, 这个峰就是与碳原子 C_4 相连的三个氢原子产生的 ^1H 峰。因此, 在 ^1H 一维谱上可标成 C_4 。这是因为侧链甲基碳原子 C_4 与它上面连着的三个氢原子有 J 耦合, 所以它们在二维谱平面上有交叉峰。与此类推, 其余各碳原子与连在它们上面的氢原子也产生交叉峰。这些交叉峰就直接给出了 ^1H 谱的谱线归属。图 2 的一维氢谱上标出的质子谱线归属就是这样得出的。

在 ^{13}C 和 ^1H 双共振条件下, 偶极弛豫改变了自旋分布, 因而使 ^{13}C 的谱峰增强。这叫核奥氏效应 (NOE)。若 ^{13}C 与 ^1H 之间的距离用 r_{AB} 表示, 则 NOE 正比于 $(r_{AB})^{-6}$ 。如果二维谱的两个坐标, 都是 ^1H 化学位移, 交叉峰来自 ^1H 之间的 NOE, 则这种谱叫同核奥氏效应二维谱 (NOESY)。如果一个坐标是 ^{13}C 化学位移, 另一个坐标是 ^1H 化学位移。交叉峰来自 ^{13}C 和 ^1H 称奥氏效应, 则这种谱的异核奥氏效应二维谱 (HOESY)。我们曾报道过甲基丙烯酸正丁酯的 HOESY 谱^[16]。该聚合物的结构单元除羰基外还有 7 个碳原子。在 HOESY 谱平面上, 应有 7 个主要交叉峰。但文献[16]的谱图灵敏度不

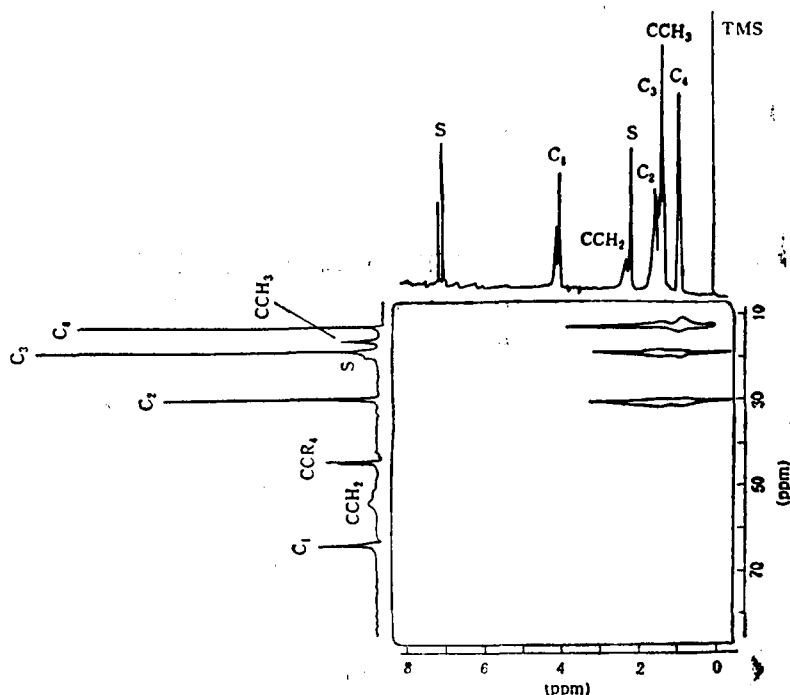


图 3 甲基丙烯酸正丁酯在氘代甲苯中的异核奥氏效应二维谱

^1H 观察频率为 360.1 MHz, TMS 作为内标; 准备时间 0.49s; 混合时间 0.39s; 64 个 ^{13}C 谱; 脉冲 256 次; 谱宽 1582Hz。

好, 只有 3 个主要交叉峰。HOESY 谱在文献上极少见到, 而方法很重要。图 3 是灵敏度较好的, 可以看出 5 个交叉峰。从图 3 表明, 侧链 4 个碳原子 C_1 — C_4 的 NOE 主要来自

与它直接成键的氢原子。季碳 CCR₄ 的 NOE 至少有一部分来自与它相连的甲基上的氢原子。另外有两个碳原子 CCH₃ 和 CCH₂ 因一维谱的峰强度不够而未显示出交叉峰。异核奥氏效应二维谱除探测 NOE 外,还可以用来解析氢谱。由于甲基丙烯酸正丁酯的 ¹³C 谱已经解析^[15], ¹³C 谱通过交叉峰就可以得出 ¹H 谱的谱线归属。图 3 结果支持 ¹³C—¹H 异核相关二维谱(图 2)对甲基丙烯酸正丁酯氢谱的解析。

参 考 文 献

- [1] Macura, S. and Brown, L. R., *J. Magn. Reson.*, 1983, 53, 529.
- [2] Gippert, G. P. and Brown, L. R., *Polym. Bull. (Berlin)* 1984, 11, 585.
- [3] Bruch, M. D.; Bovey, F. A.; Cais, R. E. and Noggle, J. H., *Macromolecules*, 1985, 18, 1253.
- [4] Chang, C.; Muccio, D. D. and St. Pierre, T., *Macromolecules*, 1985, 18, 2334.
- [5] Gerig, J. T., *Macromolecules*, 1983, 16, 1797.
- [6] Cheng, H. N. and Lee, G. H., *Polym. Bull. (Berlin)*, 1984, 12, 463.
- [7] Mirau, P. A. and Bovey, F. A., *Macromolecules*, 1986, 19, 210.
- [8] Schilling, F. C.; Bovey, F. A.; Bruch, M. D. and Kozlowski, S. A., *Macromolecules*, 1985, 18, 1418.
- [9] Bruch, M. D.; Bovey, F. A. and Cais, R. E., *Macromolecules*, 1984, 17, 2547.
- [10] Cais, R. E. and Kometani, J. M., *Macromolecules*, 1985, 18, 1354.
- [11] Bruch, M. D. and Bovey, F. A., *Macromolecules*, 1984, 17, 978.
- [12] Heffner, S. A.; Bovey, F. A.; Verge, L. A.; Mirau, P. A. and Tonelli, A. E., *Macromolecules*, 1986, 19, 1628.
- [13] Mirau, P. A. and Bovey, F. A., *Macromolecules*, 1986, 19, 210.
- [14] Crowther, M. W.; Szeverenyi, N. M. and Levy, G. C., *Macromolecules*, 1986, 19, 1333.
- [15] Levy, G. C.; Axelson, D. E.; Schwartz, R. and Hochmann, J., *Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 410.
- [16] Levy, G. C. and 王德华, *Macromolecules*, 1986, 19, 1013.

TWO-DIMENSIONAL HETERONUCLEAR SHIFT CORRELATED SPECTROSCOPY OF POLY(N-BUTYL METHACRYLATE)

WANG Dehua

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics, Wuhan)

George C. Levy

(Department of Chemistry, Syracuse University, USA)

ABSTRACT

A two-dimensional ¹³C—¹H heteronuclear shift correlated MNR spectroscopy of poly (n-butyl methacrylate) is reported. The ¹H spectrum of the polymer is assigned by this technique. The assignment was verified by a 2D heteronuclear NOE spectroscopy.

Key words Poly (n-butyl methacrylate), NMR, 2-Dimensional heteronuclear correlated NMR spectroscopy