

聚甲基丙烯酸乙酯链结构核磁共振(NMR)研究*

周子南 孝延文 高新风 景凤英 戴莹琨 吴盛容

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文用 ^1H -NMR, ^{13}C -NMR 和化学位移相关谱 (COSY) 研究了聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA) 的链结构。虽然质子峰的重叠给谱的识别带来一些困难, 但是利用 H-H COSY 和 C-H COSY 提供的信息讨论了 PEMA 的 ^1H 谱和 ^{13}C 谱中各谱峰的归属。归属 $\beta\text{-CH}_2$ 的四元组立构序列仍有一些问题。最后计算了无规 PEMA 的五元组立构序列分布。

关键词 聚甲基丙烯酸乙酯、核磁共振、化学位移相关谱、立构序列结构

聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA) 是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的同系物。PEMA 的衍生物, 如聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA) 的苯撑或二苯撑氧苯酯在分子液晶的研制中得到广泛的重视^[1]。在聚合物共混体系的相容性研究工作中, PEMA 与 PVF₂ (聚偏氟乙烯) 是经常研究的一对^[2,3]。同时人们也关注 PEMA 的加入对 PVF₂ 结晶结构以及压电行为的影响。在这种情况下, PEMA 的链结构自然也是研究者感兴趣的问题。对于 PEMA 链结构已有的测试中, 一些 ^1H 谱的分辨率不高^[4]。为此, 我们用 ^1H -NMR, ^{13}C -NMR 和 COSY 谱研究了 PEMA 的链结构, 得到一些有趣的结果。

实 验 部 分

1. 聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)

PEMA 为美国 Polyscience Inc. 的商品, 标称分子量 2.5×10^5 。用 GPC 方法测得 $M_w = 2.75 \times 10^5$, $M_n = 1.73 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.61$ 。测量时用的 dn/dc 值为 0.0818, 测量波长为 546nm。

2. 实验样品的准备

PEMA 被溶于氘代氯仿中, $\phi 5$ 样品管。用于 ^1H -NMR 实验的溶液浓度约 5% (w/v), 用于 ^{13}C -NMR 实验的约在 10—20% (w/v)。TMS 为内标。实验在室温下进行。

3. 低场 NMR 实验

仪器为 JEOL FX-100 NMR 谱仪。在 ^1H -NMR 实验中, 观察频率 99.54MHz, 观察道偏置 51.45KHz, 脉宽 $33\mu\text{s}$, 数据点 8k, 谱宽 1000Hz, 累加 20 次, 记录偶合谱和同核去偶谱; 在 ^{13}C -NMR 实验中, 观察频率 25MHz, 脉冲宽度 $10\mu\text{s}$, 脉冲重复时间 1—8s,

* 1990 年 10 月 31 日收到

数据点 8k, 谱宽 5000Hz. 去偶方式: 质子噪声去偶, 反转门去偶, 以及 DEPT 实验等. 累加 4000—6000.

4. 高场 NMR 实验

分析仪器为 Varian Unity 400 NMR 波谱仪. ^1H -NMR 谱实验条件是观察频率 399.952MHz, 谱宽 3900Hz, 数据点 16384, 单次采样. 同时做了同核去偶实验. ^{13}C -NMR 谱实验条件是观察频率 100.577MHz, 谱宽 18850Hz, 数据点 8k, 65° 脉冲, 脉冲间隔 1s, 累加 5184 次.

COSY 谱(绝对值谱): H—H COSY 谱, 谱宽 1551Hz. 数据点: f_2 512; f_1 64 填零至 256. 脉冲间隔 2s, 累加 32 次. 窗函数均为 Lorentz-Gauss 函数. C—H COSY 谱, 谱宽: f_2 5250Hz; f_1 1700Hz. 数据点: f_2 1024; f_1 64 填零至 128. 脉冲间隔 2s, 累加 512 次. 窗函数均为 Lorentz-Gauss 函数.

在 COSY 实验中, 试样被溶于 CDCl_3 中, 浓度为 8—15% (w/v), $\phi 10$ 样品管. 以 CDCl_3 中线为内标.

结 果 与 讨 论

1. PEMA 的 ^{13}C -NMR 谱

图 1 是 PEMA 的 ^{13}C 谱. 观察频率是 100.577MHz. 图 1 中溶剂峰除外, 聚合物六个碳的谱峰分在三处. 低场-组峰是羧基峰, 明显分裂成六重峰. 显示了高的分辨率和聚合物的五元组立构序列. 在高场有五个峰, 应该属于伯碳 (CH_3). 但谁是 $\alpha\text{-CH}_3$ 峰, 谁是乙酯基中的 CH_3 峰尚不清楚. 向着羧基峰的一处包含三组峰, 它们属于剩下的仲碳 (CH_2) 和季碳 ($\alpha\text{-C-}$), 其归属也需研究.

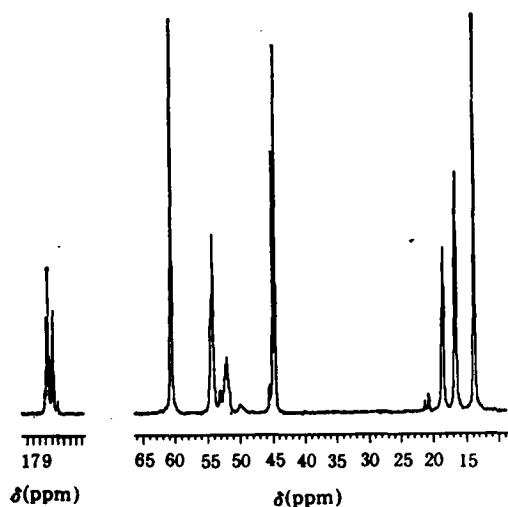


图 1 PEMA 的 100 MHz ^{13}C -NMR 谱

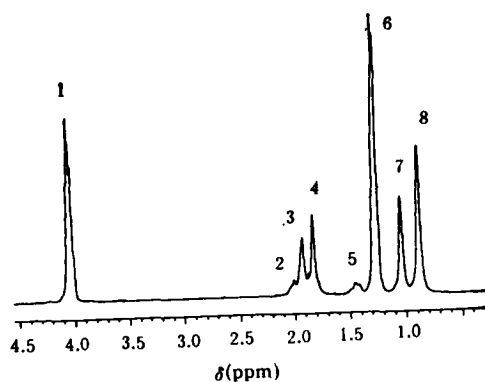


图 2 PEMA 的 400 MHz ^1H -NMR 谱

通过 DEPT 实验发现低场的羧基峰和化学位移是 (45.58), 44.99, 44.64ppm 的一组峰从谱图中消失了. 这说明后者属于 $\alpha\text{-C-}$. 此外低场峰全部倒向基线的下方, 高场

峰保持不变,前者显然是属于 CH_2 ,而后者属于 CH_3 。再看图 1,除去羧基峰和 $\alpha\text{-C}$ —峰,余下的诸峰中有两个强峰都是单峰。分别是 CH_2 和 CH_3 。另外两组次强峰各自发生不同程度的分裂,它们也都分属于 CH_2 和 CH_3 。要解释 ^{13}C 谱峰的这种分布和完成对它们的归属不能不从它们在化学结构上的联系来考虑。

从乙酯基中氧原子的电负性考虑, OCH_2 中的碳原子受到去屏蔽效应的影响,化学位移大于 $\beta\text{-CH}_2$ 。因此化学位移 60.58 ppm 的单峰应属于 OCH_2 ,而在高场化学位移为 13.71 ppm 的单峰应属于 CH_3 。它们一起结合在乙酯基中。剩下化学位移为 54.39—52.02 ppm 的小峰,即归于 $\beta\text{-CH}_2$,与它对应的化学位移为 21.35—16.57 ppm 的几个小峰同属于 $\alpha\text{-CH}_3$ 。这种对应关系还可以从 PEMA 的立体规整性得到解释。如同无规立构的 PMMA 一样^[5,6]。无规 PMMA 的 $\beta\text{-CH}_2$ 和 $\alpha\text{-CH}_3$ 由于在主链上或直接连接在主链上,受到构型排列的影响很强,它们的谱峰都发生了分裂,而酯甲基 (OCH_3) 则因远离主链所受影响较小,谱峰仍以单峰显现。在 PEMA 中, $\beta\text{-CH}_2$ 和 $\alpha\text{-CH}_3$ 处在与 PMMA 相似的化学环境中,立构效应导致谱峰分裂。反之,与 PMMA 的 OCH_3 相似,乙酯基中的 OCH_2 和 CH_3 远离主链,受的影响小,它们的谱峰以单峰存在。但是必须指出以上是从低分辨谱中得到的印象。从图 1 的展开图中不难看到,在高分辨的谱图上属于乙酯基的两个峰 OCH_2 峰出现了峰肩和 CH_3 峰则发生了分裂。这说明离主链较远的乙酯碳仍然感受到了立体效应的影响。核磁共振波谱能否反映,关键在于谱仪的分辨率的高低。

2. PEMA 的 ^1H -NMR 谱

图 2 是 PEMA 的 ^1H 谱,观察频率是 399.952MHz。结合低分辨的 ^1H 谱,从低场到高场分别是 CH_2 峰 (4.04 ppm, 1*), CH_2 峰 (2.00—1.82ppm, 2*—4*), CH_3 峰 (1.49—1.42 ppm, 5*), CH_3 峰 (1.26 ppm, 6*) 和 CH_3 峰 (1.03, 0.87 ppm, 7*, 8*)。值得指出在低分辨 ^1H 谱上 1* 峰分裂为四重峰, 6* 峰分裂为三重峰。而在高分辨 ^1H 谱中, 1* 与 6* 峰却没有分裂以显示二者之间的偶合作用 (^3J)。这种偶合作用已为同核去偶实验所证明,它表示 1* 峰与 6* 峰分属乙酯基中的 OCH_2 和 CH_3 。在高分辨的 ^{13}C 谱已经揭示乙酯基同样感受到立构效应的影响。既然如此,在 ^1H 谱中也该有所反映。实际上,正是高分辨谱仪揭示的立构效应使原来严格重合的多个偶合峰彼此交错,导致图 2 不再能清晰地表现乙酯基中的偶合作用。

参照无规立构 PMMA 的 ^1H 谱^[7],可以证明 7* 峰和 8* 峰属于 $\alpha\text{-CH}_3$ 。另一方面,同核去偶还指出 6* 峰掩盖了一个属于 $\alpha\text{-CH}_3$ 的小峰(6'峰)。这三个峰, 6'、7*、8* 分别对应着 PEMA 的 mm、mr、rr 三元组。剩下的 2*—5* 峰都属于 $\beta\text{-CH}_2$ 。但是怎么来认识它们呢? Bovey 研究 PMMA 的 $\beta\text{-CH}_2$ 的情况与此完全类似。对于间同的 PMMA, $\beta\text{-CH}_2$ 的两个质子是磁等性的,它们显示为一单峰;而在全同的 PMMA 中, $\beta\text{-CH}_2$ 的两个质子属于 AX 体系,表现为里强外弱的两对分离的双峰。而且这两对双峰恰好均分在间同 $\beta\text{-CH}_2$ 峰的两边。以上讲的是极端条件下的情况。通常条件下将同时包括上述两种情况在内。这是指无规立构的 PMMA、PEMA...等。从图 2 来看, 4* 峰并不在 2* 峰与 5* 峰之中间位置上。初步估计 4* 峰与 3* 峰属于间同的 r 二元组;而 2* 峰与 5* 峰属于全同的 m 二元组。奇怪的是同核去偶在 2* 或 5* 峰处并没有引起明显

的反映。这是什么原因? 让我们看看 PEMA 的 COSY 谱。

3. PEMA 的 COSY 谱^[4]

图 3 是 PEMA 的 H—H COSY 谱。对角线上的等位线图与 1D 谱完全一致。在 1* 峰与 6* 峰之间有非常明显的交叉峰, 充分显示了二者之间的 ^3J 偶合关系。根据 PEMA 的化学结构, ^3J 偶合只能发生在乙酯基的 OCH_2 与 CH_3 之间。在 2* 峰与 5* 峰之间十分清晰地 把两对 m 质子的偶合关系揭露出来。这就是 2* 峰与 5* 峰内低场弱峰之间的 ^3J 偶合, 以及 5* 峰与 4* 峰掩盖下的 4' 峰之间的 ^3J 偶合。这种关系在图 2 中很难辨认。即使用了同核去偶, 由于信号弱而彼此又重叠, 也没有把它搞清楚。此外图 3 揭示的偶合关系从精细结构上证明, Bovey 对 PMMA 的研究适用于 PEMA。

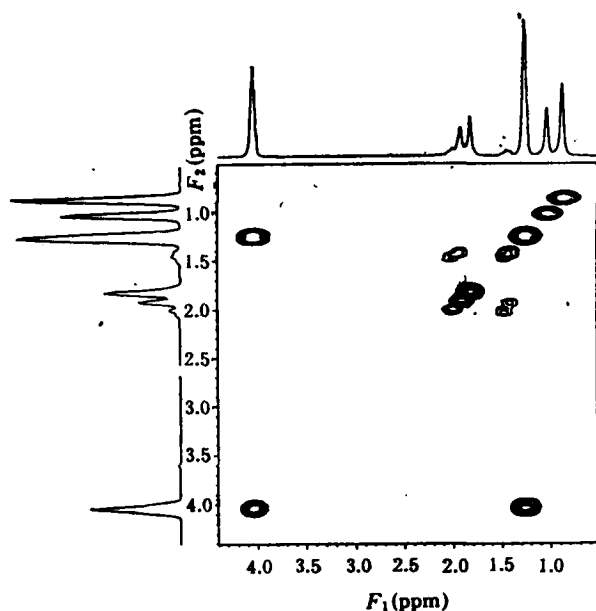


图 3 PEMA 的 H—H COSY 谱

在前面的讨论中已涉及到的 ^{13}C 谱与 ^1H 谱之间的对应关系, 可以通过 PEMA 的 C—H COSY 谱得到证实。图 4 就是 PEMA 的 C—H COSY 谱。其中 F_1 属于 ^1H 谱; F_2 属于 ^{13}C 谱。整个 COSY 谱划分为三个谱峰区。在左下方的 A 峰强度较强。它把图 2 中的 1* 峰与 OCH_2 峰 (60.58 ppm) 联系起来; 在左上方的 B 峰分成三个小峰, 依次为 B_1, B_2 和 B_3 。其中 B_1 将 3* 峰和 4* 峰与 $\beta-CH_2$ 峰 (54.39 及 54.12 ppm) 联系起来; 而 B_2 却把 5* 峰指向 $\beta-CH_2$ 峰 (54.12 ppm)。 B_1 与 B_2 在 ^1H 谱上的交叠表明构型的影响在 ^{13}C 谱中比较复杂, 分辨 m 与 r 并不容易。根据以往的经验这种复杂性不会令人吃惊, 但是只有在 C—H COSY 谱中才给出了如此直观 的表示; B_3 将 2* 峰与 $\beta-CH_2$ 峰 (52.22 及 52.02 ppm) 联系起来, 这本是意料之中的事情。可是 B_3 与 5* 峰无关, 这却是一个新的情况。值得指出的是, 在实验中, 我们还注意到 53.05 ppm 的小峰与 1.50 ppm 的质子峰之间有一强度很弱的相关信号出现, 由于记谱技术的原因未在图 4 中显示出来。但是它却为识别 ^{13}C 谱峰的构型属性提供了重要的实验依据, 因而具有重要

表 1 PEMA¹H 谱和 ¹³C 谱的归属

NMR 与化学结构	化学位移 (ppm)	序列结构
¹³ C —COO—	178.00	mrrm
	177.66	mrrr
	177.24	rrrr
	176.79	mr
	176.61	mr
	176.14	mmmm
	176.04	mmmr
	175.92	rmmr
—OCH ₂	60.58	
β—CH ₂	54.39	r + m
	54.12	r + m
	53.05	m
	52.22	m
α—C—	52.02	m
	45.58	mm
	44.99	mr
	44.64	rr
α—CH ₃	21.35, 20.80	mm
	18.45	mr
	16.57	rr
	13.71	
¹ H —OCH ₂	4.04	
β—CH ₂	2.00	m
	1.92	r + m
	1.82	r
	1.45	m
—CH ₃	1.26	
α—CH ₃	1.26	mm
	1.03	mr
	0.87	rr

表 2 PEMA 的立构序列分布

立构序列	计算值	¹³ C			¹ H
		—COO—	α—C—	α—CH ₂	α—CH ₃
mrrm	0.032	0.046			
mrrr	0.210	0.223	0.564	0.579	0.571
rrrr	0.346	0.324			
mmrr	0.064	0.129			
rmrm	0.064		0.397	0.382	0.376
mmrm	0.019	0.233			
rmrr	0.210				
mmmm	0.003				
mmmr	0.019	0.045	0.039	0.039	0.053
rmmr	0.032				

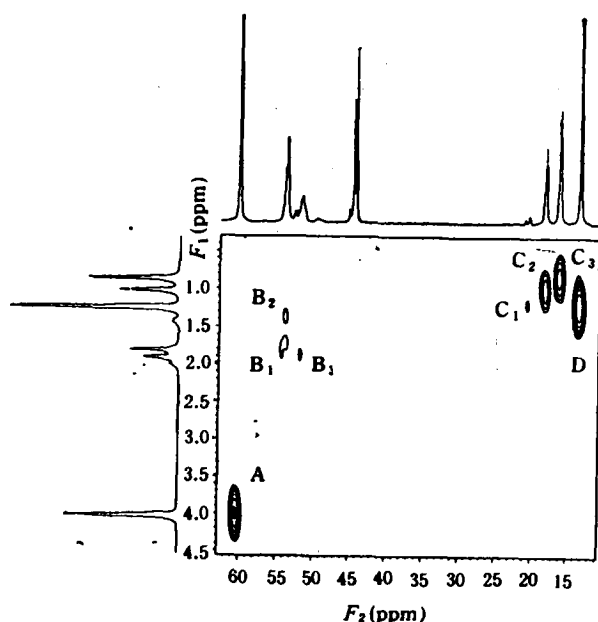


图4 PEMA 的 C-H COSY 谱图

的意义;在图4的右上方是C峰和D峰的共同聚集区。 C_1 弱, C_2 和 C_3 较强,D峰更强一些。它们将 CH_3 峰及其质子峰连接在一起。 C_1 与mm, C_2 与mr, C_3 与rr对应起来,为研究PEMA的立构序列结构提供佐证。而D峰则将乙酯基中的 CH_3 和它的质子联系起来。十分有趣的是,在图2中D峰完全把 C_1 峰覆盖了。二者在强度上相差太大,用同核去偶技术也不能像在C-H COSY谱中这样清晰地把 C_1 显现出来。

4. PEMA ^1H 谱和 ^{13}C 谱的归属与它的序列分布

从图1的 ^{13}C 谱中PEMA诸多谱峰的分裂就可以判定PEMA是无规立构聚合物。归纳前面对PEMA ^{13}C 谱, ^1H 谱和COSY谱的讨论,可以对PEMA的 ^1H 谱和 ^{13}C 谱作出如下的归属。

在表1中的数据说明,乙酯基提供的信息虽然已能反映出立构序列的影响,但分辨率仍然不够; $\alpha-CH_3$ 和 $\alpha-C-$ 提供了立构三元组的信息;羧基对立构效应最灵敏,给出了许多五元组峰。根据谱峰强度对这些三元组和五元组进行了归属。值得一提的是,对 $\beta-CH_2^{13}C$ 峰和 ^1H 峰的归属遇到了难解的矛盾。前面已经在二元组水平上进行了归属,但是图1—4都给出了四元组的信息。而且初步认为,图2中的4*峰与rrr四元组,3*峰与mrr四元组对应。从图3和图4看,它们之中尤其3*峰还掩盖着mrm四元组,以及某些m的四元组。从图2和图3我们还注意到2*峰与5*都包含着m的三个四元组。再联系到图4的B区峰,这些都使给图1 ^{13}C 峰的归属造成极大的困难。例如运用半经验方法可以使羧基峰在五元组水平上得到圆满的处理。而对 $\beta-CH_2$ 的四元组分析,由于m质子的磁不等性带来的困难,人们还没有引起足够的注意。

在表2中给出了PEMA的五元组立构序列分布。其中有 ^1H 谱数据和 ^{13}C 谱数据。由这些数据得到 $(rr) = 0.577 \pm 0.011$; $(mr) = 0.3798 \pm 0.013$; $(mm) = 0.044 \pm$

0.006。进而有 $(r) = 0.766$; $(m) = 0.234$ 。按照 Bernoulli 分布计算得到的五元组立构序列分布列在表 2 的第 2 列中。在三元组的水平上统观表 2 的数据, PEMA 的序列分布接近 Bernoulli 分布。

参 考 文 献

- [1] 吴大诚、谢新光、徐建军, “高分子液晶”, 四川教育出版社, 成都, 1988
- [2] Imken, R. L., Paul, D. R., Barlow, J. W., *Polym. Eng. Sci.*, **1976**, 16(9), 593
- [3] Kwei, T. K., Patterson, G. D., Wang, T. T., *Macromolecules*, **1976**, 9, 789
- [4] Pham, Q-T, Petiaud, R., “Spectres RMN des Polymers ^1H - ^{13}C ”, 1, 32—33
- [5] Bovey, F. A., Tiers, G. V. D., *J. Polym. Sci.*, 1960, 44, 173
- [6] Schilling, F. C., Bovey, F. A., Bruch, M. D., Kozlowski, S. A., *Macromolecules*, **1985**, 18, 1418
- [7] Peat, I. R., Reynolds, W. F., *Tetrahedron Lett.* **1972**, (14), 1359
- [8] 裘祖文, 裴奉奎, “核磁共振波谱”, 科学出版社, 北京, 1989

INVESTIGATION OF THE CHAIN STRUCTURE OF PEMA BY NMR

ZHOU Zinan, XIAO Yanwen, GAO Xinfeng JING Fengying,
DAI Yingkun, WU Shengrong

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

In this article the chain structure of PEMA was studied by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and COSY spectroscopy. Some difficulties in recognition of the spectra of PEMA come from the overlap of proton peaks. The assignment of the peaks in spectra of PEMA was discussed deeply with information provided from H—H COSY and C—H COSY spectra. But there are still some problems about the assignment of ^{13}C peaks of $\beta\text{-CH}_2$ in tetrad level. Finally the pentad sequences of atactic PEMA were calculated based on the discussion mentioned above.

Key words ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, PEMA, Chemical shift correlation spectroscopy (COSY), Stereosequence structure