

酞侧基聚芳醚砜的核磁共振研究 —— PES-C 的氢谱归属及碳谱峰的确认*

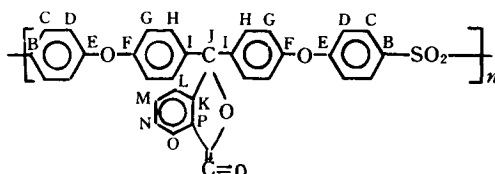
王建俐 张建国** 李滨耀 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 用 ^{13}C -NMR 谱和二维异核化学位移相关谱(HETCOR)归属了酞侧基聚芳醚砜(PES-C)的 ^1H -NMR 谱峰, 并经二维同核化学位移相关谱(COSY)验证. 对原 ^{13}C -NMR 谱峰归属作了部分修正. 二维同核及异核相关谱为 PES-C 的碳、氢核磁谱峰归属提供了重要信息. 由 PES-C 的核磁谱图可见其链结构的规整性.

关键词 酞侧基聚芳醚砜, 核磁共振, 化学位移相关谱

酞侧基聚芳醚砜(PES-C)是中国科学院长春应用化学研究所 1985 年的专利产品. 在其合成过程中, 以无水 K_2CO_3 代替强碱水溶液, 使酞酐与二氯二苯砜直接反应生成高分子量聚芳醚砜. 它作为一种工程塑料($T_g = 254^\circ\text{C}$), 由于具有优异的热稳定性、高温水解稳定性及优良的耐化学性等特性, 因而广泛地用于航空、航天、机械等各个领域. PES-C 的结构式如下所示:



对于 PES-C 的核磁共振研究, 80 年代初 Bulai 等人曾报道过 PES-C 齐聚物的 ^{13}C -NMR 谱峰归属^[1], 然而, 用核磁共振方法研究这类材料的分子运动时, 类似于聚碳酸酯, 需要用主链苯环上质子的弛豫参数来表征其链段运动^[2,3], 因此 PES-C 的 ^1H -NMR 谱峰归属成为必要且有意义的工作. 近年来二维相关谱广泛用于化合物的氢谱解析, 本文报道二维相关谱用于 PES-C 的氢谱解析过程.

1 实验部分

1.1 样品制备

将 PES-C 粉末样品 $\eta_{sp}/c = 0.47\text{dl/g}$ 置于 $\phi 5$ 核磁样品管中, 在真空和高纯氩气保护下加入溶剂氘代氯仿后封管, 溶液浓度为 10%(w/v).

1.2 NMR 实验

在 Unity 400 核磁共振谱仪上测定上述样品的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱, 探头温

* 1993-05-14 收稿; ** 联系人

度为室温, CDCl_3 内锁, ^1H 观察频率为 400.0MHz, ^{13}C 观察频率为 100.6MHz. 取数时间 0.48s, 重复时间 10s, 数据点 10240, 谱宽 10689.5Hz, 累加 256 次. NNE 方法用于 ^{13}C 定量谱, 累加次数 2048 次, 重复时间 10s.

采用同核 Relay-h 脉冲序列测定二维同核 ^1H - ^1H COSY 谱, 取数时间 0.56s, 谱宽 459.6Hz. 采用异核 hetcor 脉冲序列^[4] 测定 ^{13}C - ^1H 二维异核化学位移相关谱, 取数时间 0.19s, 谱宽 f_2 : 2733.0Hz; f_1 : 695.6Hz. 重复时间均大于 4 倍自旋晶格弛豫时间.

2 结果与讨论

2.1 PES-C 的 ^1H -NMR 谱

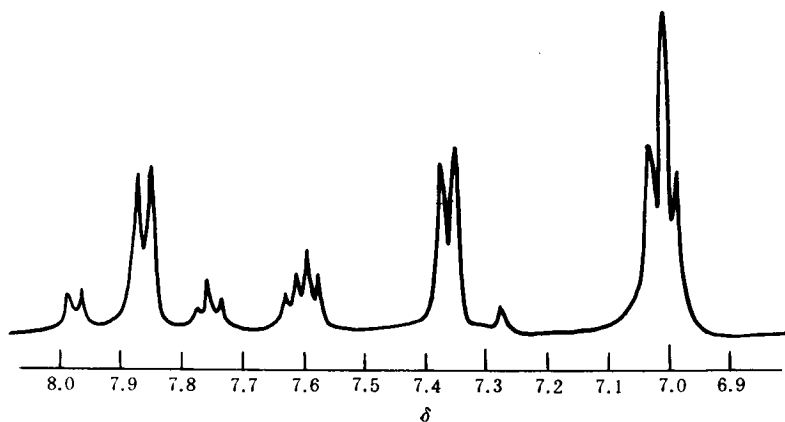


Fig.1 400MHz ^1H -NMR spectrum of PES-C in CDCl_3 [$<10\%(\text{w/v})$]

图 1 是 PES-C 的 ^1H -NMR 谱, 除 $\delta=7.28$ 处为 CDCl_3 峰外, 其余从低场到高场各峰的积分强度及可能的氢原子数目列于表 1.

Tab.1 The integral intensity and the number of proton possible (n_i) for lines in ^1H -NMR spectrum of PES-C

δ	integral intensity	number of proton possible (n_i)
7.98 7.96	20.9	1
7.87 7.85	77.2	4
7.75 7.74	18.1	1
7.60 7.59	37.3	2
7.37 7.35	79.4	4
7.03 7.01 6.99	178.1	8

在表 1 中, 氢原子数之和 $\sum n_i=20$, 与 PES-C 重复单元中氢原子总数是一致的. 积分强度较大的峰可能是主链上苯环的 CH, 强度较小的峰可能是酞酐侧基上的 CH. 另外, 从图 1 中可以看出谱峰劈裂, 劈裂值约 6 ~ 9Hz, 芳烃质子 $^3J_{\text{HH}}$ 为 5 ~ 9Hz^[5], 因此匹裂可能是质子偶合产生的. 进一步的确认需下面的实验.

2.2 PES-C 的 ^{13}C -NMR 谱

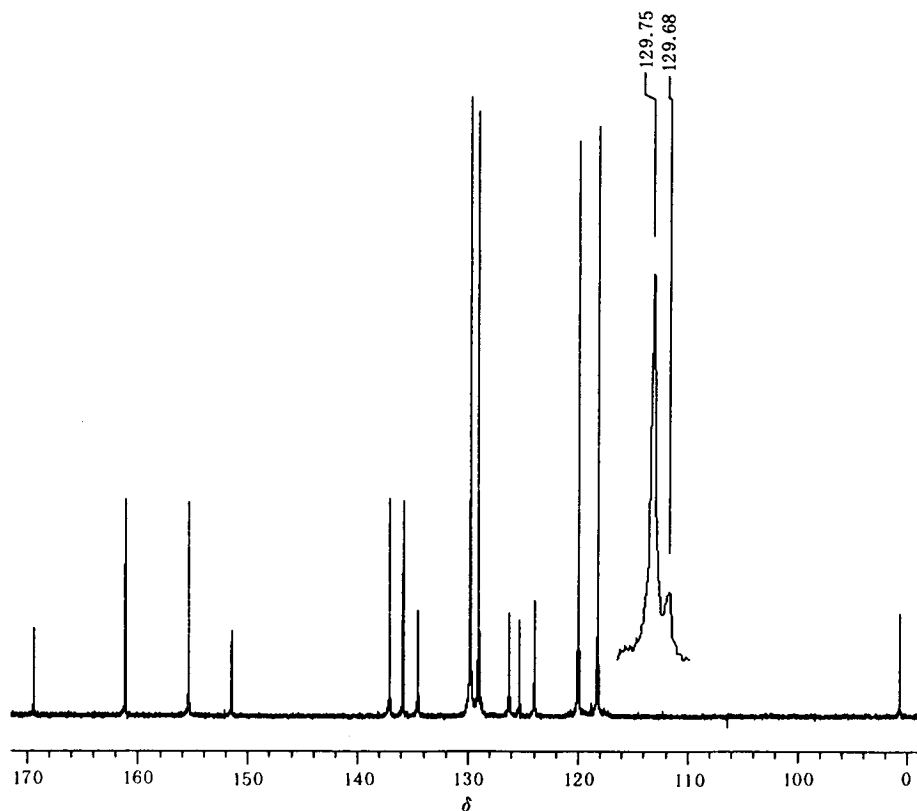
Fig.2 100MHz ^{13}C -NMR spectrum of PES-C

图 2 是 PES-C 的 ^{13}C -NMR 谱, 谱线分辨率较高, 高分子中常见的序列分布的影响很小, 偶合信息丰富. 这说明 PES-C 链结构的规整性. Bulai 等人曾对酞侧基芳醚砜齐聚物的 ^{13}C -NMR 谱峰作了归属, 金晓明等^[6]对 PES-C 的 ^{13}C 谱峰确认结果列于表 2. 另外我们做了 NNE 定量谱, 积分强度值以及相应可能的碳原子数 n_i 按峰号也列于表 2. 本工作归属与原归属略有差异, 一并列入表 2.

$\Sigma n_i = 32$ 与 PES-C 重复单元中碳原子总数一致. 8、10、14、15 号峰为主链苯环邻位碳峰, 2、3、5、6、16 号峰为主链碳峰, 其余为侧链碳峰.

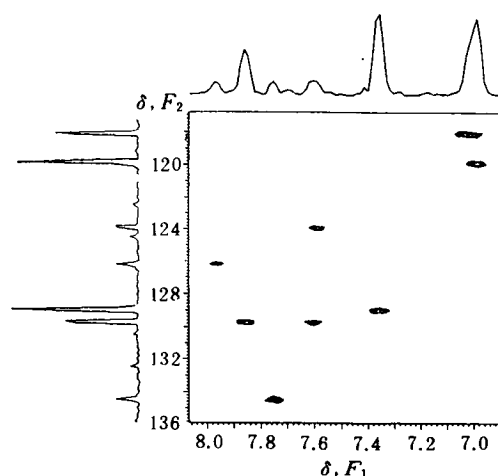
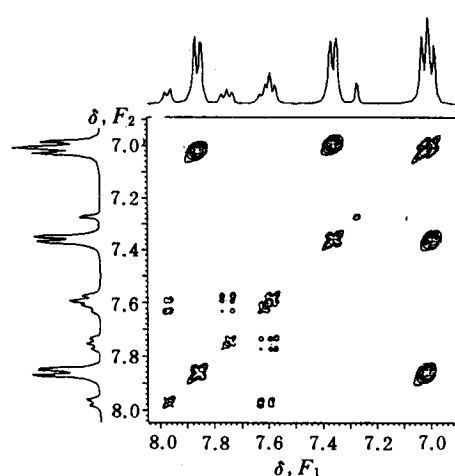
2.3 异核化学位移相关谱

两种不同核 ^{13}C 和 ^1H 的 Larmor 频率间通过标量偶合建立起的化学位移相关谱, 将为 ^1H 谱峰归属提供重要信息.

图 3 是 PES-C 的 HETCOR 谱, 其中 F_1 属于 ^1H 谱, F_2 属于 ^{13}C 谱. PES-C 重复单元中 8 个 CH 在 F_2 中均有体现. 由于 F_2 累加次数较小, 因此噪音较大, 但不影响偶合信息的反映. 15 号碳峰与 $\delta = 7.01$ 、7.03 处质子峰相关, 此质子与 15 号碳相连, 在 D 位; 相应的 14 号碳峰与 $\delta = 6.99$ 、7.01 处质子峰相关, 此质子在 G 位. 这两处相关峰较强. 10 号碳与 $\delta = 7.37$ 、7.35 处质子相关, 此质子在 H 位; 8 号碳与 $\delta = 7.87$ 、7.85 处质子相关, 此质子在 C 位; 侧链上 $\delta = 7.60$ 处质子在 9 号碳的 N 位, $\delta = 7.75$ 、7.74 处的质

Tab.2 Information of the ^{13}C -NMR data and complete peak assignment for PES-C (10% w/v in CDCl_3)

Peak No	δ	intensity	C number (n_i)	assignments	
				Ref. [1, 6]	This paper
1	169.33	8.4	1	Q	Q
2	161.09	20.8	2	E	E
3	155.32	21.1	2	F	F
4	151.42	10.0	1	K	K
5	137.02	20.4	2	I	I
6	135.79	20.5	2	B	B
7	134.47	9.5	1	M	M
8	129.75	40.3	4	C	C
9	129.69	10.1	1	L	N
10	128.98	38.3	4	H	H
11	126.20	9.8	1	N	O
12	125.25	10.2	1	P	P
13	123.89	9.7	1	O	L
14	119.91	40.0	4	D	G
15	118.16	40.2	4	G	D
16	90.67	8.4	1	J	J

Fig.3 2D ^{13}C - ^1H correlated spectroscopy (HETCOR) of PES-CFig.4 2D ^1H - ^1H correlated spectroscopy (COSY) of PES-C

子在 7 号碳的 M 位, $\delta=7.98$ 、 7.96 处质子在 11 号碳的 O 位, $\delta=7.59$ 处质子在 13 号碳的 L 位. 侧链碳与质子的相关峰较弱是合乎道理的. 从积分强度值来看氢原子数:

$$n_L + n_M + n_N + n_O = 4, \quad n_C + n_G + n_H + n_D = 16$$

与 PES-C 结构是一致的, 为验证以上归属, 进行了下面的实验.

2.4 同核化学位移相关谱

做 PES-C 的同核 COSY 谱, 它是通过同核偶合, 建立同种核共振频率间的连接图, 主要研究 ^1H - ^1H 体系. COSY 谱图中交叉峰的出现, 表示两个核间存在偶合作用, 它包含相关谱的主要信息. 图 4 是 PES-C 的同核 COSY 谱, 对角线上的等位线图与一维谱(见图 1)相一致.

由于质子与其相邻质子的偶合, 在氢谱中谱峰分裂, 遵守 $N+1$ 规则. 由图 1 的精细结构可见偶合常数在 7.5 Hz 左右, 认为 $\delta=8.0$ 处质子处于 L 或 O 位, $\delta=7.75$ 附近质子处于 M 或 N 位, $\delta=7.6$ 处质子处于剩下的两个位置. 在同核 COSY 谱中, 质子间偶合信息出现在图 4 的左下角, $\delta=7.98$ 、7.96 处质子与 $\delta=7.75$ 、7.74 处质子不存在 $^3J_{\text{HH}}$ 偶合, 即这两处质子分别为 L 与 N 或 O 与 M(不相邻), $\delta=7.59$ 处质子与 $\delta=7.75$ 、7.74 处质子相邻有偶合, $\delta=7.60$ 处质子与 $\delta=7.75$ 、7.74 及 $\delta=7.98$ 、7.96 处质子均存在偶合, 说明 $\delta=7.60$ 处质子为 M 或 N, $\delta=7.59$ 处质子为 L 或 O. 比较 Q 位的羰基对 O 位质子(正效应)和 J 位碳对 L 位质子的影响(负效应)认为 O 位质子出现在化学位移较大处. 因此 $\delta=7.98$ 、7.96 处质子为 O 位质子, $\delta=7.75$ 、7.74 处质子为 M 位质子, $\delta=7.60$ 处质子为 N 位, $\delta=7.59$ 处质子为 L 位质子. 结合 HETCOR 谱, 相应的 ^{13}C 峰归属列于表 2. 它与原 Bulai 等人归属的差别是由于理论计算与实验结果的微小偏差产生的.

从图 4 左上角较强的交叉峰可见, $\delta=6.99$ 、7.01 处质子与 $\delta=7.36$ 、7.38 处质子存在 $^3J_{\text{HH}}$ 偶合, $\delta=7.01$ 、7.03 处质子与 $\delta=7.88$ 、7.86 处质子存在 $^3J_{\text{HH}}$ 偶合. 假设原碳谱归属中 C 位碳($\delta=129.75$)是正确的, 结合 HETCOR 谱, $\delta=7.88$ 、7.86 处质子在 C 位, $\delta=7.01$ 、7.03 处质子与 C 位质子存在 $^3J_{\text{HH}}$ 偶合, 且连接在 $\delta=118.16$ 的 15 号碳上, 即 D 位碳贡献于 15 号峰, 而 $\delta=7.00$ 处质子相连 C_G , 且与 $\delta=7.37$ 存在邻位氢偶合, 即 $\delta=7.00$ 峰为 G 位氢的贡献, 而 $\delta=7.37$ 质子则连接于 C_H 位上. 另外, 结合 PES 的 ^{13}C -NMR 谱峰归属^[7], 可确认 $\delta_\text{C} > \delta_\text{H}$, 且有 $\delta_\text{G} > \delta_\text{D}$, 碳谱峰归属如表 2 所示.

综上所述, PES-C 的氢谱峰归属列于表 3.

Tab.3 Line assignments of the ^1H -NMR spectrum of PES-C

δ	Peak No	$^3J_{\text{HH}}$ (Hz)	Assign.
7.97	2	6.6	O
7.86	2	8.0	C
7.75	3	6.6	M
7.60	3	6.8	N
7.58	2	8.4	L
7.37	2	8.0	H
7.02	2	8.4	D
7.00	2	8.0	G

以上 PES-C 氢及碳的谱峰正确归属对于这类材料分子运动的研究是必要的, 原因在于这类材料的主链碳均为季碳, 研究链段运动时关于弛豫时间的理论处理很复杂,

而苯环邻位的两个质子的弛豫是链段运动的指针^[2,3], 质子间的偶极相互作用方向平行于苯环的旋转轴, 其弛豫是通过链段运动实现的, 因此可利用质子的弛豫结合分子相关理论模型^[8,9]研究分子运动. 在这方面我们也得到了有趣的结果^[10], 即 PES-C 单链分子链段运动速率及相关长度与橡胶分子相当, 但聚集态二者存在着很大的差别, 这说明这类材料分子间的强相互作用. 可以肯定, 利用核磁共振对于这类材料分子运动的深入研究将具有重要意义.

参 考 文 献

- [1] Bulai A K, Urman Y G, Slonim I Y. *Vysokomol Soedin Ser, A*, 1982, **24** (5): 1078
- [2] Jones A A, Bisceglia M. *Macromolecules*, 1979, **12**: 1136
- [3] O'Gara J F, Desjardins S G, Jones A A. *Macromolecules*, 1981, **14**: 64
- [4] 裘祖文, 裴奉奎. 核磁共振波谱. 北京: 科学出版社, 1989, 397
- [5] *ibid*, 94
- [6] 金晓明, 王佛松, 刘克静. 分析化学, 1989, **17** (5): 409
- [7] Ueda M, Ito T. *Polym J*, 1991, **23**: 302
- [8] Skolnick J, Yaris R. *Macromolecules*, 1982, **15**: 1041
- [9] Valeur B, Jarry J P, Geny F, *et al.*, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1975, **13**: 667, 675, 2251
- [10] WANG J L, ZHANG J G, LI B Y, *et al. Macromolecular chem phys*, 1996, **197**: 651

NMR INVESTIGATION OF PHENOLPHTHALEIN POLYETHERSULFONE —— ASSIGNMENTS OF THE ¹H-NMR AND ¹³C-NMR LINES OF PES-C

WANG Jianli, ZHANG Jianguo, LI Binyao, FENG Zhiliu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun 130022)

Abstract Two dimensional heteronuclear correlated spectroscopy (HETCOR) together with the ¹³C-NMR spectrum are used to make line assignments of phenolphthalein polyethersulfone (PES-C). These assignments are confirmed by two dimensional homonuclear correlated spectroscopy (COSY). A little modification is made on the original ¹³C line assignments. Homonuclear and heteronuclear correlated spectroscopy present important information on assigning the spectra lines of PES-C. From the NMR spectra of PES-C the isotacticity of its chain structure is obvious.

Key words PES-C, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Chemical shift correlated spectroscopy