

3 种聚酰亚胺分子的核磁共振碳谱及氢谱的分析

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 本文报道了 3 种高性能聚酰亚胺(PKI, PEI 和 POI)的核磁共振定量碳谱及氢谱。利用这 3 种样品化学结构的相似性, 根据 PEI 的 DEPT 谱, PEI 和 POI 的二维同核化学位移相关谱(2D-COSY), 碳氢自旋晶格弛豫时间以及化学位移的理论计算, 详细分析并归属了 3 种聚酰亚胺的碳谱峰和氢谱峰, 同时验证了其重复单元结构的正确性。

关键词 核磁共振波谱, 自旋晶格弛豫时间, 化学位移相关谱, 聚酰亚胺

1 引言

聚酰亚胺是一类性能优异的工程塑料。核磁共振(NMR)技术是目前鉴定和分析有机化合物结构的有力手段之一。本文选用了 3 种可溶性的聚酰亚胺, 对其溶液核磁碳氢谱进行了测定, 其谱峰的分析及归属工作即成为十分必要的研究。

2 实验部分

2.1 样品制备

聚酰亚胺样品(PKI, PEI 和 POI)由应化所二室丁孟贤教授提供。在 5 mm 的核磁样品管中分别配制 10%(W/V)及 5%(W/V)的氘代氯仿溶液。为排除氘代氯仿中溶解的氧对氢的弛豫时间的影响, 其中低浓度的样品在抽真空和氩气保护的条件下配制并封管, 供氢谱测定。

2.2 实验仪器及测定方法

核磁测试所用仪器为 Varian Unity 400 核磁共振谱仪。碳-13 NNE 定量谱、氢谱、DEPT 谱, 都是用标准技术测定的。定量谱 NNE 累加 1536 次。

DEPT 谱选用 $\theta=135^\circ$, 脉冲序列如文献[1]所示。2D-COSY 采用脉冲序列为: RD- 90° - t_1 - 90° - t_2 ⁽²⁾。¹³C 自旋晶格弛豫时间(T_1)是在质子噪声去偶的同时, 在 100.57 MHz 频率下测定的。氢谱在 399.95 MHz 频率下测定。温度自动控制在 $18^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, 自旋晶格弛豫时间(T_1)用反转恢复法, 采用 180- τ - 90° 脉冲序列测定。 T_1 的实验误差小于 10%。重复时间为 15 s, 大于四倍最长的自旋晶格弛豫时间。

3 结果与讨论

3.1 碳谱的分析及谱峰归属

图 1 给出了 3 种聚酰亚胺的碳-13 谱, 表 1、表 2 和表 3 给出了 3 种聚酰亚胺各碳谱峰的化学位移、相对积分强度及自旋晶格弛豫时间 T_1 。

PKI, PEI 和 POI 的重复单元结构式如下所示:

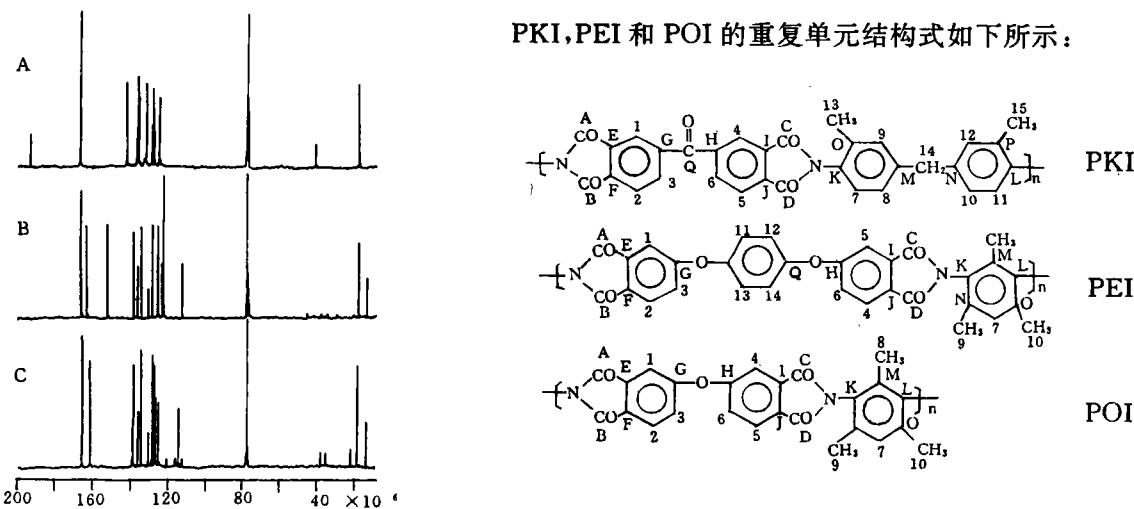


图 1 聚酰亚胺的¹³C-NMR 谱

Fig. 1 ¹³C-NMR spectra
PKI(A), PEI(B), POI(C)

表 1 PKI 的¹³C NMR 谱峰信息及归属

Table 1 ¹³ C NMR spectral assignment of PKI				
编号 No.	化学位移 δ _c (10 ⁻⁶)	T ₁ (S)	相对强度 Rel. int	归属 Assign
0	193.90		14.70	Q
1	166.14	2.36	55.25	ABCD
2	141.98	0.87	26.21	M N
3	141.73	1.10	29.12	G H
4	136.40	1.35	26.18	F J
5	135.64	0.23	25.36	3 6
6	135.16	1.20	26.38	O P
7	132.28	1.74	27.02	E I
8	131.82	0.30	26.43	9 12
9	128.54	0.28	27.04	7 11
10	128.24	1.23	29.76	K L
11	127.61	0.28	29.31	8 10
12	124.67	0.24	27.90	1 4
13	124.30	0.24	28.41	2 5
14	41.11	0.22	14.66	14
15	18.30	1.36	26.87	13 15

表 2 PEI 的¹³C NMR 谱峰信息及归属

Table 2 ¹³ C NMR spectral assignment of PEI				
编号 No.	化学位移 δ _c (10 ⁻⁶)	T ₁ (S)	相对强度 Rel. int	归属 Assign
1	166.20	2.13	602.47	ABCD
2	163.39	1.48	284.17	G H
3	151.78	1.73	280.86	P Q
4	138.34	0.94	307.73	N O
5	136.21	1.22	152.61	M
6	134.33	1.31	300.93	E I
7	130.49	0.26	143.24	7
8	128.44	1.51	307.21	K L
9	125.94	0.23	312.09	2 5
10	125.47	1.43	293.53	F J
11	122.92	0.21	326.13	3 6
12	122.25	0.27	592.38	11—14
13	112.01	0.23	278.34	1 4
14	18.22	1.08	291.20	9 10
15	13.80	1.41	144.63	8

根据谱峰的相对强度及相应碳的序列(CH₂, CH₃)可以首先确认下列归属:PKI 中, 41.11×10⁻⁶—C₁₄, 18.30×10⁻⁶—C_{13,15}; PEI 中, 18.22×10⁻⁶—C_{9,10}, 13.80×10⁻⁶—C₈; PKI 中, 18.27×10⁻⁶—C_{9,10}, 13.86×10⁻⁶—C₈。

端甲基的 T₁ 常比其它有直接相连氢的碳的 T₁ 要大^[3], 这是由于核的自旋旋转弛豫机理的贡献。除端甲基外, 季碳的 T₁ 要大于有偶极弛豫机理贡献的碳的 T₁。而且, DEPT 实验证明, PEI 中 No.1~6, 8, 10 均为季碳贡献。在图 1 的 A, B, C 谱中 1 号峰为季碳, 它来源于 C=O。利用这 3 种样品结构的相似性, 可将 PKI, PEI, POI 中的 1 号峰归属为 C_{ABCD}(166×10⁻⁶), PKI 中的 0 号峰归属为 C_Q。

取代苯中碳的化学位移具有加和规律,如下式所示:

$$\delta_{Ci}=128.5+Z_i \tag{1}$$

Z_i 是取代基 X 在 1,o,m,p 位的取代基参数^[4]。一般说来,由氮原子相连的取代基如:—N=C=O,—NHCOCH₃,对其邻位和对位均产生负效应,使化学位移相对于 128.5×10⁻⁶移向高场,而且邻位的移动更大。在 PEI 和 POI 中,136.2×10⁻⁶处的谱峰可归属为单一碳 C_M。而 C_M 和 C_{N,o} 的位移差别仅在于—N(CO₂)Ph 对邻位和对位的不同影响,根据上面的分析可知:δ_M<δ_{N,o},因此可将 138×10⁻⁶处的共振峰归属为 C_{N,o}。

对于取代基—OC₆H₅,Z_m=1.4,Z_p=-5.3,所以在 PEI 和 POI 中,δ_E<δ_F,相差 7×10⁻⁶左右,类似 C_{N,o},C_{K,L} 在 PEI 和 POI 中也出现在相似的位移处,综合考虑这两个因素,可确定下列季碳的归属:128×10⁻⁶—C_{K,L};134×10⁻⁶—C_{E,I};及 126×10⁻⁶—C_{F,J}。

在序列 CH 中,以下归属是明显的:即 7 号峰为 C₇,12 号峰为 C_{11~14},对于 C_{1,4},C_{2,5} 和 C_{3,6},我们可以通过比较—OC₆H₅ 及—CON 的不同位置取代基参数得到:δ_{2,5}>δ_{3,6}>δ_{1,4},相应的归属列于表 2 及表 3。

PKI 碳谱峰的归属相对比较复杂,其结构中酰亚胺部分与 POI 的不同之处在于 PKI 中的羰基代替了 POI 中的醚键。因此可通过比较两种取代基—COC₆H₅ 和—OC₆H₅ 的取代基参数来归属 E(I),F(J),1(4),2(5),及 3(6)位的碳谱峰,详细的比较列于表 4 中。

表 4 POI 与 PKI 中部分共振谱峰的详细比较
Table 4 Detailed comparison of some resonances in PKI and POI

位 置 Position	—COC ₆ H ₅	—OC ₆ H ₅	Δδ _(PKI-POI)	序列 Seq.	δ _{PKI} (计算) δ _{PKI} (calcd)	δ _{PKI} (观测) δ _{PKI} (obs.)
E(m)	-0.2	+1.4	-1.6	4*	132.92	132.28
F(p)	+3.8	-5.3	+9.1	4*	137.39	136.40
1(o)	+1.5	-9.4	+10.9	CH	124.94	124.67
2(m)	-0.2	+1.4	-1.6	CH	124.76	124.30
3(o)	+1.5	-9.4	-9.4	CH	135.93	135.64

* 季碳(quaternary carbon)。

取代基—CH₂C₆H₅ 对其邻位和间位的影响决定了 C₈ 和 C₇ 的差别。邻位的负效应比间位强,但差别小于 1×10⁻⁶,因此 C₇ 出现在 128.54×10⁻⁶,C₈ 出现在 127.61×10⁻⁶,相应地另一个 CH(C₉)出现在 131.82×10⁻⁶。

取代基—CH₂CH₂CH₃ 的 Z_i 值为 14.1,Ph(CO)₂N-对对位的影响很小,由于 9,8,14 位的氢对于 M 位碳弛豫的贡献,使得 C_{M,N} 在季碳中具有较小的 T₁ 值,因此化学位移 141.98×10⁻⁶(T₁=0.87)是由 C_{M,N} 产生的。

通过 PEI 中 C_M 和 C₇ 的化学位移值,可按下式计算出 Ph(CO)₂N-的取代基参数。

$$\delta_M=128.5+2Z_o+2Z_m(CH_3)+Z_i(CH_3) \quad Z_o=-1.5\times10^{-6}$$

表 3 POI 的 ¹³C NMR 谱峰信息及归属
Table 3 ¹³C NMR spectral assignment of POI

编 号 No.	化学位移 δ _c (10 ⁻⁶)	T ₁ (S)	相对强度 Rel. int	归 属 Assign
1	165.80	2.44	41.55	ABCD
2	161.16	1.60	19.42	G H
3	138.47	1.14	22.53	N O
4	136.17	1.47	11.17	M
5	134.52	1.26	20.76	E I
6	130.57	0.26	7.35	7
7	128.29	1.66	18.27	K L
8	127.25	1.46	20.72	F J
9	126.36	0.24	20.98	2 5
10	125.03	0.22	20.50	3 6
11	114.04	0.26	20.41	1 4
12	18.27	1.18	17.99	9 10
13	13.86	1.29	8.67	8

$$\delta_7=128.5+2Zm+2Zo(CH_3)+Zp(CH_3) \qquad Zm=+2.6\times10^{-6}$$

利用 Zo 和 Zm 值,可进行下列计算:

对于 C_{K,L}: $\Delta\delta_{PKI-PEI} = Zo(CH_3) + Zm(CH_2CH_2-) - 2Zo(CH_3) - Zp(CH_3) - Zm$ 可得到: $\delta_{C_{K,L}}(PKI) = 129.0 \times 10^{-6}$ 。通过类似的计算可得到: $\delta_{Co,P} = 136.41 \times 10^{-6}$ 及 $\delta_{C_{G,H}} = 143.29 \times 10^{-6}$, 根据这些计算结果可完成下列归属: $141.98 \times 10^{-6} - C_{G,H}$; $135.16 \times 10^{-6} - C_{O,P}$; $128.24 \times 10^{-6} - C_{K,L}$ 。

3.2 氢谱的分析和谱峰归属

为提高氢谱峰的分辨率,用低浓度 5%(W/V)的氘代氯仿溶液测定氢谱(TMS 内标)及其自旋晶格弛豫时间。图 2 给出了这 3 种聚酰亚胺(PKI,PEI 和 POI)的氢谱。

PKI,PEI 和 POI 氢谱峰的化学位移值、谱峰的相对强度及 COSY 交叉峰的相关关系分别列于表 5、表 6 和表 7。

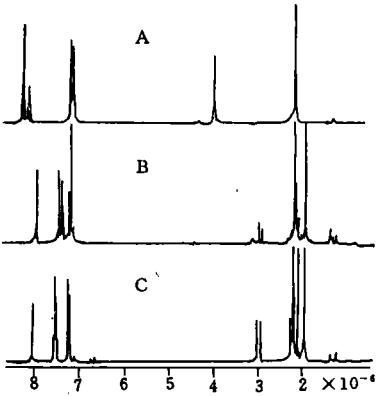


图 2 聚酰亚胺的¹H-NMR 谱:PKI(A),PEI(B), POI(C)
Fig. 2 ¹H-NMR spectra for PKI(A),PEI(B)and POI(C)

表 6 PEI 的¹H-NMR 谱峰信息及归属
Talbe 6 ¹H-NMR spectral assignments of PEI

编号 No.	化学位移 δ _H (10 ⁻⁶)	T ₁ (S)	相对强度 Rel.int	COSY	归属 Assign
1	7.95	3.07	19.13	#	2,5
2	7.93	3.09			
3	7.48	3.22	20.00	* #	1,4
4	7.42	2.91	19.31	* #	3,6
5	7.40	2.88			
6	7.20	2.45	55.95		11-14,7
7	2.18	1.30	83.64		9,10
8	1.93	1.24	40.00		8

* #,COSY 谱中交叉峰(cross peak in COSY)。

氢谱中,2.0×10⁻⁶附近的共振吸收峰来自于甲基氢,PKI 中只有一种甲基氢,PEI 和 POI 中各有两种甲基氢,可以根据它们的相对强度给以归属,如表 5、表 6 和表 7 所示。PKI 中的亚甲基 CH₂,出现在 4.04×10⁻⁶,B,C 谱中的 3.01,2.95 和 2.28×10⁻⁶处的峰是聚酰亚胺中残

表 5 PKI 的¹H-NMR 谱峰信息及归属
Talbe 5 ¹H-NMR spectral assignments of PKI

编号 No.	化学位移 δ _H (10 ⁻⁶)	T ₁ (S)	相对强度 Rel.int	归属 Assign
1	8.28	2.58		1,4(No.1,2)
2	8.26	2.28		
3	8.14	2.30		2,5,3,6(No.3,4)
4	8.12	2.26		
5	7.25	1.63	52.90	7,11
6	7.21	1.70	105.41	9,12
7	7.19	1.85		8,10
8	4.04	0.44	70.96	14
9	2.21	1.13	210.44	13,15

表 7 POI 的¹H-NMR 谱峰信息及归属
Talbe 7 ¹H-NMR spectral assignments of POI

编号 No.	化学位移 δ _H (10 ⁻⁶)	T ₁ (S)	相对强度 Rel.int	COSY	归属 Assign
1	8.02	2.49	45.45	* #	2,5
2	8.00	2.48			
3	7.55	4.22	42.20	*	1,4
4	7.53	2.46	41.57	*	3,6
5	7.51	2.41			
6	7.22	1.99	26.46		7
7	3.01	3.26		# (DMAc 溶剂)	
8	2.95	3.73			DMAc
9	2.28	3.08			solvent
10	2.20	1.39	205.39		9,10
11	2.09	2.10			
12	1.97	1.37	90.23		8

* #,COSY 谱中交叉峰(cross peak in COSY)

留的合成溶剂 DMAc 产生的,从 T_1 值看,它们不是以独立的小分子形式存在的,可能是与基体树脂存在某种络和所致。

PEI 中 H_{11-14} 及 H_7 具有相同的化学环境,出现在 7.20×10^{-6} 处。PEI 中 7.9×10^{-6} 和 7.4×10^{-6} 附近的峰为二重峰,是由于 J 偶合产生的。J 偶合常数值为 8.0 Hz,在苯环的 $^3J_{HH}$ 范围内。这两处峰可归属为 $H_{2,5}$ 和 $H_{3,6}$ 。邻位的醚键使氢的化学位移移向高场,而邻位的羰基使化学位移移向低场,因此, 7.9×10^{-6} 的氢来自于 $H_{2,5}$; 7.4×10^{-6} 的氢来自于 $H_{3,6}$ 。这一归属为 PEI 的 COSY 谱所证实。如图 3(A) 所示。其中有 3 处交叉峰说明以下相关: (1) 7.4 和 7.5×10^{-6} 相关; (2) 7.4 和 7.9×10^{-6} 相关; (3) 7.5 和 7.9×10^{-6} 相关。交叉峰 2 较强,相应于近程相关, $^3J_{HH}(H_{2,5}$ 和 $H_{3,6})$, 交叉峰 1 和 3 较弱,相应于较远程的相关(间位及对位相关)。

POI 的氢谱分析过程与 PEI 的相似,图 3(B) 给出了 POI 的 2D-COSY 谱,亦给出了谱峰的相关信息,相应的归属结果如表 7 所示。

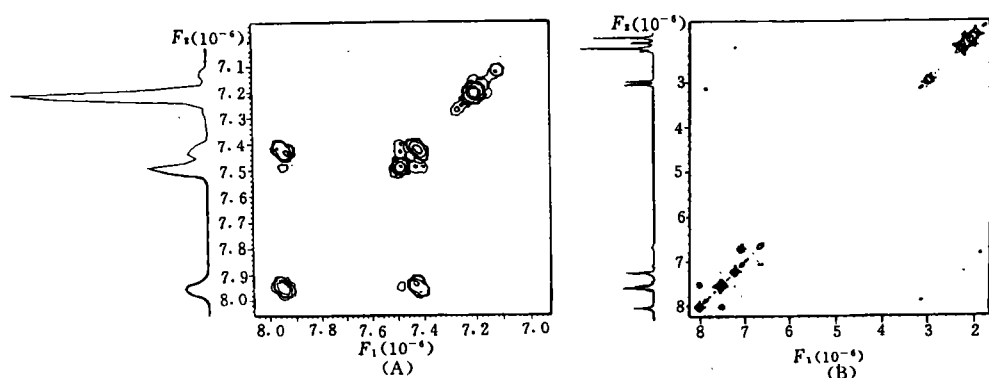


图3 PEI(A)及POI(B)的2D-COSY谱

Fig. 3 2D-COSY for PEI(A) and POI(B)

在 PKI 中, 8.28×10^{-6} 的峰来自于 $H_{1,4}$, $H_{2,5}$ 和 $H_{3,6}$ 相互偶合, 它们的谱峰出现在 8.28 , 8.26 和 $8.14, 8.12 \times 10^{-6}$ 处, 偶合常数值为 7.6 Hz。由于没有精确的有关 $N(CO)_2Ph$ 的取代基参数值, 因此, 根据目前的数据还不能区分二者中哪一个将出现在高场。

$H_{8,10}$ 和 $H_{9,12}$ 的化学位移差别在于甲基对其邻位和间位的影响, 但这种差别只有 $0.02 \times 10^{-6} (Z_o(CH_3)) = -0.20 \times 10^{-6}$; $Z_p(CH_3) = -0.22 \times 10^{-6}$, 因此, 低场峰 7.21×10^{-6} 来源于 $H_{9,12}$, 较高场峰 7.19×10^{-6} 来源于 $H_{8,10}$ 。相应的 7.25×10^{-6} 处的共振峰来源于 $H_{7,11}$ 。氢谱峰的归属分别列于表 5~表 7 中。

综上所述, PKI, PEI 和 POI 的核磁共振碳谱峰及氢谱峰得到了基本完全的归属, 我们给出这 3 种聚酰亚胺的重复单元结构是正确的。

参 考 文 献

- 1 Martha D B, Boonesteel K B. *Macromolecules*, 1986, 19:1622
- 2 Nagayama K, Kumar A, Wuthrich K, Ernst R R. *J. Magn. Reson.*, 1980, 40:321
- 3 沈其丰, 徐广智. ^{13}C -核磁共振及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1986: 81~82
- 4 裴祖文, 裴奉奎. 核磁共振波谱. 北京: 科学出版社, 1989: 61~68

Analysis of Three Kinds of Polyimides by Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Wang Jianli, Zhang Jianguo, Li Binyao*, Feng Zhiliu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The quantitative ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra were reported for three kinds of polyimides (POI, PEI and PKI). The distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) data for PEI and the two-dimensional chemical shift correlated spectroscopy (2D-COSY) for PEI and POI were recorded. According to the similarity of the repeating units of these polyimides, as well as the substitution effect and the spin-lattice relaxation time, the peaks in carbon-13 and proton spectra were assigned in detail. The structural units of these polyimides were determined.

Keywords Nuclear magnetic resonance spectroscopy, spin-lattice relaxation time, chemical shift correlated spectroscopy, polyimide

(Received 26 June 1995; accepted 9 October 1995)

《化学修饰电极》征订启事

董绍俊 车广礼 谢远武著
科学出版社出版

本书以化学和相关边缘科学为基础,结合现代电化学和电分析化学的最新发展,系统地介绍了化学修饰电极的由来、表面分子设计与制备、表征方法、膜内的电荷传输、电极过程动力学、功能与效应及其在生物传感器、蛋白质的电子转移、流动体系和分析中的应用,展望了化学修饰电极的发展前景,并对近期受到关注的无机膜和聚合物膜修饰电极另列章节分别论述。

本书是著者以中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放实验室多年的化学修饰电极研究作为基础写成的,概述了国际上有关的最新科研成果,便于读者了解该领域的前沿和发展方向。在叙述上深入浅出,为读者提供有关现代电化学和电分析化学的基础知识、研究方法以及化学修饰电极的整体内容,可供电化学、电分析化学和相关边缘科学工作者研究和教学参考。

本书于 1995 年 3 月由科学出版社出版,书号:ISBN 7-03-004641-2/O·795,精装 16 开本,共 590 页,60 克胶版纸印刷,每本定价 44.80 元,另加邮寄费 4.5 元。欲购者请与中科院长春应化所印刷厂郭志忠联系。(长春市斯大林大街 109 号,邮编 130022)。