

^{13}C -NMR 研究聚乙烯醇微观立构规整性与 丙酮缩酮化反应的关系*

朱清仁 王守臣

(中国科技大学结构中心, 合肥, 邮政编码: 230026)

徐 广 智

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

本文利用丙酮与聚乙烯醇 (PVA) 链 OH 侧基之间的反应, 制备出缩酮环含量不同 ($<70\text{mol}\%$) 的缩酮化产物 (PVKT)。通过 $22.5\text{ MHz }^{13}\text{C}$ -NMR 谱对其微观链结构进行表征。研究了反应与 PVA 空间立构性间的关系。将缩酮环划分为 MM-cis、MR-cis 及 RR-trans 三种主要构型, 得到相应反应平衡常数 K 和初始反应速率 R , 并探讨了它们之间的关系:

$$K_{mm} \gg K_{mr} > K_{rr}, R_{mm} > R_{mr} > R_{rr}$$

关键词 ^{13}C -核磁共振、高聚物立构规整性、高分子反应、聚乙烯醇缩酮化

PVA 由于易溶于水, 并含有大量的羟基, 利用 PVA 的各种高分子反应可以制备出不同性能的高分子材料, 在工业上得以广泛应用。因此, 对 PVA 及其衍生物的研究一直在持续进行。

PVA 与小分子酮类的反应形成的部分缩酮化物 (PVK), 因引入部分疏水性缩酮环, 与水的作用表现出独特的性能^[1], 在水中的解缩酮化随缩酮化度、溶液的 pH 值, 温度及时间等呈规律性改变, 这为 PVA 作为水溶性功能高分子材料展开了一新的应用途径。我们基于中村^[2]的方法, 用不同分子量的 PVA 及不同烷基取代的酮类反应, 获得了不同缩酮化度的 PVK。可以预料, PVA 中侧基 OH 官能团的反应性还主要受同一分子中邻接基团的影响, 将因侧基的空间排列和相隔距离不同而具选择性, 所形成的缩酮化物的性能也将随之而异。

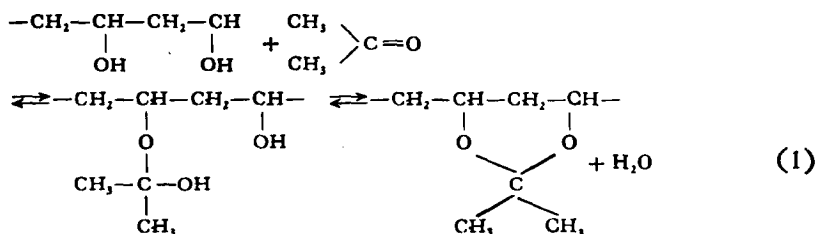
本文通过 ^{13}C -NMR 谱定量观测并表征了 PVA 与丙酮的缩酮化物 (PVKT) 的微观链结构, 探讨了部分缩酮化产物中, PVA 空间立构性与缩酮反应的关系, 为控制 PVKT 产物链结构和性能提供出新的实验和理论依据。

实 验 部 分

1. 不同缩酮化度的 PVKT 制备

* 1990 年 2 月 8 日收到: 中国科学院结构成分分析开放实验室基金资助项目。

出发原料 PVA 由北京红星化工厂生产 ($\overline{DP} = 1750$, 皂化度 $\sim 99.5\%$), 103°C 下真空干燥 2h, 溶剂为二甲基亚砜 (DMSO), 丙酮经蒸馏除水。配料: PVA 0.694mol/l ; 丙酮 4.167mol/l ; 催化剂对甲苯磺酸 (PTS) 6.49g/l 。反应温度 30°C , 改变反应时间 (15—360min) 控制反应产物的缩酮化度。反应平衡式如下^[2]:



2. ^{13}C -NMR 测定

使用 JEOL 公司生产的 FX-90Q 核磁共振仪测定, 溶剂 $\text{DMSO}-d_6$, $\phi 10\text{mm}$ 核磁管, 浓度 $\sim 15\%$ (W/V), 温度 80°C 。化学位移以 $\text{DMSO}-d_6$ 甲基多重峰的中心线 (39.50ppm) 为内标。谱宽 4500Hz , 为定量准确, 用 SR 法测定了各峰的弛豫时间 $T_{1\rho}$, T_{1c} 均小于 5s , 设定单脉冲宽度为 $7\mu\text{s}$ (33°), 重复时间 5s , 可满足磁化矢量恢复至平衡态。用全去耦 (COM) 谱与门控去耦 (NNE) 谱之比观测了 NOE, 定量时以 NOE 因子差对各定量讨论的相应特征峰强度作了修正, 倍精度累加, 次数 10^4 , 质子噪声去耦。

结果与讨论

1. PVKT 链结构的 ^{13}C -NMR 谱

图 1(a), (b) 为 PVA 与丙酮缩酮化反应前后 PVA 及 PVKT 的 ^{13}C -NMR 谱。

(a) 谱为一典型无规空间立构的 PVA 谱, 重复单元主链的 CH 和 CH_2 各分裂成三个峰和四个峰。前者从低场到高场, 对应于 PVA 空间立构的三单元组序列: mm, mr, rr, 而后者从低场到高场对应于四单元组序列: mmm, mmr + rmr, mrm + rrm 和 rrr 6 种排列^[3,4]。因这种无规 PVA OH 基空间立构的形成符合伯努利 (Bernoulliar) 统计^[4], 因此, 长度不同单元组各序列浓度的相对含量分布可由伯努利关系求出, 例如 $(\text{mm}) = (\text{mmm}) + \frac{1}{2}(\text{mmr})$,

$$(\text{mr}) = (\text{mmr}) + \frac{1}{2}(\text{rmr}), (\text{rr}) = (\text{rrr})$$

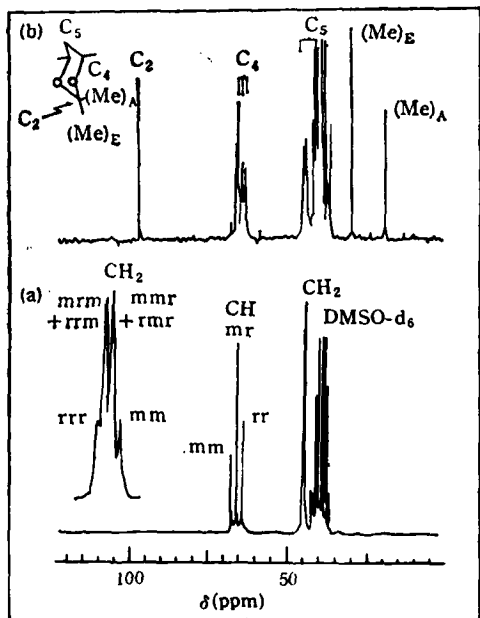


图 1 缩酮化前后的 ^{13}C COM 谱 (80°C)。

(a) PVA: $\text{---CH}_2\text{---CH---}$
|
OH

$+\frac{1}{2}(\text{mrr})$, 以及 $(\text{mmm})=p_m^3$, $(\text{mmr})=2p_m^2(1-p_m)$, $(\text{rmr})=p_m(1-p_m)^2$, $(\text{rrm})=p_m^2(1-p_m)$, $(\text{rrr})=(1-p_m)^3$ 等。其中 p_m 为单体遵从伯努利统计向生长链末端加成过程中所生成二单元组 meso 的几率。本文由实测出的三组单元组的比值得到 Bernoulliar 参数 $p_m=0.475$, 计算了四单元组各序列组成分布(表 1)。

表 1 PVA 三单元组和四单元组序列组成分布

化学位移 (ppm)	三单元组	组成比 (mol%)	化学位移 (ppm)	四单元组	组成比 (mol%)
67.83	mm	22.6	45.45	rrr	14.5
66.12	mr	49.9	45.20	$\begin{cases} \text{rrm} \\ \text{mrm} \end{cases}$	$\begin{matrix} 26.0 \\ 11.8 \end{matrix}$
64.32	rr	27.5	44.90	$\begin{cases} \text{mmr} \\ \text{rmr} \end{cases}$	$\begin{matrix} 23.7 \\ 13.0 \end{matrix}$
			44.52	mmm	10.7

图 1(b) 为缩酮化产物 PVKT 的 ^{13}C -NMR 谱。为归属各组峰, 利用自旋回波 J-调制脉冲方法 (APT)^[9] 对同一试样作了测定 (图 2), $\tau_2=1/J(^{13}\text{C}-\text{H})$, 取 $J(125-160\text{ Hz})$ 的平均值, 设 $\tau_2=7.1\text{ ms}$ 。由于不同数目的 H 与 C 结合的不对称性, 使在 C-H 耦合切断时间内各自旋成分的进动将导致 CH, CH_3 为负; 而 CH_2, C 峰为正向。结果如图 2 所示, 上述各组峰被区分, 同时, 进一步对照下列与产物缩酮环相近的模型化合物^[10] (其中各数字表示以 TMS 为参考的化学位移)

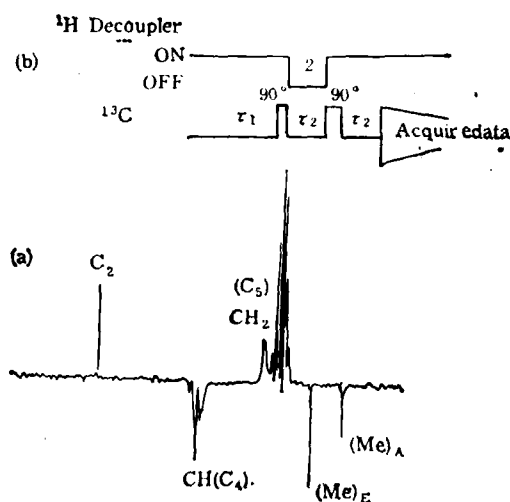
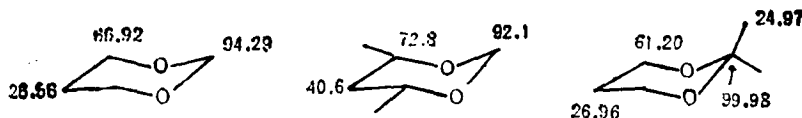


图 2 (a) 图 1(b) 的 APT 谱(80°C); (b) 使用的脉冲序列。



(1) 1,3-二氧六环, (2) 4,4-二甲基1,3-二氧六环, (3) 2,2-二甲基1,3-二氧六环。可帮助我们更明确各组峰的归属[图 1(b) 和图 2]。同时说明由(1)式反应所形成的缩酮化物结构, 无中产物出现。

再进一步讨论缩酮环沿主链的排列情况, 从图 1(a) 看出, CH 三重峰较 CH₂ 的四重峰的分辩率高, CH₂ 一组峰同时还受到邻近强大 DMSO-d₆ 溶剂峰的影响, 给谱图分析及定量带来困难。因此, 定量测定和讨论, 本文主要利用 CH 一组谱峰。

在图 1(b) 中, 由于引入六元环于主链, CH 共振范围新出现了反映环的不同空间构型的三个峰, 对于 1,3-二氧六环衍生物, 2,4,6 位烷基取代的 ¹³C 化学位移一般根据空间体积效应 (γ 效应) 来解释是有效的^[7,8]。六元环上所接两个甲基相对于环平面取向不同而使相应 ¹³C 共振峰出现在 29.99 和 19.60ppm 处, 化学位移差约为 10ppm, 这与 Randall^[9] 所测定的二甲基亚硝基己烷, 以及文献 [6] (a) 中 2,2,4,4,6-五甲基 1,3-二氧六环的两个甲基不同立构所引起的化学位移差 (6—10ppm) 可相比较。前述模型化合物 (3) 2,2-二甲基 1,3-二氧六环中两个甲基碳表现出同一化学位移值 24.97ppm, 是由于小分子中, 这两个偕位甲基快速交换或环翻转的结果, 而这一化学位移值可视为一动态平均值。在本文的缩酮化产物环中, 其二者位置是可观测的, 说明了 PVKT 中这两个甲基及环的运动受阻。根据 γ 效应, 共振位置出现在低场 (29.99ppm) 的甲基相对于环平面为平伏状 (Me)_E, 而出现在高场 (19.60ppm) 的甲基为轴立式取向的甲基 (Me)_A。同时注意到, 在反应初始阶段, (Me)_E 与 (Me)_A 峰强度几近相等, 随反应进行, (Me)_E 峰强度逐渐大于 (Me)_A。反应接近平衡时, (Me)_E 对 (Me)_A 峰强的增量为

$$[I(\text{Me})_E - I(\text{Me})_A] / [I(\text{Me})_E + I(\text{Me})_A] = 14\text{mol}\%$$

下面将进一步看到, 表明平衡产物中还存在无 γ 效应的二甲基缩酮环结构。

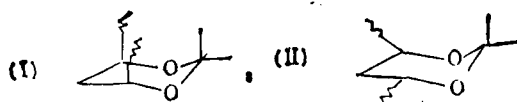
图 3 为随反应时间的延长, 缩酮环数增加的主链 CH 组峰的扩大图。原 PVA 中三单元 mm、mr、rr 各序列的峰强度降低趋向对应于峰 3, 1, 2 的增强, 这在 (c) 30min 前的谱更明显。从谱图及表 3 的定量结果发现, 反应首先在全同立构的 OH 间而形成双椅式六元环 MM-cis 及 MR-cis。表示 PVKT 的峰 3 和峰 1 分别对 mm, mr 峰位移 -4.24 和 -0.49ppm, 而峰 2 对于 rr 位移 +0.34ppm。从 γ 效应考虑, 主要是处于 γ 位的甲基 (Me)_A 以及主链 γ 位形成的椅式六元环的立体效应, 使 CH 的峰 3 及 1 移向高场, 而 rr 序列中所形成的扭曲环 RR-trans 因产生形变, 降低了 ¹³C 核的磁屏蔽, 且这种情况不存在上述立体效应。结果使 CH 峰向低场位移。此外, 还能进一步说明这一点的事实是: 在反应初期, 当 RR-trans 尚未形成时, (Me)_E 和 (Me)_A 的强度几乎相等; 在 RR-trans 环开始形成后, (Me)_E 强度大于 (Me)_A 峰强, 达平衡时, 由 CH 峰 2 测出它的生成量恰与前述所得 (Me)_E 的增量 14mol% 相一致。

关于峰 3 和 1 对应于 MM-cis 及 MR-cis 环构型可利用理想的椅式 1,3-二氧六环

及其环上的氢原子被取代的衍生物来说明。目前虽仅见到多甲基取代效应对 1,3-二氧六环的 ^{13}C 核化学位移的影响的报道^[6], 但对说明本文中的问题是可以利用的。许多工作^[10]已经证明对某系列衍生物中第 X 位碳原子的 ^{13}C 化学位移

$$\delta C(X) = \delta_p C(X) + \sum SE(X) \quad (2)$$

其中 $\delta_p C(X)$ 为原母体化合物中同一碳原子的原始化学位移值, 而 $\sum SE(X)$ 为不同取代基效果对该碳原子影响的综合效应。将 PVKT 的 MM-cis 及 MR-cis 两种环视为 2,2,4,6-四甲基 1,3-二氧六环衍生物所对应的两种构型:



我们利用文献[6]中椅式 1,3-二氧六环衍生物 2,2,4,6 位甲基取代效应的数据, 根据 (I) 式估算 4,6 位 ^{13}C 核在上述两种构型中的化学位移值为

$$\begin{aligned} \delta C^{4,6}(I) &= 66.92 + r_c^2(-0.15) + r_a^2(-7.79) \\ &\quad + G_r^2(1.08) + \alpha_c(0.95) + r_a^4(-4.74) \\ &\quad + \alpha_a r_a^4(3.44) + \alpha_a r_a^2(0.38) \\ &= 60.09 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta C^{4,6}(II) &= 66.92 + r_c^2(-0.15) + r_c^2(-7.79) \\ &\quad + G_r^2(1.08) + \alpha_c(5.76) + r_c^4(-0.38) \\ &\quad + \alpha_a r_c^2(0.32) + \alpha_a(-0.87) \\ &\quad + r_a^2 r_c^2(0.24) \\ &= 65.13 \end{aligned}$$

实测值: $\delta C(I) = 63.59$, $\delta C(II) = 65.63$ (表 2)。实测值与计算值之差归因于计算时采用的模型化合物虽然 2,2 偕位甲基相同, 但不等同于本文的 PVKT 链, 同时, $C(I)$ 的差值较大, 实测值向低场偏离, 也可以说明 (I) 构型中 4,6 位所接大分子链并不呈完全的轴立式。

若从原 PVA 四单元组出发来考虑所形成的缩酮环似乎更直接, 这时, 如表 1 所列, 仅 mmm, mrm, rrr 分别直接形成 MM-cis, MR-cis 和 RR-trans 环, 但从实验结果看并不是简单地按原 OH 空间排列形成缩酮环。如前述反应最初阶段是沿链的全同 m 构型形成顺式环, 这一详细讨论将在另文报告。因此, 本文从 CH 三单元组出发, 认为优先形成的顺式缩酮环 M 使相邻未反应的 OH 成为孤立的 r 或 m 型侧基, 随着反应进行, 链的扭转力, 特别是这种取反式 r 构型的 OH 间的氢键作用力这时起主导作用, 使链旋转, 从而反应继续沿链形成 MM-cis 或 MR-cis。从四单元组看, 这一过程可能主要生产于

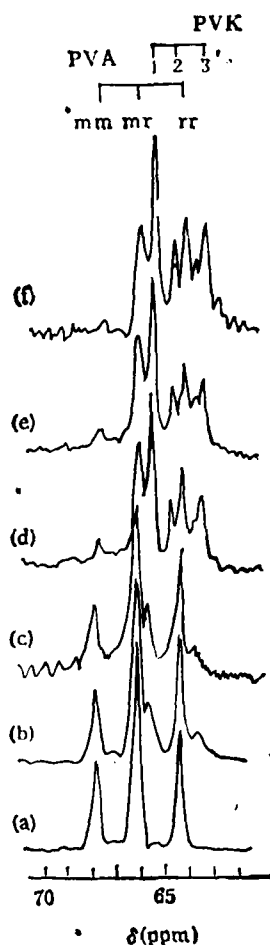


图 3 主链 CH^{13}C 峰扩大图
(a) 0; (b) 15; (c) 30; (d) 60;
(e) 120; (f) 180min

rmr,mmr,rrm 序列中。至于最后是形成 MM-cis 或 MR-cis, 还应由已形成的邻近缩酮环所产生的立体张力,与氢键力的平衡来决定。直到反应后期,才开始沿具有连续 r 序列链形成 RR-trans 环。

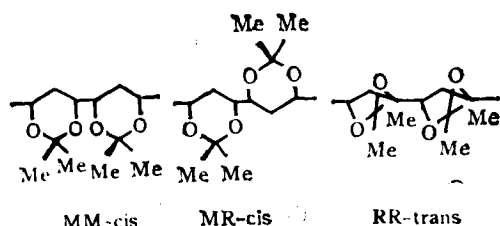


图 4 PVKT 缩酮环三种平面构型图
(图中略去环外主链中的 CH_2)

出更细致的环空间立构图式。上述这三种立构环和 PVA 三单元组的特征 ^{13}C 化学位移以及由 ^{13}C 谱决定的相应摩尔比列于表 2, 3。

表 2 PVA 和 PVKT 各 ^{13}C 峰的化学位移和归属 (ppm)

碳原子类型	CH(PVA)			CH(PVKT)*				(Me) _E	(Me) _A
	mm	mr	rr	1	2	3			
PVA	67.83	66.12	64.32	—	—	—	—	—	—
PVKT	67.83	66.12	64.32	65.63	64.66	63.59	97.42	29.99	19.60

* 1: MR-cis; 2: RR-trans; 3: MM-cis

表 3 PVA 三单元组序列及不同反应时间 t 形成的三种缩酮环 (mol%)

t (min)	PVA (triad)			PVKT		
	mm	mr	rr	MM-cis	MR-cis	RR-trans
0	22.6	49.9	27.5	0	0	0
15	16.2	39.8	27.1	6.4	10.1	0.0
30	12.6	35.2	26.1	10.2	15.1	1.0
60	5.3	24.1	18.3	17.7	25.6	9.2
120	3.1	21.2	15.3	21.0	28.6	11.0
180	1.3	20.1	14.4	23.1	29.0	12.0
360	1.5	21.3	14.0	22.8	28.5	11.6

2. 由 ^{13}C 谱计算缩酮化度 D 及反应平衡常数 K

通过表 3 的数据看出,反应 3h 后即达平衡,根据平衡反应式(1),可按下式计算出反应平衡常数 K ,

$$K = \frac{C^2}{(A-C)(B-C)} \quad (3)$$

A , B 分别为 PVA 中 OH 基团和丙酮的初始浓度 (mol/l), C 为缩酮化环的生成浓

度, 定义 $D = C/A$, 若从图 1(b) 谱强度计算, 则

$$D = C/A = 1.39I_r/\sum I(\text{CH})_i \quad (4)$$

I_r 为环内季碳 (97.42ppm) 峰强度的 2 倍, 1.39 是由 NOE 之差决定的修正因子, 而

$$\sum I(\text{CH})_i = I(\text{CH})_{\text{mm}} + I(\text{CH})_{\text{mr}} + I(\text{CH})_{\text{rr}} + I(\text{CH})_1 + I(\text{CH})_2 + I(\text{CH})_3 \quad (5)$$

则(3)式可写成

$$K = D^2/(1-D)(B/A-D) = D^2/(1-D)(12-D) \quad (6)$$

此外, 从 MM-cis, MR-cis 及 RR-trans 三种构型的缩酮环的生成浓度, 根据式(3)或(6)还可以求出相对应的平衡常数 $K_{\text{mm}}, K_{\text{mr}}, K_{\text{rr}}$. 但 A 是以原 PVA 中相应立构序列的摩尔浓度代替, 计算结果为

$$\begin{aligned} D &= 60.1\text{mol}\% & K_{\text{mm}} &\rightarrow \infty \\ K_{\text{m}} &= 7.3 \times 10^{-2} & K_{\text{mr}} &= 3.2 \times 10^{-2} \\ & & K_{\text{rr}} &= 1.6 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$K_{\text{m}} = 7.3 \times 10^{-2}$ 与 PVA 的缩醛反应的 $K = 1400-3000^{[11]}$ 相比较极低, 表明 PVKT 在形成过程中极不稳定, 缩醛化物的稳定性是它的 10^6 倍. 比较 $K_{\text{mm}} \gg K_{\text{mr}} > K_{\text{rr}}$, $K_{\text{mr}}/K_{\text{rr}} = 2$, mm 单元中反应比较完全, 不存在逆反应, 而 RR-trans 缩酮环相对容易水解(即解缩酮化).

3. 空间立构与动力学曲线

根据 ^{13}C 测试结果(表 3), 绘出不同立构的缩酮环形成的反应动力学曲线(图 5). 初期主要形成 MM-cis 和 MR-cis 环, 而 30—40 分钟后, 即在总缩酮化度 D 约为 35mol% 时, RR-trans 开始急剧增加, 然后趋向平衡, 似乎存在一诱导期, 曲线接近 S 型. 还有一个自加速阶段, 这可解释为随着 MM-cis 和 MR-cis 形成, 改变了 PVA 链中 rr 段的分子场和链在溶液中的形态. PVA 在溶液中所取构象依赖于它的空间立构性^[12], m 呈锯齿形而 r 呈 2_1 螺旋构象, 显然前者对初期环化有利. 初始反应速率常数 R_i 可由下式算出:

$$R_i = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)} \quad (\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1})$$

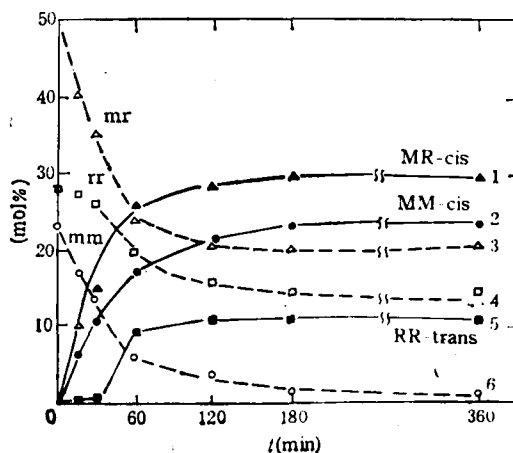


图 5 PVA 三元组组和 PVKT 中三种缩酮环随反应时间的变化。——PVKT; ---PVA.

$$i = \text{MM-cis, MR-cis, RR-trans} \quad (7)$$

a, b 分别为丙酮和 PVA 中相应立构体的初始浓度, x 为经 t 小时反应后所生成的缩酮环浓度。计算结果: $R_{mm} = 19.8 \times 10^{-2}$; $R_{mr} = 12.7 \times 10^{-2}$; $R_{rr} = 1.8 \times 10^{-2}$

计算中忽略了逆反应及可能产生的孤立的 OH 基浓度。 $R_{mm} > R_{mr} > R_{rr}$, 表明初期 PVA 缩酮化反应在本实验条件下主要为 mm, mr 序列中的 OH 与丙酮的反应。

参 考 文 献

- [1] Nakamura, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 33, 2065.
- [2] Sakurada, I., *Polyvinyl Alcohol Fibers*, Marcel Dekker Inc., New York and Based, **1985**, p. 137.
- [3] Wu, T. K., Uvenall, D. W., *Macromolecules*, **1974**, 7, 776.
- [4] Glickson, J. D., Mayers, D. F., Settine, J. M., Urry, D. W., *Biochemistry*, **1972**, 11, 477.
- [5] LeCocq, C., Lallemanol, J. -Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 150.
- [6] (a) Pihlaja, K., Nurmi, T. *Isr. J. Chem.*, **1980**, 20, 160.
(b) Kalinouski, H. O., Berger, S., Braun, S., "¹³C-NMR Spektroskopie" Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1984**, p. 170.
(c) Jones, A. J., Eliel, E. L., Grant, O. M., Knoeber, N. C., Bailey, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4772.
- [7] 藤原纈男, 竹内教人, 石塚英弘, C-13 基礎と応用, 日本講談社, **1976**, p.160.
- [8] Fraser, R. R., Grindley, T. B. Can., *J. Chem.*, **1975**, 53, 2465.
- [9] Pregosin, P. S. Randall, E. W., *Chem. Commun.*, **1971**, 399.
- [10] (a) Eliel, E. L., Rao, V. S., Riddell, F. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3583.
(b) Labazievicz, H., Riddell, F. G., Sayer, B. G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1977**, 2, 619.
- [11] 桜田一郎, 坂田康義, 椎木善弥, 高分子化学, **1964**, 24, 289.
- [12] Sakurada, I., Nakajima, A., Shibatami, K., *Makromol. Chem.*, **1965**, 81, 103.

¹³C-NMR STUDY ON RELATIONSHIP BETWEEN STEREOSTRUCTURE OF POLY (VINYL ALCOHOL) AND ITS KETALIZATION REACTION

ZHU Qingren, WANG Shouchen

(Center for Structure and Elemental Analysis China University of Science and Technology, Hebei, Post code: 230026)

XU Guangzhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Through reaction between the hydroxy groups of poly(vinyl alcohol) (PVA) and acetone, various polyvinyl ketal copolymers (PVKT) containing <70% ketal ring-units in the products were obtained. The relationship between tacticity of PVA, rate of ketalization reaction and structural characterization were carried on PVKT by ¹³C-NMR spectroscopy at 22.5 MHz. Ketal rings in partly ketaled PVA were assigned into MM-cis, MR-cis and RR-trans types, and corresponding equilibrium constants K_{mm} , K_{mr} , K_{rr} , and rate of ketalization reaction were discussed.

Key words Microtacticity of polymer, ¹³C-NMR, Reaction with polymer, Polyvinyl-ketal