

文章编号: 1000-4556(2003)01-0063-07

HR/MAS 高分辨魔角微量探头用于 天然橡胶固体 ^1H 、 ^{13}C NMR 测试 及其与液体 BBO 探头、 固体 CP/MAS 探头测试的比较

王晓钧, 袁 智, 朱承飞

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009)

摘 要: 采用 BRUKER 高分辨魔角微量探头 (HR/MAS), 液相宽带 BBO 探头和固体 CP/MAS 探头, 对天然橡胶固体、乳液以及天然橡胶溶于氘代苯的溶液进行了 ^1H 、 ^{13}C 1D 和 2D NMR 谱的测试和比较. 发现 HR/MAS 探头用于天然橡胶固体和乳液时可以得到高分辨的 ^1H 、 ^{13}C 谱, 克服了 CP/MAS 探头测试固体 ^{13}C NMR 谱或者是固体 ^1H NMR 谱时, 谱图存在 S/N 值可能较小、谱峰可能宽化的弱点.

关键词: 核磁共振, 高分辨魔角微量探头, 固体 CP/MAS 探头, 液体 BBO 探头, 天然橡胶
中图分类号: O482.53 **文献标识码:** A

引言

核磁共振线宽强烈地依赖于被研究的核的微观环境. 核的化学位移以及核与邻近核之间的偶极-偶极相互作用是各向异性的, 并与基于自旋或分子对主磁场方向的取向有关. 进而样品的磁化率和样品内的磁化率差也引起共振线的加宽.

在液体中分子的等向性运动将各向异性的相互作用平均掉了, 致使化学位移频率成为等向的, 并消除了偶极相互作用引起的谱线加宽. 加上选择样品形状为其轴线平行于主磁场的圆柱形, 也使得磁化率加宽减小到最小.

在固体样品中, 由于没有液体中这样的运动, 就使得谱线加宽. 这种谱线加宽可用

收稿日期: 2002-06-17; 收修改稿日期: 2002-09-06

作者简介: 王晓钧(1963-), 男, 江苏人, 副教授. 从事材料化学和测试技术专业

样品绕与磁场方向夹角为 54.4° 方向的高速旋转来减小, 使固体各向异性相互作用平均为等向的数值, 从而得到谱线变窄, 且通过魔角旋转消除磁导率引起的加宽。

除纯固体和纯液体以外, 有大量的材料有点活动性但不如液体, 有点各向异性但不如固体。例如凝胶、脂类、溶胀的树脂、植物和食物等。静态条件下的谱线加宽是由于剩余的偶极相互作用和体磁化率变化这两种因素造成的。魔角旋转是去除剩下的固体线宽的有效办法, 可以使样品的核磁谱接近于液体样品的分辨率。这种方法称之为高分辨率魔角旋转核磁共振 (HR/MAS NMR)^[1]。

微量探头 (包括 HR/MAS) 技术出现后, 为半固体/液体样品的研究提供了十分容易的方法, 邵荣荣等利用微量探头对 OVARC 肽进行了研究^[2]。我们在研究半固体/液体样品时, 尝试将 HR/MAS 技术用于乳胶纯固体和某种固体离子交换树脂颗粒样品的 ^{13}C 、 ^1H 谱图测试, 在不改变固体内在结构的前提下, 将得到的 HR/MAS 乳胶固体样品 ^1H 、 ^{13}C 谱图与乳胶溶于氘代苯的液体高分辨 ^1H 、 ^{13}C 谱图进行比较, 并与乳胶纯固体样品的 ^{13}C MAS 谱图进行比较, 发现 HR/MAS 技术得到的乳胶固体谱图与液体高分辨谱图一样具有高分辨率。新颖的是, 在固体离子交换树脂颗粒既无法溶于任何氘代试剂, 同时它又是分子量非常大的高分子, 采用液体探头和固体 CP/MAS 探头无法或难以得到固体 ^1H 谱图时, HR/MAS 技术可以清楚地得到该固体离子交换树脂的 ^1H 谱图, 克服了固体 NMR 实验中由于 ^1H 谱图有大的线宽, 而难于对固体进行 ^1H NMR 测试的缺陷, 为推导高分子结构式和判断反应的进程提供了帮助。

1 实验

1.1 仪器

采用 BRUKER AVANCE 400 (SB) 核磁共振谱仪。HR/MAS 实验中采用 BRUKER 标准腔 4 mm/15 kHz HR/MAS 探头, 探头为 ^1H 和 ^{13}C 双频通道, 配备氘锁通道。具有自动加入和弹出特性, 数字化全自动转速控制, 转速误差 ± 2 Hz。探头还配有 B_0 梯度场。转子为 BRUKER 4 mm/15 kHz ZrO_2 HR/MAS 50 μL 转子。

液体实验采用 BRUKER 标准腔 5 mm BBO 探头, 频率范围 $^{109}\text{Ag} \sim ^{31}\text{P}$ 。

固体实验采用 BRUKER 标准腔 4 mm/15 kHz CP/MAS 固体探头, 频率范围 $^{15}\text{N} \sim ^{31}\text{P}$ 。BRUKER 4 mm/15 kHz ZrO_2 转子。

1.2 样品制备

样品为天然橡胶固体原胶和它的 66% 乳液。某固体离子交换树脂。

液体试样制备按照通常液体样品制样方法进行, 选用氘代苯作为锁场溶剂。

固体试样制备时, 将乳胶切成小颗粒压入转子, 盖上转子盖子即可。

HR/MAS 试样制备: 将乳胶切成小颗粒放入 50 μL 转子, 只要少许一点即可 (固体离子交换树脂也只要放入少许一点即可)。用针管吸取少许重水, 注入转子, 作为锁场溶剂。插入转子的塞子, 旋紧螺帽, 盖上转子盖子即可。

1.3 NMR 实验

液体 NMR 实验 ^1H 谱的脉冲 $P1: 10.0 \mu\text{s}$, 脉冲功率 $PL1: 1.00 \text{ dB}$, 谱宽 $SW: 4006 \text{ Hz}$, ^1H 的共振频率为 400.13 MHz, 循环延迟 $D1: 2 \text{ s}$ 。

^{13}C 谱的 $P1: 10.00 \mu\text{s}$, $PL1: 2.80 \text{ dB}$ 。 ^{13}C 的共振频率为 100.61 MHz, $D1: 3.00 \text{ s}$ 。

SW :24 035 Hz, 其中¹H 的去偶条件 PCPD2 :100 μs, PL 2 :1.00 dB, PL 12 :20.00 dB.

固体¹³C MAS 实验, 采用 hpdec 脉冲程序, P1 :11.00 μs, PL 1 :0.00 dB, D1 :2.00 s, 其中¹H: PL 2 :3.00 dB, PL 12 :0.00 dB, NS :1 k, 转速 :4 000 ±2 Hz.

HR/MAS 的¹H 实验, 脉冲 P1 :10.00 μs, PL 1 :4.20 dB, D1 :1.00 s, SW :4 006 Hz, 01 P :18 801 Hz. 转速 :4 000 ±2 Hz.

HR/MAS 的¹³C 实验, 采用 zgdc 脉冲程序, P1 :10.00 μs, PL 1 :5.00 dB, 01 P :10 061 Hz, D1 :2.00 s, D11 :30 ms, SW :24 035 Hz, 其中¹H 的去偶条件为, PCPD2 :100 μs, PL 2 :4.20 dB, PL 12 :23.70 dB, NS :1 k, 转速 :4 000 ±2 Hz.

采用 HR/MAS 方法还对乳胶固体进行了¹³C-DEPT 90, ¹³C-DEPT 135 和¹H-¹H TOCSY, ¹H-¹³C 的 HSQC 实验.

2 结果与讨论

由 CP/MAS 探头, 液相 BBO 探头和 HR/MAS 探头得到的¹³C 谱如图 1 所示, 天然橡胶的结构单元式如图 2 所示, 由 CP/MAS 探头得到的烷基基团的化学位移值和归属如表 1 所示. 由 HR/MAS 探头和液相 BBO 探头得到的烷基基团的化学位移值和归属如表 2 所示.

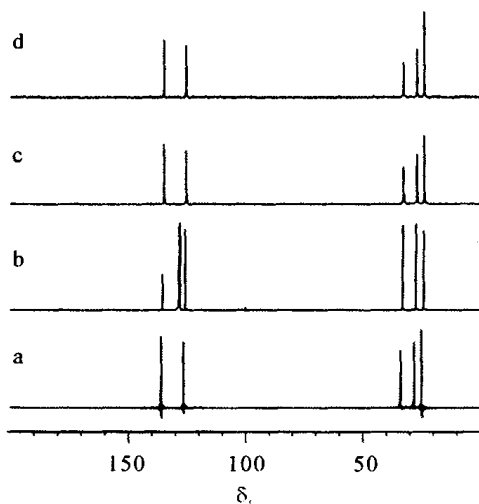


图 1 CP/MAS 探头得到的天然橡胶¹³C 谱(a), 液相 BBO 探头得到的天然橡胶¹³C 谱(b)和 HR/MAS 探头得到的天然橡胶固体、乳胶的¹³C 谱(c, d)

Fig. 1 ¹³C spectra of solid nature rubber acquired by CP/MAS probe (a), acquired by BBO probe in C₆D₆ (b), acquired by HR/MAS probe for solid nature rubber (c) and latex (d) in D₂O

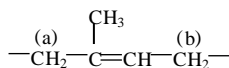


图 2 天然橡胶的结构单元式

Fig. 2 Structure unit of nature rubber

表 1 CP/ MAS 探头得到的烷基基团的归属和化学位移值

Table 1 Assignments of ^{13}C chemical shifts of alkyl groups detected by CP/ MAS probe

Alkyl group	δ
- CH_3	24.80
> CH_2 (a)	27.92
> CH_2 (b)	33.67
- > CH	126.5
> $\text{C} <$	136.0

表 2 HR/ MAS 探头和液相 BBO 探头得到的烷基基团的归属和化学位移值

Table 2 Assignments of ^{13}C chemical shifts of alkyl groups detected by HR/ MAS probe and BBO probe

Alkyl group	δ (HR/ MAS)	δ (BBO)
- CH_3	23.67	23.67
> CH_2 (a)	26.79	26.79
> CH_2 (b)	32.54	32.54
- > CH	125.4	125.4
> $\text{C} <$	134.9	134.9

从表中数据分析可以得到:

1. 处于重水中的固体乳胶、乳胶乳液由 HR/ MAS 探头测得的 ^{13}C 谱与氘代苯溶液中 BBO 探头测得的 ^{13}C 谱的化学位移一致, 且均具有液相谱图的高分辨率. 少许重水虽然不能使样品溶解, 但是极大地改善了橡胶分子的运动性, 特别是在旋转条件状态下的运动性, 这样导致 ^{13}C 的化学位移各向异性以及 $^1\text{H}-^1\text{H}$ 之间的同核偶极-偶极相互作用减小, 最终结果是谱线变窄, 灵敏度提高.

2. CP/ MAS 探头得到的固体 ^{13}C 谱的谱峰位置, 与 HR/ MAS 探头和 BBO 液相探头测得的谱峰位置相比, 基本上相同.

采用 HR/ MAS 探头得到的固体乳胶的 ^{13}C -DEPT 90, ^{13}C -DEPT 135 谱图如图 3 所示.

由液相 BBO 探头, HR/ MAS 探头得到的天然橡胶液相 ^1H 谱, 固体 ^1H 谱和天然橡胶乳胶 ^1H 谱如图 4 所示, H 的归属和化学位移值如表 3、4 所示.

表 3 BBO 探头得到的质子的归属和化学位移值

Table 3 Assignments of ^1H chemical shifts detected by BBO probe

Proton	δ (in C_6D_6)	Split
- CH_3	1.87	dual
> CH_2 (a)	2.30 ~ 2.33	dual
> CH_2 (b)	2.30 ~ 2.33	dual
- > CH	5.40	dual

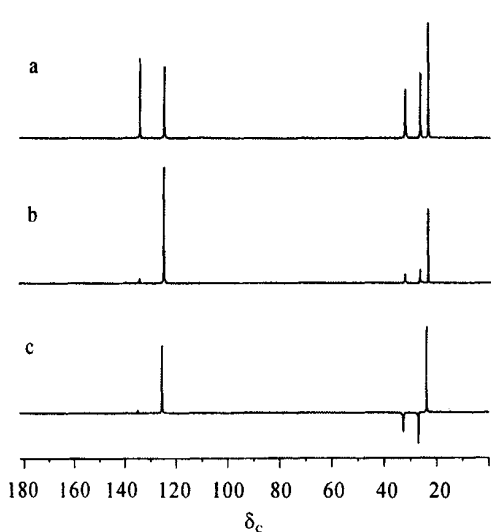


图 3 HR/MAS 探头得到的固体乳胶的¹³C, ¹³C-DEPT 90, ¹³C-DEPT 135 谱图(a, b, c)

Fig.3 ¹³C, ¹³C-DEPT 90 and ¹³C-DEPT 135 spectra of solid nature rubber in D₂O acquired by HR/MAS probe (a, b, c)

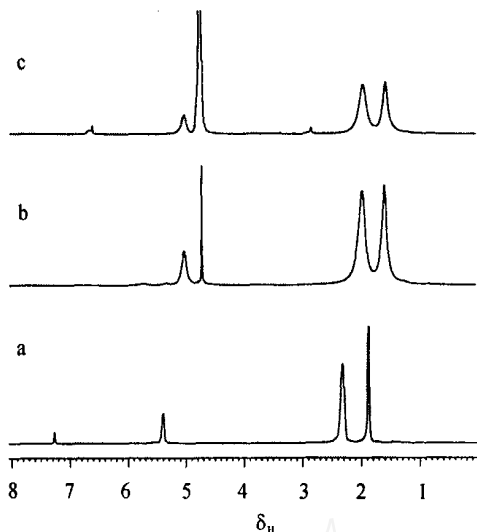


图 4 液相 BBO 探头得到的天然橡胶液相¹H 谱(a), HR/MAS 探头得到的固体¹H 谱(b)和天然橡胶乳胶¹H 谱(c)

Fig.4 ¹H spectra of nature rubber in C₆D₆ acquired by BBO probe (a), ¹H spectra of solid nature rubber (b) and latex (c) in D₂O acquired by HR/MAS probe

表 4 HR/MAS 探头得到的质子的归属和化学位移值

Table 4 Assignments of ¹H chemical shifts by HR/MAS probe

Proton	δ_{H} (in D ₂ O)	Split
- CH ₃	1.56	single
> CH ₂ (a)	1.96	single
> CH ₂ (b)	1.96	single
- > CH	5.01	single

从表中数据看出:

液相¹H 谱与 HR/MAS 得到的固相¹H 谱、乳液相¹H 谱相比, 质子谱峰种类相同化学位移值朝低场方向发生整体偏移 0.30; HR/MAS 测得的固相和乳液相¹H 谱有相同的化学位移值。由于¹H-¹H 的偶极-偶极相互作用一般都很大(> 10 kHz), 实验中采用的转速为 4 kHz, 不足以平均掉该相互作用, 所以用 CP/MAS 看不到¹H 的信号。

采用 HR/MAS 测得的 2D ¹H-¹H TOCSY 和¹H-¹³C HSQC 谱图也反映出乳胶的结构特征(如图 5 所示)。

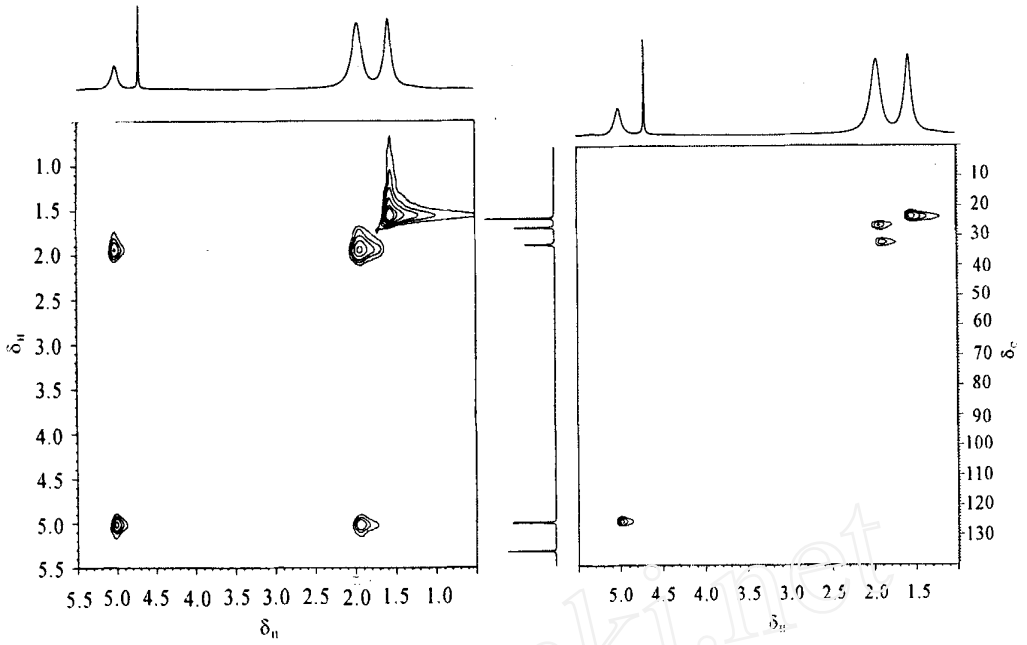


图 5 HR/MAS 探头得到的天然橡胶 2D ¹H-¹H TOCSY 和 ¹H-¹³C HSQC 谱图

Fig. 5 ¹H-¹H TOCSY and ¹H-¹³C HSQC spectra of solid nature rubber in D₂O acquired by HR/MAS probe

除利用 HR/MAS 可以高分辨探测乳胶固体的¹H 谱, 还采用 HR/MAS 探头对某高分子固体离子交换树脂进行的¹H 测试, 也可反映出该树脂的 - CH₃ 支链化结构(图 6)。

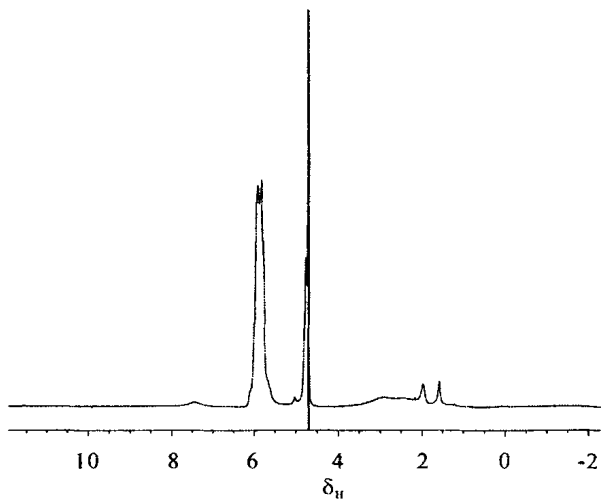


图 6 HR/MAS 探头得到的某高分子固体离子交换树脂的¹H 谱

Fig. 6 ¹H spectra of a solid ionic exchange resin in D₂O acquired by HR/MAS probe

3 结论

从上述比较可以得出:HR/MAS 探头在有重水作为锁场试剂的条件下,可以得到固体、半固体的高分辨¹H、¹³C 谱,¹³C-DEPT 90 和¹³C-DEPT 135 谱,并可对固体进行 2D NMR 实验. 克服了固体 CP/MAS 探头难以得到¹H 谱或者是¹³C 谱 *S/N* 比值可能较低,且存在谱峰被宽化的弱点.

参考文献:

- [1] 瑞士布鲁克公司北京代表处主办. 布鲁克通讯[J]. 2001, 12(14):6.
- [2] 邵荣荣, 胡红雨, 陈韵能, 等. 微量 OVARC 肽¹H NMR 谱线归属[J]. 波谱学杂志, 2001, 18(3):235~241.

¹H AND ¹³C NMR STUDY OF NATURAL RUBBER USING A HIGH RESOLUTION MAGIC ANGLE SPINNING PROBE: A COMPARISON STUDY

WANG Xiaojun, YUAN Zhi, ZHU Chengfei

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: 1D/2D ¹H and ¹³C NMR spectra of solid natural rubber, natural rubber latex and dissolved natural rubber in liquid phase were acquired using a BRUKER high-resolution magic angle spinning (HR/MAS) probe, a BRUKER solution broad bore (BBO) probe and a BRUKER solid CP/MAS probe. The results obtained from the three probes were compared. The results showed that high resolution ¹H and ¹³C spectra could be obtained for solid natural rubber and rubber latex by using the HR/MAS probe, suggesting that the HR/MAS probe, in terms of signal-to-noise ratio and signal line width, is more advantageous than the CP/MAS probe for NMR studies on solid natural rubber.

Key words: NMR, high resolution magic angle spinning (HR/MAS) probe, solid CP/MAS probe, solution BBO probe, natural rubber