

بررسی ساختار درشت مولکولها در محلول با روش طیف‌نمایی NMR

Structural Investigation of Macromolecules Using NMR Spectroscopy in Solution

معصومه باقری، سعید ابوالقاسمی فخری، علی‌اکبر انتظامی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

دریافت: ۷۳/۶/۲۶، پذیرش: ۷۳/۱۶/۱۷

چکیده

در چند سال اخیر استفاده از روش طیف‌نمایی NMR برای مطالعه زنجیرهای درشت مولکولی در محلول امکان دستیابی به اطلاعات ساختاری مفصلتری را فراهم ساخته است که مشاهده آنها با روشهای دیگر ممکن نبوده است. در این مقاله، اطلاعات به دست آمده درباره ساختار زنجیری برخی از پلیمرها ارائه می‌شود. این اطلاعات شامل خصوصیات پیکربندی فضاشیمیایی، ایزومری هندسی، مکان‌نظمی، شاخه‌دار شدن و ساختار کوپلیمرهاست. مطالعات ساختاری در مورد پلیمرهای متعددی صورت گرفته است که در این مقاله بحث به پلیمرهای زیر محدود می‌شود: پلی(متیل متاکریلات)، پلی پروپیلن، پلی استیرن، پلی بوتادی-ان، پلی ایزوپرن، پلی (وینیل فلئوراید) و پلی (وینیلیدن فلئوراید)، پلی اتیلن و سرانجام سیستم کوپلیمری وینیلیدن کلرید - ایزوبوتیلن، اتیلن - پروپیلن و استیرن - متیل متاکریلات. با تحلیل طیفهای NMR پلیمرهای یاد شده می‌توان توزیع مونومرهای دارای نظم فضایی خاص را به دست آورد و از مقایسه نتایج تجربی با روابط آماری انتشار، اطلاعاتی در مورد شیمی فضایی پلیمر و مکانیسم پلیمر شدن کسب کرد.

واژه‌های کلیدی: طیف‌نمایی NMR، ساختار درشت مولکولی، ایزومری فضایی، فضانظمی، مدل‌های آماری انتشار

Key Words: NMR spectroscopy, macromolecular structure, stereoisomerism, stereoregularity, propagation statistical models

مقدمه

زنجیر درشت مولکول فراهم می‌کند، در حالی که کاربرد روشهای طیف‌نمایی دیگر نظیر IR در تحلیل ساختارهای پلیمری بمراتب محدودتر است [۱]. مقایسه داده‌های طیفی با روابط آماری انتشار می‌تواند بسته به ماهیت نونومر، روش پلیمر شدن و شرایط واکنش اطلاعات دقیقی درباره مکانیسم واکنش ارائه دهد.

از آنجا که مکان‌نظمی (regioregularity) یک پلیمر در ارتباط مستقیم با خواص فیزیکی آن بویژه درجه تبلور است، بررسی این ویژگی ساختاری در برخی پلیمرها اهمیت فراوانی دارد. بدین منظور ^{13}C NMR به دلیل حساسیت زیاد جابه‌جایی شیمیایی هسته کربن به استخلافهای مجاور، کاربرد بیشتری پیدا کرده است. وضعیت

مبحث گسترده درشت مولکولها، زمینه مطالعات وسیعی را در طیف‌نمایی ^{13}C NMR و ^1H NMR فراهم می‌کند. با استفاده از فنون مختلف NMR می‌توان مسائلی مانند ساختار ترکیبات، توالیها (Sequences)، شاخه‌دار شدن، پیکربندی و صورتبندی زنجیر پلیمرهای سنتزی و زیستی و همچنین سینتیک و مکانیسم واکنش پلیمر شدن را توضیح داد.

بررسی ایزومرهای فضایی در پلیمرهای محلول با استفاده از فنون ^1H NMR و بویژه ^{13}C NMR با تفکیک زیاد (high resolution)، نتایج بسیار مشروحی را در زمینه توزیع واحدهای ایزومر فضایی در

ناجور آرایش (mm یا mr) است. این مطلب درباره آرایش‌مندیهای چهارتایی و بالاتر نیز صادق است.

مدل برنولی مربوط به حالتی است که در آن تنها واحد انتهایی زنجیر در حال انتشار بر احتمال افزایش مونومر به زنجیر مؤثر است. در این مدل، احتمالات تشکیل سه تاییها از روابط زیر پیروی می‌کنند:

$$[mm] = P_m^2 \quad (1)$$

$$[mr] = 2P_m P_r \quad (2)$$

$$[rr] = (P_r)^2 \quad (3)$$

که P_r و P_m به ترتیب احتمال تشکیل دو تاییهای مزو و راسمیک بوده و رابطه بین آنها $P_r = 1 - P_m$ است. روابط مربوط به آرایش‌مندیهای چهارتایی و بالاتر به طریق مشابه به دست می‌آید [۱].

در مدل مرتبه اول مارکوف، پیکربندی مونومر ماقبل آخر نیز در پیکربندی مونومر وارد شده و مؤثر تلقی می‌شود. بر این اساس چهار احتمال P_{rr} ، P_{rm} ، P_{mr} ، P_{mm} را خواهیم داشت. دو احتمال اول مربوط به افزایش مزو و راسمیک مونومر بر زنجیری است که دو مونومر انتهایی و ماقبل آخر نسبت به هم آرایش مزو دارند و دو احتمال بعدی بیانگر افزایش مزو و راسمیک مونومر به زنجیری است که در آن دو مونومر انتهایی و ماقبل آخر نسبت به هم راسمیک‌اند.

تفسیر طیفهای $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ با قدرت تفکیک بالا، امکان تعیین توزیع چنین توالیهای فضایی را در بسیاری از پلیمرها فراهم کرده است و مقایسه این داده‌ها با نتایج حاصل از مدل‌های یادشده می‌تواند چگونگی تبعیت پلیمر شدن از این مدل‌ها را مشخص سازد.

بررسی ساختار زنجیرهای پلیمری با استفاده از طیف‌نمایی NMR در محلول پیکربندی فضاشیمیایی

اطلاعات بسیار آموزنده و مفیدی را می‌توان با استفاده از NMR درباره شیمی فضایی پلیمرها به دست آورد. با به کارگیری این فن جزئیاتی آشکار می‌شود که با سایر روش‌ها نمی‌توان به آنها دسترسی پیدا کرد. در بخش بعد به چند مورد اشاره می‌شود.

پلی (متیل متاکریلات): PMMA نخستین پلیمری است که در سال ۱۹۶۰ آرایش‌مندی آن به طور موفقیت آمیزی با استفاده از روش $^1\text{H NMR}$ بررسی شده است [۴]. انتخاب این پلیمر برای مطالعه از آن جهت مناسب است که جفت شدن مجاور در ساختار واحد مونومری آن حذف شده است. شیلینگ و بوی [۵] طیف این پلیمر را به وسیله $^1\text{H NMR}$ با قدرت تفکیک بالا به دست آوردند (شکل ۱). در این طیف و سایر

شاخه‌دار شدن زنجیرهای کربنی که اثر بسزایی بر خواص فیزیکی پلیمر و در نتیجه کاربرد آن دارد، یکی از مهمترین مسائل قابل بررسی با فن $^{13}\text{C NMR}$ است. با استفاده از فن $^{13}\text{C NMR}$ می‌توان اطلاعات مفصلی درباره نوع شاخه‌ها و توزیع آنها به دست آورد که با سایر فنون چنین امکانی وجود ندارد. مهمترین کاربرد دیگر $^{13}\text{C NMR}$ مطالعه خصوصیات ساختاری مختلف کوپلیمرهاست. فن یادشده براحتی امکان دستیابی به نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها را از روی اندازه‌گیری توالیهای مونومری فراهم می‌سازد.

تفاوت اساسی طیفهای NMR پلیمرها با طیفهای مربوط به ترکیبات آلی مستداول، پهنای زیاد جذبه‌است که این امر مانع آشکار سازی اختلاف‌های کوچک در جابه‌جایی شیمیایی یا شکاف‌نگیهای حاصل از جفت شدن می‌گردد. با وجود این، بالا بردن دمای نمونه که نتیجه آن افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر و نیز کاهش گرانشی محلول است باعث باریکتر شدن جذبه‌ها می‌شود و تفکیک را بهبود می‌بخشد. استفاده از طیف‌سنجیهای با میدان بالا (high field) نیز برای انجام چنین مطالعاتی با هدف رسیدن به قدرت تفکیک قابل قبول مفید است [۲]. اخیراً پیشرفتهای زیادی در کاربرد فنون متنوع NMR، از جمله NMR دو بعدی، در زمینه پلیمرها حاصل شده است. افزون بر این با توجه به توسعه سریع طیف‌نمایی NMR حالت جامد، اهمیت فنون NMR در بررسی درشت مولکولها افزایش یافته است.

در این مقاله، تجربیات به دست آمده در زمینه ساختار زنجیرهای پلیمری با استفاده از طیف‌نمایی NMR در محلول ارائه می‌شود.

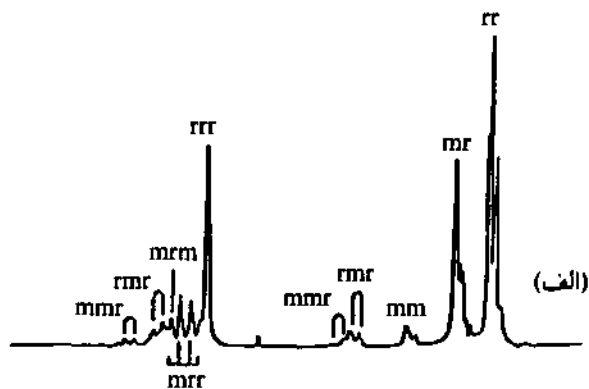
بحث

در این بخش مدل‌های آماری انتشار و بررسی ساختار زنجیرهای پلیمری با استفاده از طیف‌نمایی NMR در محلول بحث می‌شوند.

مدلهای آماری انتشار

برای شروع بحث اصلی اشاره به این نکته ضرورت دارد که از حدود سالهای ۱۹۶۰ برای استفاده از اطلاعات تجربی (طیفها) و استخراج نتایج نهایی در مورد ویژگیهای پلیمرهای فضامنظم (stereoregular)، توجه به مدل‌های آماری جلب شده است. برای توجیه ریاضی پلیمرهای فضامنظم، مدل‌های آماری برنولی و مدل مرتبه اول مارکوف به کار گرفته شده‌اند [۳، ۱]. روابط آماری با در نظر گرفتن توالی پیکربندیهای مختلف ممکن در زنجیر پلیمرها به دست می‌آید. توالیهای شامل دو واحد مونومری زیر عنوان دو تایی (diad) بر دو گونه‌اند: دو تایی هم آرایش یا راسمیک (r) و دو تایی تک آرایش یا مزو (m). بدین ترتیب، آرایش‌مندی سه تایی (triatcicity)، سه تاییها (triads) را تشریح می‌کند که شامل سه نوع هم آرایش (rr)، تک آرایش (mm) و

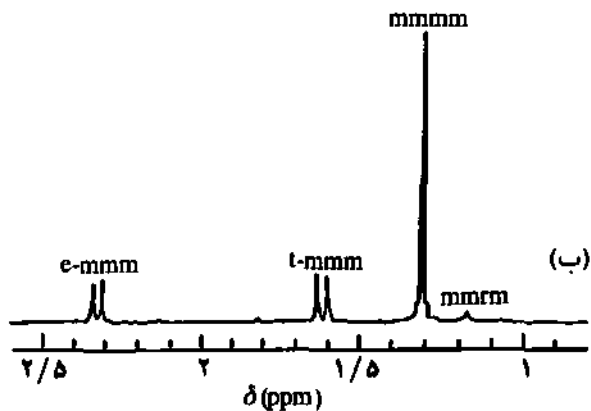
درجه دوم دارای دو پروتون هم ارز شیمیایی است و بر این اساس، پیک منفردی در ناحیه ۱/۹ ppm برای پروتونهای متیلن با توالی سه تایی راسمیک (rrr) در طیف الف مشاهده می شود، در حالی که دو تایی m به جهت داشتن یک محور تقارن درجه دوم دارای دو پروتون ناهم ارز است و جفت شدن آنها منجر به دو پیک دو تایی با ثابتهای جفت شدن یکسان می شود. در طیف پلیمر تک آرایش، پیکهای مربوط به پروتونهای اریتر و تریو در چهار تاییهای مزو به ترتیب در نواحی ۲/۳



شکل ۲- توالیهای دو تایی موجود در پلی (متیل متاکریلات).

و ۱/۶ ppm مشاهده می شود.

بدین ترتیب ملاحظه می شود که ¹H NMR، اطلاعات مربوط به شیمی فضایی مطلق زنجیرهای پلیمری را بدون نیاز به X-ray یا سایر روشها فراهم می سازد. منطقه جابه جایی شیمیایی متیل در پلیمر هم آرایش شامل سه پیک با شدتهای کاملاً متفاوت است که به گروههای α-متیل در واحد مونومر مرکزی سه توالی ممکن از سه تاییهای الف تاج شکل ۴ نسبت داده شده است.

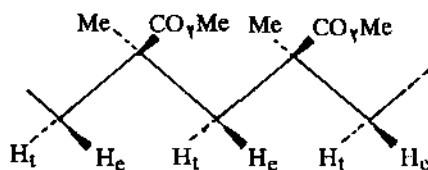


شکل ۱- طیف ¹H NMR (۵۰۰ MHz) پلی (متیل متاکریلات): (الف) غالباً هم آرایش و (ب) تک آرایش. رزونانسهای مربوط به متیل استر نشان داده نشده اند [۴].

طبعاً جابه جایی شیمیایی پروتونهای متیل مرکزی در این سه تاییها با هم متفاوت است. اندازه گیری شدتهای نسبی پیکهای مربوط به rr, mr, و mm، α-متیل می تواند نمایش صحیحی از توزیع آماری در ساختار پلیمر را به دست دهد. از داده های ارائه شده در حالت های مختلف سه تایی برای دستیابی به مکانیسم انتشار استفاده می شود. چنانکه تشکیل زنجیر از مدل آماری برنولی پیروی کند، از معادلات ۱ تا ۳ می توان بهره گرفت. بدین ترتیب در شکل ۱، طیف الف بر خلاف طیف ب مطابقت خوبی با این مدل آماری ساده نشان می دهد.

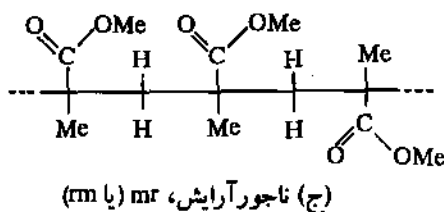
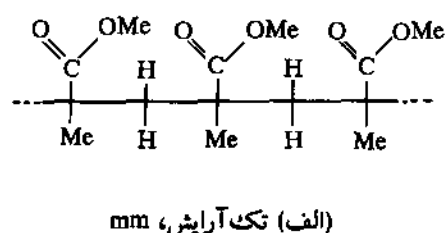
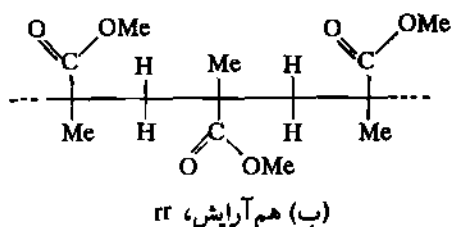
طیفهای NMR ارائه شده در این مقاله جابه جایی شیمیایی، δ، نسبت به TMS است. طیف الف شکل ۱ مربوط به PMMA تهیه شده با آغازگر رادیکالی و طیف ب مربوط به پلیمر تهیه شده با فلوتوریل لیتیم در تولوئن (آغازگر آنیونی) است. اثر زیاد ماهیت آغازگر بر محصول در تفاوت های چشمگیر این دو طیف مشهود است. هر دو طیف شامل دو منطقه رزونانسهای متیلنی و متیلی است. منطقه متیلنی در طیف پلیمر تک آرایش که شامل دو پیک دو تایی t-mmm و e-mmm است، به پروتونهای تریو (t) و اریتر (e) اشاره دارد که در شکل ۲ نشان داده شده است.

در شکل ۱ ساختار ریز در هر دو منطقه متیلن و متیل آشکار است. در طیف الف این جذبه های ریز به رزونانس قسمتهای نامنظم فضایی زنجیر مربوط است. تخصیص این رزونانسها به توالیهای طولانی تر بر اساس احتمالات برنولی صورت گرفته است (پیکهای mmm, mmmr, rmmr, و mrr). در طیف ب چنین رزونانسهایی کمتر به چشم می خورد. تعداد توالیهای یکبرندی (یا n تاییها) که به طور تجربی قابل تشخیص اند و با N(n) نشان داده می شوند، از رابطه زیر به دست می آید:



شکل ۲- ساختار متیلنی با پروتونهای تریو و اریتر.

$$N(n) = 2^{n-2} + 2^{n-1} \quad (۴)$$



شکل ۴- سه توالی ممکن از سه تاییهای موجود در پلی (متیل متاکریلات).

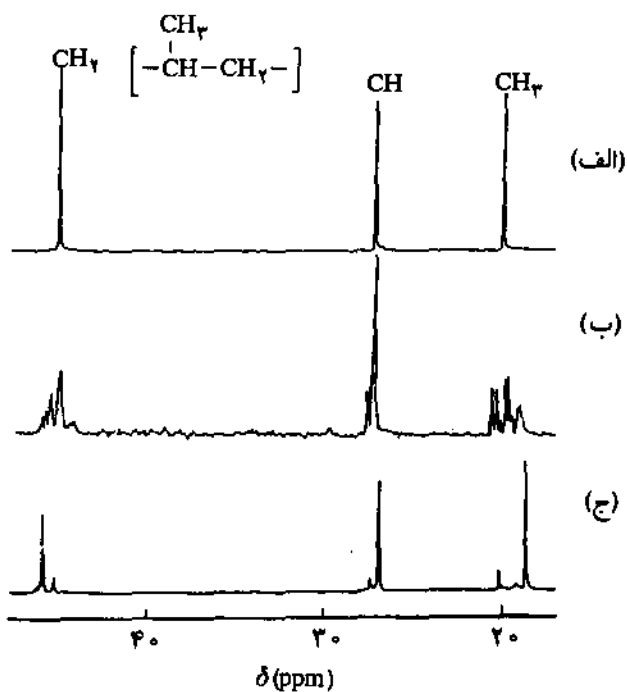
شده است که در آن C_{α} همان کربن متینی و C_{β} زنجیر پلیمری را نشان می دهد. بسته به موقعیت فضایی C_{β} و CH_3 نسبت به C_{α} ، سه صورتبندی ترانس (t)، کج (+) و کج (-) مطابق شکل ۷ وجود خواهد داشت. چنانچه ملاحظه می شود، وقتی زنجیر در وضعیت ترانس یا کج (-)

در صورتی که n زوج باشد، $m=n/2$ و اگر n فرد باشد، $m=(n-1)/2$ است. طبقاً با مشاهده چنین توالیهایی بهتر می توان در جستجوی مکانیسم پلیمر شدن بود.

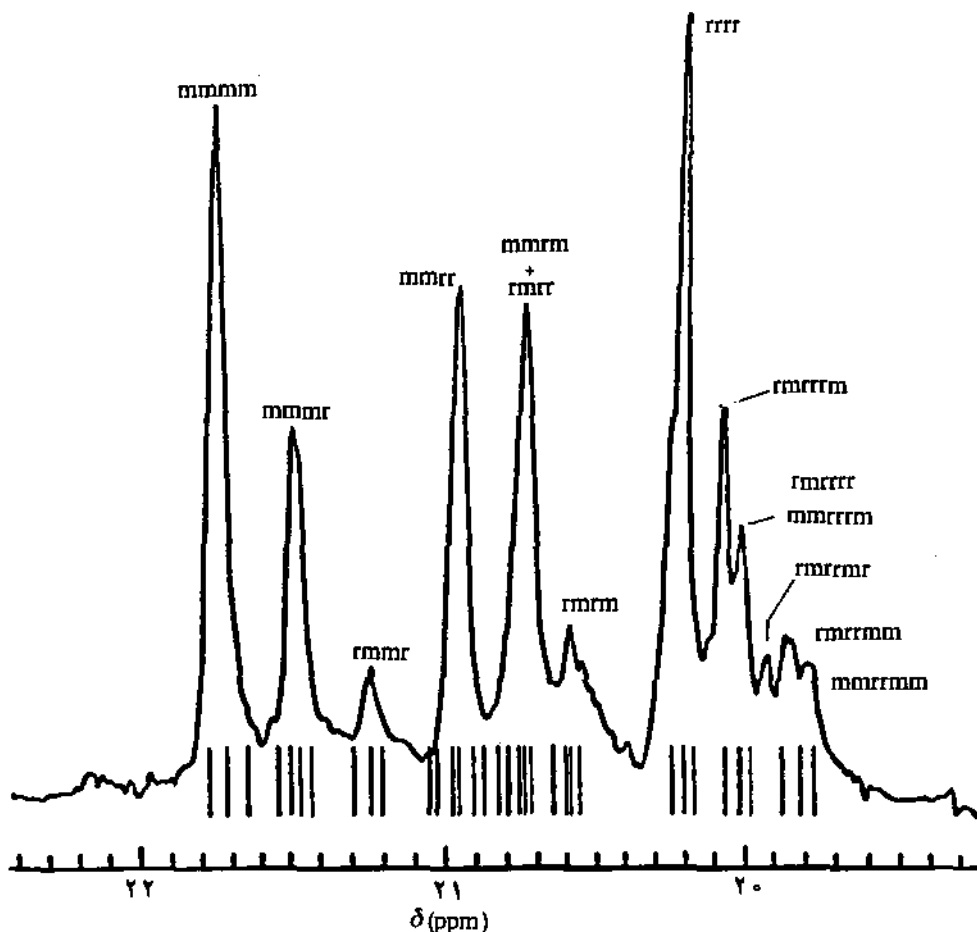
پلی پروپیلن: طیف پروتون پلی پروپیلن (PP) با جفت شدن مجاور پروتونهای زنجیر اصلی پیچیده تر می شود، بنابراین طیفهای ^{13}C NMR مربوطه مورد بررسی قرار گرفته است [۶]. از آنجا که در فن تفکیک طیفی بیشتری در مقایسه با 1H NMR وجود دارد، استفاده از فن یاد شده بیشتر برای مطالعه پلیمرهای هیدروکربنی رضایت بخش است. به طوری که با به کارگیری این فن می توان بی نظمیهای ساختاری جزئی ولی مهم را نیز تشخیص داد [۷].

جابه جایی شیمیایی ^{13}C نسبت به صورتبندی زنجیر پلیمر و بنابراین بیکربندی فضاشیمیایی به دلیل اثر قوی آن بر صورتبندی بسیار حساس است.

طیف ^{13}C NMR (۲۵MHz) که شیلینگ آن را گزارش کرده است [۸] برای پلی پروپیلن تک آرایش، هم آرایش و بی آرایش در محلول ۲۰٪ تری کلروبنزن در شکل ۵ نشان داده شده است. تونلی و شیلینگ سه ناحیه مختلف طیفی متیلی، متیلنی و متینی را تفسیر کرده اند [۹]. ناحیه متیل که شامل رزونانسهای مربوط به ده توالی ممکن پنج تایی است، در شکل ۶ نشان داده شده است. در این ناحیه، جابه جایی شیمیایی هفت تاییها را می توان مشاهده کرد که با طیف خطی محاسبه شده بر اساس اثر γ -کج (gauche, g) مقایسه شده است. در این مطالعه جابه جایی شیمیایی ^{13}C با استفاده از مدل حالت ایزومری چرخشی (rotational isomeric state, RIS) و سوتر-فلوری نیز پیش بینی شده است [۱۰]. در شکل ۷ صورتبندیهای مختلف یک زنجیر PP نشان داده



شکل ۵- طیف ^{13}C NMR (۲۵MHz) سه نمونه پلی پروپیلن: (الف) تک آرایش، (ب) بی آرایش و (ج) هم آرایش در محلول ۲۰٪ (وزنی-حجمی) ۴،۲،۱- تری کلروبنزن در $140^\circ C$ [۸].



شکل ۶- طیف ^{13}C NMR (۹۰ MHz) ناحیه متیل پلی پروپیلن ناجور آرایش. طیف خطی، جابه جاییهای شیمیایی ۳۶ توالی هفت تایی متیل را نشان می دهد که به وسیله مدل RIS و بر اساس γ -کج محاسبه شده است [۹].

شش تایی و هفت تایی متیل حاصل شده است. مثلا:

$$(mmmmmm) = (mmmmmm) + \frac{1}{4}(mmmmmr)$$

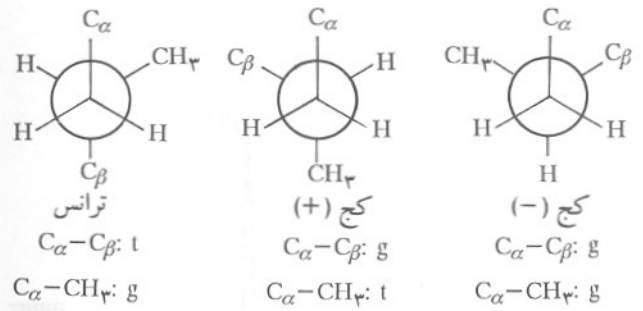
به همین ترتیب، انتگرال گیری از رزونانسهای هفت تایی متیلنی به شدتهای تخمینی مربوط به توالیهای کربن متین منجر می شود. پژوهشگران یاد شده با استفاده از شدتهای رزونانس تخمینی در هر ناحیه از طیف، کارآیی محاسبات مختلف آماری در پلیمر شدن PP ناجور آرایش را آزموده اند. نتایج حاصل از آزمونهای آماری برنولی و درجه اول مارکوف بیانگر انحراف ساختار پلیمر از این مدلهاست و بنابراین هیچ مدل آماری ساده ای را در مورد PP ناجور آرایش نمی توان به کار گرفت [۶].

پلی استیرن: نخستین طیف گزارش شده در مورد پلیمرهای سنتزی به پلی استیرن (PS) مربوط است که پلیمر تک آرایش آن در سال ۱۹۵۵

است، گروه متیل نسبت به کربن متینی (C_{α}) در موقعیت کج قرار می گیرد. بنابراین، گروه متیل بسته به صورت بندی زنجیر، مقادیر متفاوتی از آثار کج را متحمل می شود. جابه جایی شیمیایی کربن برای ۳۶ توالی پیکربندی هفت تایی، با استفاده از جمعیتهای محاسبه شده نظری برای حالات کج و ترانس پیوندهای زنجیر اصلی متصل به کربن متین، به طور جداگانه قابل پیش بینی است.

جابه جایی شیمیایی C_{α} و C_{β} به عنوان تابعی از پیکربندی فضاشیمیایی را نیز می توان به طریق مشابه محاسبه کرد. در دو ناحیه جذبی دیگر (متیلنی و متینی)، مقایسه طیف تجربی با طیف خطی محاسبه شده برای کربن متیلنی در توالی شش تایی و کربنهای متینی در توالی پنج تایی توسط تونلی و شلینگ انجام شده و توافق خوبی بین موقعیتهای خطوط جذبی و شدتهای مربوطه حاصل شده است [۶]. اشاره می شود که شدتهای تخمینی برای رزونانسهای شش تایی متینی از انتگرال گیری رزونانسهای هفت تایی متیل و روابط بین شدتهای

یک رزونانس پهن ($\delta = 1/4 - 1/7 \text{ ppm}$) نتیجه همپوشانی رزونانسی مربوط به توالیهای چهارتایی است. جذب پروتونهای متیلن (با دوپروتون ناهمسان) در طیف الف شکل ۸ در نتیجه جفت شدن همزمان به هشت پیک شکافته شده است، در حالی که این جذب در نوع هم آرایش به سه پیک ناشی از جفت شدن مجاور شکافته می شود که بیانگر همسانی دوپروتون متیلنی است.



شکل ۷- صورتبندیهای زنجیر پلی پروپیلن [۱۰].

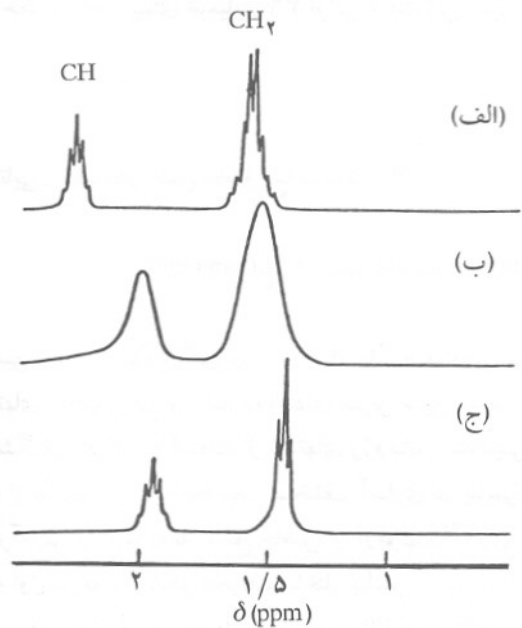
طیف ^{13}C NMR پلی استیرن، دارای اطلاعات مشروح در مورد ریز ساختار پلیمر یاد شده است. مطابق نتایج حاصل، پیک مربوط به $\text{C}-1$ فنیل برای تعیین نظم فضایی مهمتر از پیکهای کربن متیلنی است. در شکل ۹ طیف ^{13}C NMR مربوط به $\text{C}-1$ فنیل سه نوع PS نشان داده شده که در $67/8 \text{ MHz}$ ، حلال $4,2,1$ -تری کلروبنزن و دمای 130°C برداشت شده است [۱۲].

توسط ناتا [۵] کشف شد. فن ^1H NMR با فرکانس پایین (40 MHz) توان آشکار ساختن اختلاف جابه جایی شیمیایی مربوط به پروتونهای متیلن مزو را در پلیمر یاد شده نداشت. این ابهام با به کارگیری فرکانسهای بالاتر برطرف شد، به طوری که در فرکانس 220 MHz اختلافی برابر 0.59 ppm بین این دو پروتون مشاهده گردید [۱۰]. سپس ایشیهارا و پژوهشگران دیگر PS هم آرایش دارای نظم فضایی زیاد را با پلیمرهای ناجور آرایش و تک آرایش با استفاده از فنون مختلف از جمله NMR مقایسه کرده [۱۱، ۱۲] و طیف ^1H NMR پروتونهای متیلن و متیلن سه نوع پلی استیرن را در فرکانس $270/1 \text{ MHz}$ در حلال $4,2,1$ -تری کلروبنزن و دمای 130°C گزارش کرده اند (شکل ۸).

در طیف PS ناجور آرایش، پنج پیک اصلی در محدوده $146/7 - 145/12 \text{ ppm}$ مشاهده می شود که به توالیهای پیکربندی گوناگون نسبت داده است. پیک تیز و منفرد در طیف PS تک آرایش ($\delta = 146/24$) را به پیکربندی پنج تایی mmmm و پیک مشابه در طیف PS هم آرایش در میدان بالاتر را به پیکربندی سه تایی rr یا پنج تایی rrrr نسبت داده اند. در این بررسی به استناد سطوح زیر پیکها میزان هم آرایشی نمونه مورد آزمایش بیش از ۹۸٪ تعیین شده است.

جذب پروتون متیلن در پلی استیرن ناجور آرایش به صورت

ایزومری هندسی در پلیمرهای دی انی بسادگی توسط NMR قابل تشخیص و مطالعه است. علاوه بر ساختارهای سیس (Z) و ترانس (E) در زنجیر اصلی این نوع پلیمرها، ایزومری دیگری نیز بسته به شیوه افزایش مونومرها به یکدیگر حاصل می شود. در اصل ایزومرهای مختلف بوتادی ان (شکل ۱۰ الف تا د) را می توان به صورت خالص و با انتخاب کاتالیزورهای مناسب کوئوردینانسی تهیه کرد [۱۳].

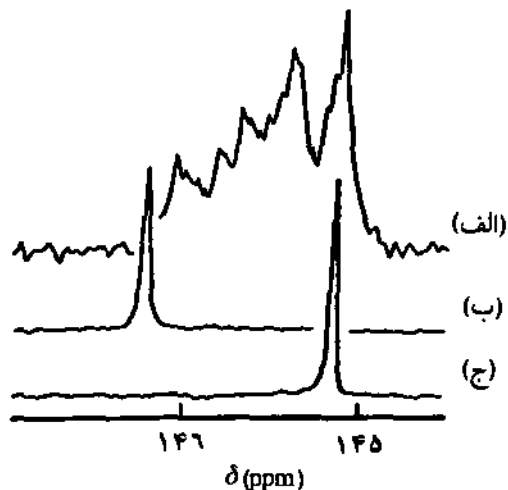


شکل ۸- طیف ^1H NMR (270 MHz) پروتونهای زنجیر اصلی سه نوع پلی استیرن: (الف) تک آرایش، (ب) ناجور آرایش و (ج) هم آرایش [۱۲].

پلی بوتادی ان: با اینکه ^1H NMR در بررسی ایزومری هندسی مفید است، اما ^{13}C NMR از آن بسیار مناسبتر است. در شکل ۱۱ طیف ^{13}C NMR ($50/3 \text{ MHz}$) مربوط به سیس- $4,1$ -پلی بوتادی ان و ترانس- $4,1$ -پلی بوتادی ان در محلول کلروفرم دوتریم دار نشان داده شده است [۵]. کربنهای آلکنی به میزان کمتر و کربنهای متیلنی بر مراتب بیشتر نسبت به ایزومری هندسی حساس اند و اساساً این کربنها در پلیمرسیس پوشیده ترند (δ حدود 8 ppm) که بدون شک به اثر پوششی (screening effect) γ -کج مربوط است. طیف زنجیرهای با ساختار مختلط، به دلیل آثار توالیهای مختلف ممکن پیچیده تر است.

ژلینسکی طیف ^{13}C NMR پلی بوتادی ان تهیه شده با آغازگر رادیکالی را در $50/3 \text{ MHz}$ گزارش کرده است [۵]. جذبهایی منفرد در ناحیه رزونانسی کربن آلکنی، به کربنهای آلکنی حاصل از

۴،۱- پلی ایزوپرن را شیلینگ در ۲MHz / ۵۰ گزارش کرده [۵] که در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در این مورد نیز کرنهای CH_۲ و CH_۳ در ایزومر سیس بیشتر از نوع ترانس یکدیگر را می پوشانند. طیف الف مربوط به لاستیک طبیعی کاتوچوی برزیلی با نظم فضایی خیلی بالاست و تقریباً فاقد ساختارهای ترانس است. مقایسه طیف دو ایزومر سیس و ترانس لاستیک سنتزی یادشده بخوبی اختلاف پوشیدگی (shielding) مربوط به کرنهای متیلنی را نشان می دهد. در ایزومر سیس دو قطعه زنجیری شامل CH_۲ شماره ۱ و ۴ یکدیگر را می پوشانند. این امر باعث می شود که رزونانس مربوط به کرن متیلن شماره یک در ایزومر سیس نسبت به ترانس، در میدانهای بالاتر مشاهده شود. برعکس دو گروه CH_۲ و CH_۳ شماره ۴ در ایزومر ترانس بیشتر از ایزومر سیس یکدیگر را می پوشانند، بنابراین پیک مربوط به CH_۳ پلیمر ترانس در میدانهای قویتر نسبت به پلیمر سیس مشاهده می شود.



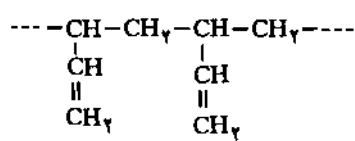
شکل ۹- طیف ^{۱۳}CNMR (۶۷/AMHz) ۱- C فنیل سه نوع پلی استیرن: (الف) ناجور آرایش، (ب) تک آرایش و (ج) هم آرایش [۱۲]

نظم ناحیه‌ای

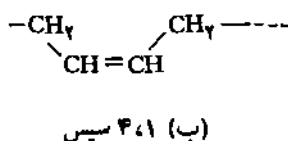
مونومرهای وینیلی استخلاف دار نامتقارن در شکل ۱۳ به دو صورت سر به دم (الف) و سر به سر یا دم به دم (ب) انتشار می یابند. مشاهدات تجربی بیانگر برتری افزایش سر به دم نسبت به سر به سر است، به طوری که شدت افزایش سر به سر با وقوع افزایش سر به دم کاهش می یابد و منجر به بروز نظم مختلط (ج) می شود که در آن سهم ب کمتر از الف است. واحدهای سر به سر یا دم به دم در شکل ۱۳ ج واحدهای وارونه (inverted units) نامیده می شوند. ساختار با نظم مختلط در پلیمر شدن حلقه باز نیز به چشم می خورد (شکل ۱۳ د).

نکته قابل توجه اینکه در اتیلنهای استخلاف شده با فلوتور نکه (F) تشکیل واحدهای وارونه فراوانتر است، که علت آن نیاز فضایی کم اتمهای فلوتور است. وجود F روی پلیمرها مطالعه دقیق آنها را با فن

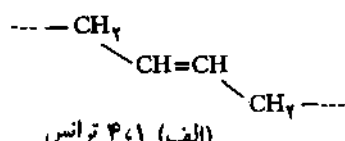
افزایش ۲،۱ و نیز ۴،۱ نسبت داده شده است. رزونانسهای کرن آلیفاتیک مربوط به گروههای متیلنی، ناشی از افزایش ۴،۱ (و ۲،۱) در میدان بالاتر از منطقه آلکنی ظاهر شده است. در این منطقه پیکهای اصلی مربوط به گروههای متیلن میانی در واحدهای پلیمری سیس-سیس (از افزایش ۴،۱) و گروههای متیلن میانی در واحدهای ترانس-ترانس یا سیس-ترانس است. در این طیف رزونانسهای کوچک مربوط به توالیهای شامل واحدهای ۱ و ۲ را نیز می توان مشاهده کرد. شبیه سازی کامپیوتری با فرض توزیع تصادفی ایزومرهای فضایی مختلف، مطابقت رضایت بخشی با نتایج تجربی دارد و مؤید آن است که انتشار رادیکال آزاد در پلیمر شدن بوتادی ان با توجه به تولید چنین ساختارهای ایزومری، فرایندی از نوع برنولی است. پلی ایزوپرن: طیف ^{۱۳}CNMR مربوط به انواع سیس-۴،۱ و ترانس -



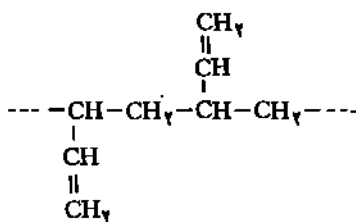
(ج) ۲،۱ تک آرایش



(ب) ۴،۱ سیس



(الف) ۴،۱ ترانس



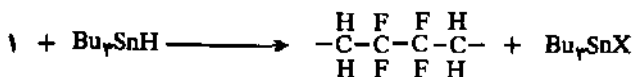
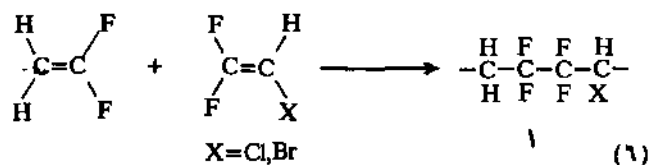
(د) ۲،۱ هم آرایش

شکل ۱۰- ایزومرهای مختلف بوتادی ان [۱۳]

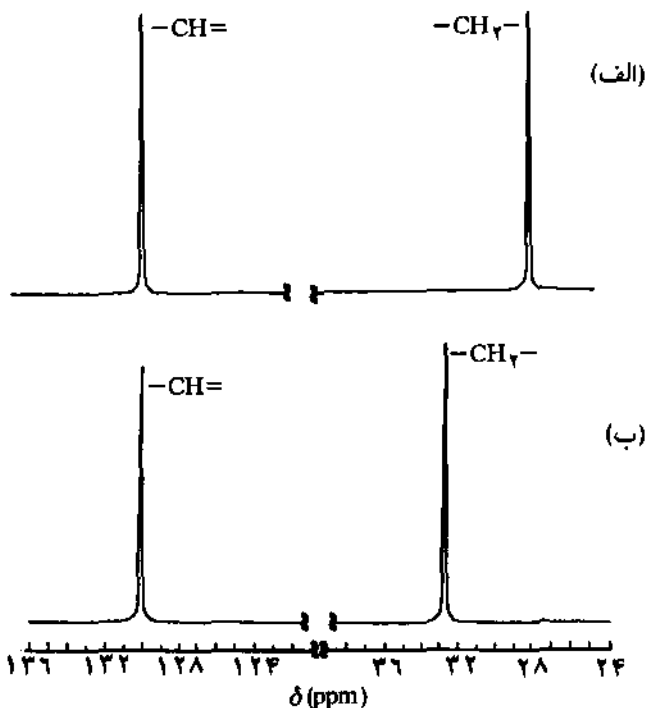
پلیمر حاصل از این روش عاری از بی‌نظمی ناحیه‌ای است، زیرا نیاز اتم Cl به فضای بیشتر از افزایش سر به سر مونومرها جلوگیری می‌کند. این مسئله در طیف ب که در آن تمام رزونانسها بجز A حذف شده‌اند، نمایان می‌شود. ^{19}F NMR دو بعدی تخصیص خطوط جذبی با جزئیات بیشتر را به توالیهای پیکربندی پنج‌تایی امکان‌پذیر کرده است [۱۴].

پلی (وینیلدن فلوئورید): این ترکیب از مدت‌ها پیش شناخته شده است. ویلسون در سال ۱۹۶۵ وجود واحدهای وارونه را در آن مشاهده کرد که بعدها توسط پژوهشگران دیگر تایید شد [۱۵]. تعداد واحدهای وارونه در یک توالی سر به دم (شکل ۱۶)، بستگی به دما دارد و در محدوده ۳/۵ تا ۶ درصد در شرایط سنتزی متغیر است [۱۶]. از آنجا که این محدوده تغییرات و در نتیجه تغییر خواص پلیمرها خیلی کم است، تهیه پلی (وینیلدن فلوئورید)هایی با توالیهای مونومر نامنظم ناحیه‌ای بسیاری انجام گرفته است، تا بررسی ارتباط ساختار و خواص با جزئیات بیشتری امکان‌پذیر گردد.

رزونانسهای ناشی از وجود واحدهای وارونه در طیف ^{19}F (۱۸۸MHz) در شکل ۱۷ نشان داده شده است [۱۷]. در کار اصلی ویلسون تخصیص رزونانسها بر اساس ترکیبات مدل انجام گرفته است [۱۸]. کایز و کومتانی برای افزایش تعداد وارونگی از روش دیگر (طبق معادله ۶) استفاده کرده‌اند [۱۶].



معلوم شده است که مونومرهای کلردار و برم‌دار از محل کربن CF₂ اتصال می‌یابند تا پیش پلیمر را ایجاد کنند. این پلیمر در اثر کلرزادایی یا برم‌زادایی به ایزومر ناحیه‌ای (regioisomer) پلی (وینیلدن فلوئورید) تبدیل می‌شود. میزان نقصهای (defects) ایجاد شده، بسته به نسبت مولی در مونومر اولیه، از ۱۱ تا ۲۳ درصد تغییر می‌کند. طیفهای ^{19}F (۴۷۰ MHz) برای پلیمرهای شامل ۳/۵، ۱۵ و ۲۳ درصد نقص با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۱۶]. این طیفها نسبت به وجود نقصهای توالی ناحیه‌ای خیلی حساس‌اند، به طوری که با زیاد شدن میزان نقص شدت پیکهای موجود افزایش می‌یابد. مقایسه مشابهی با استفاده از طیف‌نمایی IR انجام گرفته است، ولی حساسیت طیفهای NMR در مقایسه با IR بر مراتب بیشتر است. تخصیص پیکها در توالیهای هفت‌تایی با استفاده از ^{19}F (۲DNMR) نیز انجام شده است [۵].

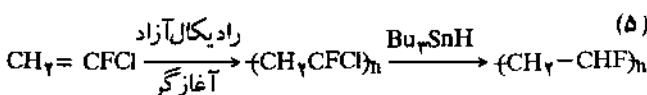


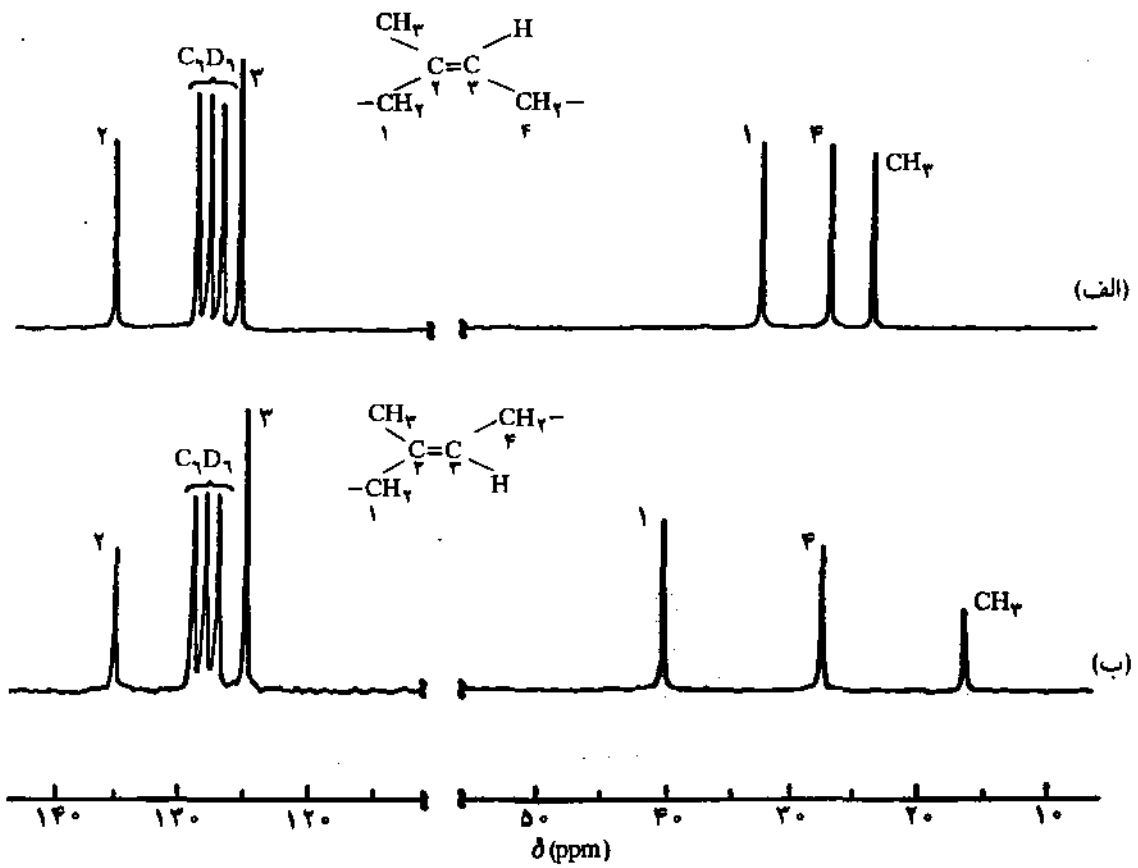
شکل ۱۱ - طیف ^{13}C NMR (۵۰/۳ MHz) در CDCl₃ و دمای ۴۰ °C: (الف) سیس - ۴، ۱ - پلی‌بوتادیان و (ب) ترانس - ۴، ۱ - پلی‌بوتادیان [۵].

NMR ممکن می‌کند، زیرا هسته F از نظر حساسیت به پدیده NMR بلافاصله بعد از پروتون قرار دارد. این هسته جابه‌جاییهای شیمیایی زیادی را در بر می‌گیرد، که می‌تواند تغییرات ساختاری را به طور دقیقتر بیان کند.

پلی (وینیل فلوئورید): نیاز فضایی نسبتاً کم اتم فلوئور باعث شده است که این پلیمر عمدتاً شامل واحدهای سر به سر باشد. کومتانی و کایز طیف ^{19}F NMR (۱۸۸MHz) این پلیمر را در محلول ۸ درصد DMF-d₇ و دمای ۳۰ °C گزارش کرده‌اند [۵] که در شکل ۱۴ نشان داده شده است. در این طیف جفت شدن ^1H و ^{19}F با تابش‌دهی پروتون حذف و خطوط جذبی با حروف A، B، C و D به شکل ۱۵ مربوط شده است.

علامتهای m و r بدون خط زیرین (ساختارهای الف و ب) اشاره بر وجود استخلاف در موقعیتهای ۳، ۱ دارد و علامتهای m و r با خط زیرین (ساختارهای ج و د) نشان دهنده وجود استخلاف در موقعیتهای ۲، ۱ است. واضح است که در رزونانسهای نوع B، دو ساختار m_r و m_m کاملاً متفاوت هستند. طیف ب شکل ۱۴ مربوط به پلی (وینیل فلوئورید) تهیه شده از مسیر زیر است:

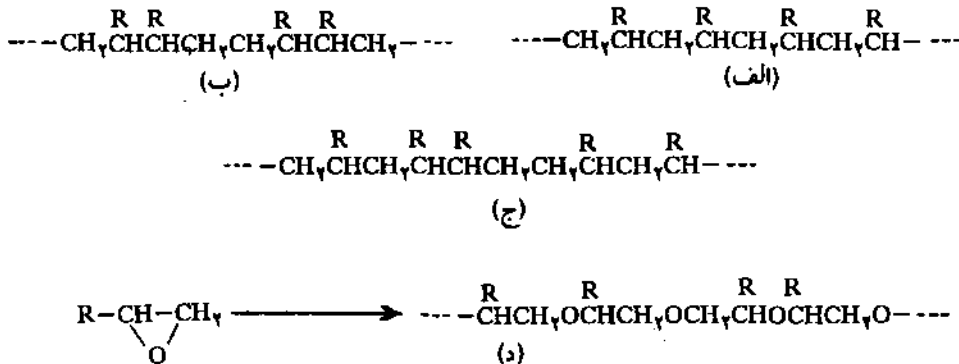




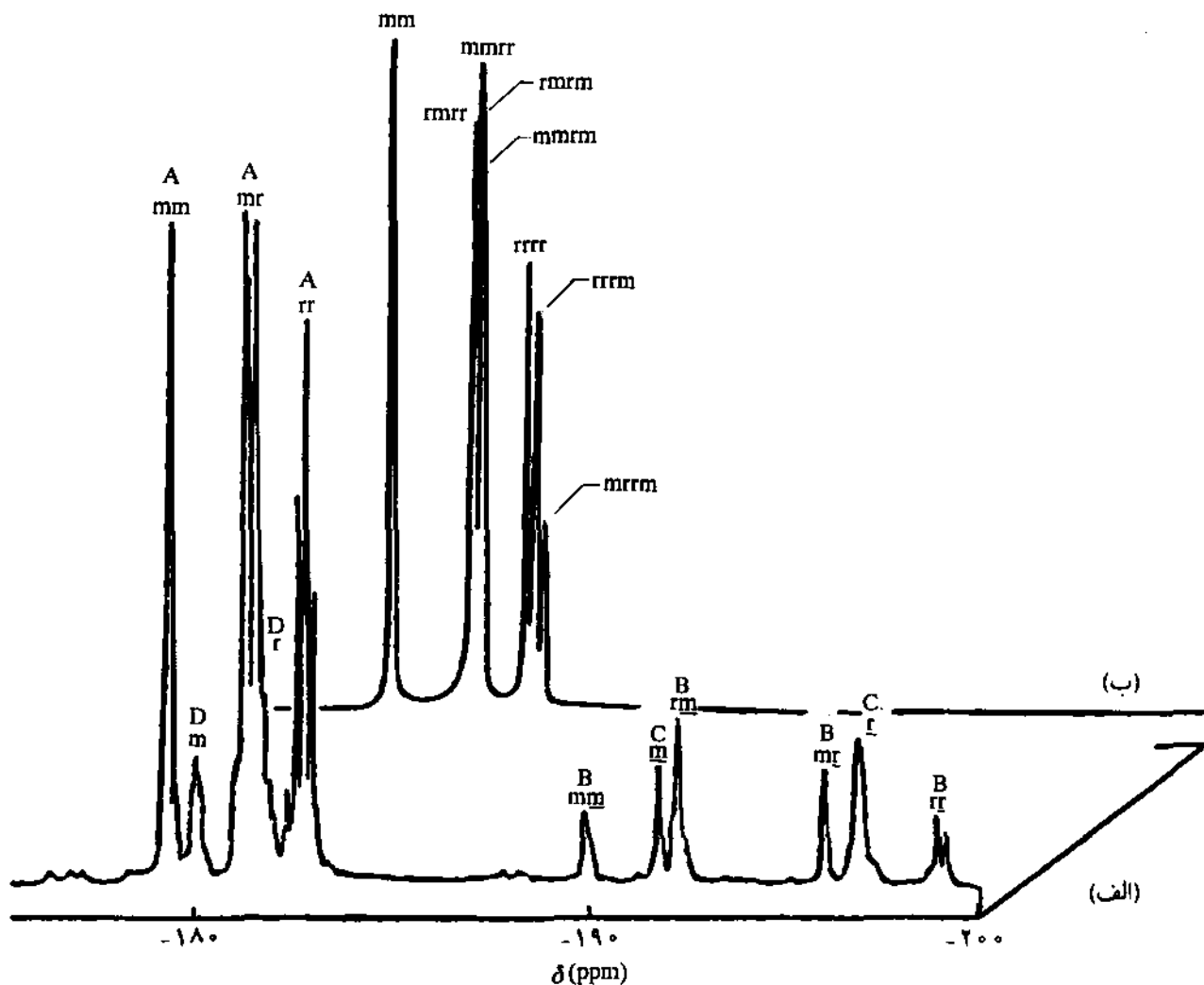
شکل ۱۲ - طیف ^{13}C NMR (۵۰/۳MHz) پلی‌ایزوپرن: (الف) سیس و (ب) ترانس در محلول C_6D_6 و دمای 60°C [۵].

(شکل ۱۸ الف تا د). باید توجه داشت که ساختارهای تصویر آینه‌ای با طیف‌سنجی NMR قابل تشخیص نیستند. در صورت گسسته شدن هر دو پیوند C-O طی پلیمر شدن، علاوه بر توالیهای سر به دم (H-T)، سه تایی‌های سر به سر یا دم به دم (H-H:T-T) نیز تشکیل خواهند شد که برای یک سه تایی با کاراییته R

پلی (پروپیلن اکسید): برخلاف پلیمرهای وینیلی و دی‌انی که بررسی شدند، پلی (پروپیلن اکسید)، PPO، کایرال است و پلیمرهای مربوطه نیز مراکز نامتقارن حقیقی دارند. پلیمر شدن، شامل گسستن تنها یک پیوند C-O در مونومر حلقه‌ای، زنجیر پلیمری با توالیهای سر به دم ایجاد می‌کند که شامل چهار سه تایی با آرایش‌مندی مختلف است



شکل ۱۳ - انتشار مونومرهای وینیلی استخلاف دار به صورتهای مختلف: (الف) سر به سر، (ب) دم به دم، (ج) واحدهای وارونه و (د) با نظم مختلط.



شکل ۱۴ - طیف ^{19}F NMR: (الف) پلی(وینیل فلوروسولفید) تجاری، (ب) پلی(وینیل فلوروسولفید) تهیه شده از کلرزدایی پلی (۱-فلوئورو-۱-کلرواتیلن) [۵].

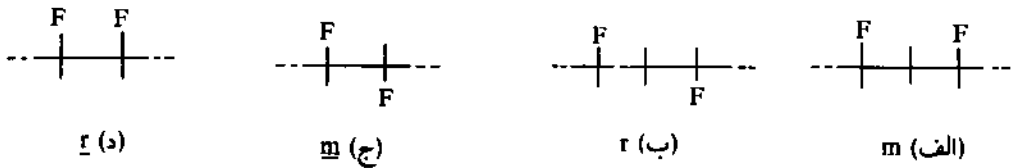
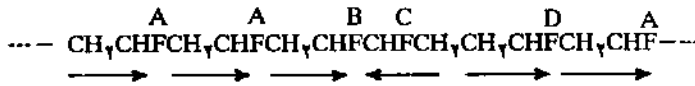
داشتن تفکیک طیفی بیشتر در مقایسه با ^1H NMR مناسبتر است و بنابراین تجزیه و تحلیل ریزساختار PPO توسط این فن بهتر صورت می‌گیرد.

طیف ^{13}C NMR (۵۰/۳ MHz) ترکیب PPO ناجور آرایش و تک آرایش در شکل ۱۹ نشان داده شده است [۲۰]. حساسیت جابه‌جایی شیمیایی ^{13}C (مربوط به کرنهای متیل، متیلن و متین) نسبت به شیمی فضایی پلیمر در طیف مشهود است، که توسط مدل RIS پیش‌بینی شده است.

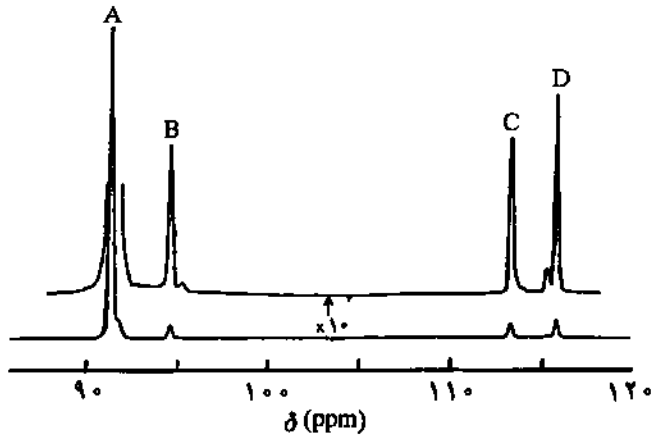
دو رزونانس نسبتاً پهن مربوط به کرن متیل در فرکانس بالاتر است که شامل چهار پیک مورد انتظار مربوط به چهار تایی H-T است. کرن متیلن حساسیت چشمگیری نسبت به شیمی فضایی مراکز کایرال همسایه نشان می‌دهد که این حساسیت نسبت به مراکز دورتر بمراتب

در ساختارهای هد تا ز شکل ۱۸ نشان داده شده است. با در نظر گرفتن هر دو کایرالیته S و R و افزودن سه تاییهای سر به دم (شکل ۱۸ الف تا د)، مجموعاً ۱۶ توالی متفاوت خواهیم داشت (هم از جهت فضایی و هم ناحیه‌ای).

بنابراین، چنانچه انتشار فضاویژه (stereospecific) و ناحیه‌ویژه (regiospecific) نباشد، ساختار زنجیری ممکن است کاملاً پیچیده شود که این پیچیدگی در طیف NMR منعکس می‌شود [۱۹]. در این مورد طیف‌بینی NMR روش انتخابی برای بررسی جزئیات مربوط به ریزساختار پلیمر است. استفاده از فن ^1H NMR به دلیل همپوشانی رزونانسها غیرممکن است، ولی با دوتریم‌دار کردن کرن متین، طیف ^1H NMR ترکیب PPO ساده‌تر می‌شود. همچنین ^1H NMR دو بعدی به تفکیک رزونانسهای پروتونی کمک می‌کند [۲۰]. ^{13}C NMR به علت



شکل ۱۵ - استخلاف اتم فلوئور در پلی (وینیل فلوئورید) در موقعیتهای مختلف: (الف) و (ب) ۱، ۳ و (ج) و (د) ۲، ۴.



شکل ۱۷ - طیف ^{11}F NMR (۱۸۸MHz) پلی (وینیلیدن فلوئورید) تجارتي در محلول ۱۱ درصد DMF-d_7 در 25°C [۱۷].

صورتبندی صحیح از زنجیر PPO مسئله درک شد [۲۰].

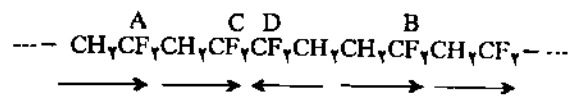
شاخه‌دار شدن

شاخه‌دار شدن زنجیرهای کربنی از مهمترین موضوعات مورد مطالعه با ^{13}C NMR به شمار می‌رود [۱۱] و علت آن حساسیت جا به جایی شیمیایی C نسبت به تغییرات ساختاری است. شاخه‌دار شدن پلیمرهای وینیلی تغییر ساختاری مهمی است که طی فرایندهای کنترل نشده (شامل انتقال به زنجیر) صورت می‌گیرد. شاخه‌های ایجاد شده روی خواص فیزیکی پلیمر و در نتیجه کاربرد آن اثر بسزایی دارد. جزئیات مربوط به انواع شاخه‌ها و چگونگی توزیع آنها به وسیله ^{13}C NMR قابل بررسی است [۲۱]. در شکل ۲۰ طیف ^{13}C NMR ($50/3\text{MHz}$) پلی اتیلن سبک (LDPE) نشان داده شده است. رزونانسهای مربوطه با استفاده از اطلاعات حاصل از هیدروکربنهای مدل و کopolymerهای اتیلن با درصد کمی از ترکیبات ۱- آلکن مشخص شده‌اند.

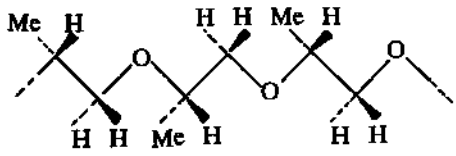
در این شکل شاخه‌های اتیل، بوتیل و آمیل به ترتیب با Bt، Bu و Am و در تخصیص پیکها شاخه‌های هگزیل یا طولانی تر با

کمتر است. در مورد CH_2 و CH به جای چهار رزونانس فقط سه رزونانس قابل تشخیص است. از آنجا که پروپیلن اکسید دارای دو پیکربندی S و R است، شدتهای نسبی مربوط به توالیتهای مختلف پیکربندی پلیمر به باز شدن تصادفی حلقه مونومری با پیکربندی R یا S مربوط خواهد بود، زیرا این باز شدگی حلقه بدون هرگونه فضاگزینی (stereoselectivity) رخ می‌دهد.

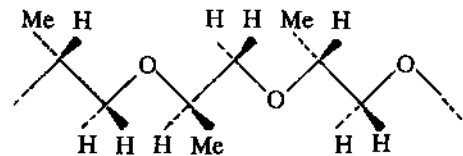
جا به جایی شیمیایی ^{13}C بستگی به تعداد و نوع استخلافهای α ، β و γ دارد. کربنهای متیلن و متین در PPO (چه با نظم ناحیه‌ای و چه بدون نظم ناحیه‌ای) دارای تعداد و انواع استخلافهای α و β یکسانی است. تعداد استخلافهای γ در پلیمر منظم ناحیه‌ای برای متین و متیلن به ترتیب برابر دو (YCH) و سه (YCH_2 و YCH) است، ولی برعکس برای پلیمر نامنظم ناحیه‌ای، کربن متین سر به سر دارای سه استخلاف γ (YCH_2 و YCH) یا (YCH_2 ، YCH_2 ، YCH) است و کربنهای متیلن دم به دم دو استخلاف γ (YCH یا YCH_2) دارند. بر این اساس رزونانس کربنهای متین سر به سر و متیلن سر به دم و همچنین رزونانسهای مربوط به متیلن دم به دم و متین سر به دم همپوشانی می‌کنند، زیرا تعداد و انواع یکسانی از استخلافهای α ، β و γ دارند [۲۰]. برای مشاهده این نوع همپوشانی از فنون تقویت بدون واپسچیدگی به وسیله انتقال قطبش (distortionless enhancement by polarization transfer، DEPT) و تقویت هسته غیرحساس به وسیله انتقال قطبش (insensitive nuclei enhancement by transfer polarization، INEPT) استفاده شده است. اگرچه این واقعت پژوهشگران را برای مدتی دچار سردرگمی کرد، اما با در نظر گرفتن اثر γ -کج و یک مد



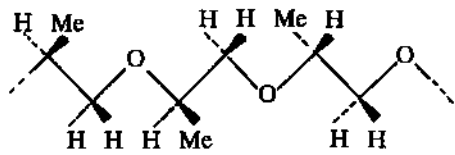
شکل ۱۶ - تعداد واحدهای وارونه در یک توالی سر به دم در پلی (وینیلیدن فلوئورید) [۱۵].



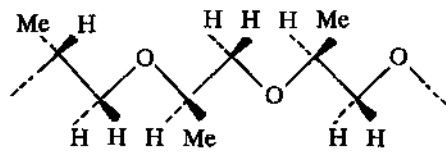
(ب) هم آرایش، RSR یا SRS



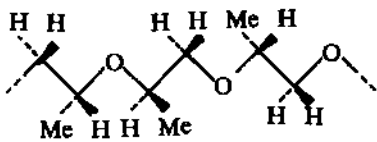
(الف) تک آرایش، RRR یا SSS



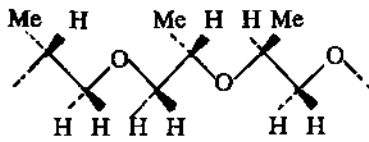
(د) ناجور آرایش - ۲، SRR یا RSS



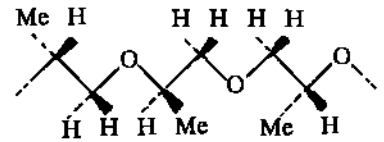
(ج) ناجور آرایش - ۱، RRS یا SSR



(ز) H-H-T-H



(و) T-T-H-H



(ه) T-H-T-T

شکل ۱۸ - آرایش‌های مختلف سه تاییها در پلی (پروپیلن اکسید).

پیک اصلی در ۳۰ ppm که مربوط به کربن گروههای متیلن γ است، شامل ۸۰% شدت طیفی است. کربنهای C_1 (گروههای متیل) و کربنهای C_2 (متیلن) کاملاً پوشیده‌اند ($\delta = 1 \text{ ppm}$) و برعکس کربنهای محل شاخه در حداقل پوشیدگی‌اند که ناشی از آثار واپوشیدگی

علامت α ، نشان داده شده‌اند. علاوه بر آن موقعیت کربنهای مختلف در زنجیر پلی‌اتیلن در دو ساختار الف و ب در شکل ۲۱ با اعداد یک تا چهار و حروف α ، β و γ مشخص شده‌اند و علامت tr نشان دهنده کربن در محل شاخه است.

جدول ۱ - توالیهای دو تایی، سه تایی و چهار تایی قابل تشخیص در کوپلیمر تصادفی.

توالیهای قابل تشخیص			نوع توالی
$m_1 m_1$	$(m_2 m_1 \text{ یا } m_1 m_2)$	$m_1 m_1$	دو تاییها
$m_2 m_2 m_2$		$m_1 m_1 m_1$	سه تاییها
$(m_2 m_2 m_1 \text{ یا } m_1 m_2 m_2)$		$(m_2 m_1 m_1 \text{ یا } m_1 m_1 m_2)$	
$m_1 m_2 m_1$		$m_2 m_1 m_2$	
$m_1 m_2 m_2 m_2$	$(m_1 m_2 m_1 m_1)$	$m_1 m_1 m_1 m_1$	چهار تاییها
$(m_1 m_2 m_2 m_2)$	$(m_2 m_2 m_1 m_1)$	$(m_2 m_1 m_1 m_1)$	
	$(m_1 m_2 m_1 m_2)$	$m_2 m_1 m_2 m_1$	
$m_1 m_2 m_2 m_1$	$(m_2 m_2 m_1 m_2)$	$m_2 m_1 m_1 m_2$	

توضیح: m_1 و m_2 به ترتیب مونومرهای ۱ و ۲ هستند.

ساختار کوپلیمر

در کوپلیمرهای دسته‌ای و پیوندی، ترکیب کلی کوپلیمر با توجه به روش مورد استفاده در ستر معلوم می‌شود. بنابراین، بحث در این مورد به کوپلیمرهای آماری محدود می‌شود. مونومرهایی که در اینجا مورد بررسی قرار می‌گیرند مونومرهای وینیلی (یا دی انی) است.

برای تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها در کوپلیمر، ترکیب کلی مونومر در کوپلیمر برای چند مخلوط با نسبت‌های مختلف از مونومرها اندازه‌گیری می‌شود. برای این کار، فنون مختلفی مانند تجزیه عنصری، افزودن رادیو ایزوتوپها و طیف‌نمایی (IR، UV و NMR) وجود دارد. در این میان با استفاده از فن NMR به سادگی می‌توان ترکیب کلی کوپلیمر و تعداد و چگونگی تکرار توالبیهای مونومر را پیش‌بینی کرد. علاوه بر این می‌توان اطلاعاتی در زمینه شیمی فضایی کوپلیمر و وجود واحدهای غیرطبیعی نیز به دست آورد که مثالهایی از سیستم‌های مختلف کوپلیمری ارائه خواهد شد. با استفاده از این روش مطالعه انحراف از مدل ساده امکان‌پذیر است. در مدل ساده، واحد انتهایی زنجیر در حال رشد واکنش‌پذیری آن را تعیین می‌کند که در غیر این صورت اثر واحد ماقبل آخر به وضوح قابل مشاهده خواهد بود. برای کوپلیمر شدن تصادفی توالبیهای دوتایی، سه تایی و چهارتایی بدون در نظر گرفتن شیمی فضایی در جدول ۱ قابل تشخیص‌اند [۵].
احتمالات دوتایی (فرکانس ایجاد آنها) به وسیله معادلات زیر محاسبه می‌شود:

$$[m_1 m_1] = F_1 P_{11} \quad (8)$$

$$[m_1 m_2] (یا [m_2 m_1]) = 2F_1 P_{12} = 2F_1 (1 - P_{11}) = 2F_2 P_{21} = 2F_2 (1 - P_{22}) \quad (9)$$

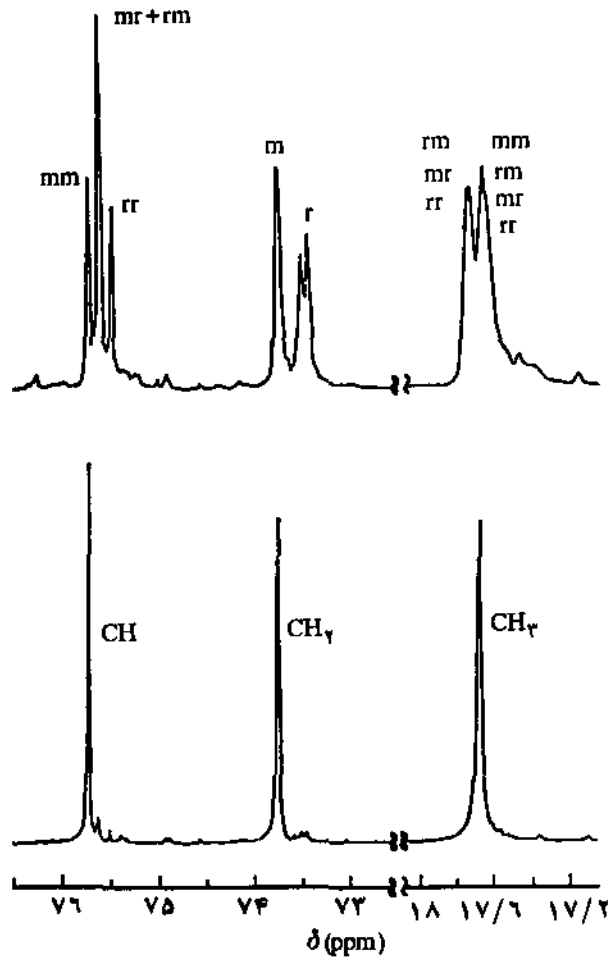
$$[m_2 m_2] = F_2 P_{22} \quad (10)$$

در این روابط P_{11} و P_{12} به ترتیب احتمال افزوده شدن m_1 و m_2 به زنجیر پلیمری در حال انتشار با انتهای m_1 و P_{21} و P_{22} ترتیب احتمال افزوده شدن m_1 و m_2 به زنجیر پلیمری در حال انتشار با انتهای m_2 است. F_1 و F_2 جزء مولی کلی m_1 و m_2 می‌باشند. احتمالات سه تایی نیز از روی معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$[m_1 m_1 m_1] = F_1 P_{11}^2 \quad (11)$$

$$[m_1 m_1 m_2] (یا [m_2 m_1 m_1]) = 2F_1 P_{11} (1 - P_{11}) \quad (12)$$

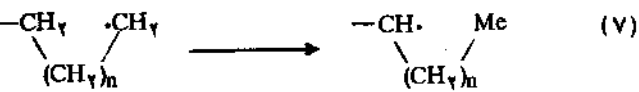
$$[m_2 m_1 m_2] = F_2 (1 - P_{22}) (1 - P_{11}) \quad (13)$$



شکل ۱۹ - طیف ^{13}C NMR ($50/3$ MHz): (الف) پلی پروپیلن اکسید ناجور آرایش با جرم مولکولی حدود ۴۰۰۰ و (ب) پلی پروپیلن اکسید تک آرایش در محلول C_6D_6 و دمای $23^\circ C$ [۲۰].

(deshielding) زنجیر اصلی و همچنین اتمهای α و β شاخه است. کرنهای β زنجیر اصلی نسبت به شاخه خیلی پوشیده‌ترند در حالی که کرنهای α زنجیر اصلی نسبت به شاخه پوشیدگی کمتری دارند.

شاخه‌ای که ترجیحا ایجاد می‌شود، n -بوتیل است. هر دو شاخه آمیل و بوتیل از انتقال به زنجیر درون مولکولی طبق معادله زیر تشکیل می‌شوند:



که n برابر ۳ دارای احتمال خیلی بیشتر و n برابر ۱ دارای احتمال کمتر است. احتمال صفر مربوط به n برابر صفر یا ۲ است.

روابط بین P_{11} ، P_{12} ، P_{21} و P_{22} عبارت است از:

$$P_{11} + P_{12} = 1 \quad (14)$$

$$P_{21} + P_{22} = 1 \quad (15)$$

رابطه احتمالات بالا با جزء مولی مونومرها در مخلوط (f_1 و f_2) و نسبتهای واکنش پذیری (r_1 و r_2) به صورت زیر است:

$$P_{11} = \frac{r_1 f_1}{1 - f_1(1 - r_1)} \quad (16)$$

$$P_{22} = \frac{r_2 f_2}{1 - f_2(1 - r_2)} \quad (17)$$

$$r_1 = \frac{(1 - f_1)(m_1 m_1)}{f_1(F_1 - (m_1 m_1))} \quad (18)$$

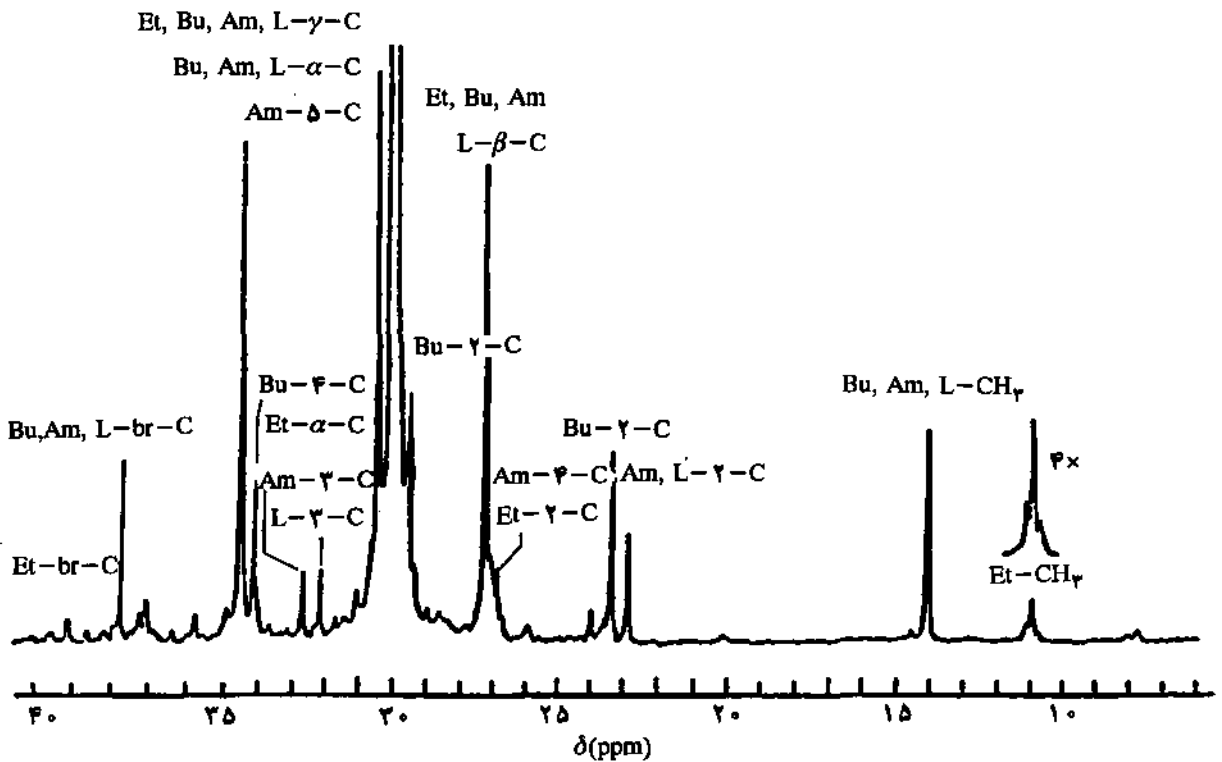
$$r_2 = \frac{(1 - f_2)(m_2 m_2)}{f_2(F_2 - (m_2 m_2))} \quad (19)$$

روابط مشابهی را نیز می توان برای توالیهای سه تایی و چهار تایی به کار برد. اینک به عنوان نمونه به چند سیستم کوپلیمری اشاره

می شود [۲۲].

سیستم کوپلیمری وینیلیدن کلرید (m_1) - ایزوبوتیلن (m_2) به دلیل فقدان کرنیهای نامتقارن و نیز جفت شدن مجاور برای بررسی NMR مناسب است و طیف $^1\text{H-NMR}$ آن اطلاعاتی درباره توالی مونومرها به دست می دهد. با مقایسه انجام شده بین طیفهای دو هوموپلیمر و طیف کوپلیمر تهیه شده با آغازگر رادیکالی (شامل ۷۰٪ مولی وینیلیدن کلرید) وجود رزونانس پروتونهای متیلن برای توالیهای چهار تایی با مرکزیت $m_1 m_1$ در میدان پایین و $m_1 m_2$ در حدود ۳ ppm (شکل ۲۲ الف) و رزونانسهای CH_2 و CH_3 برای توالیهای با مرکزیت m_2 (شکل ۲۲ ب) در میدان بالا تایید می شود [۲۲].

نسبتهای واکنش پذیری r_1 و r_2 را می توان با استفاده از رزونانسهای دوتایی محاسبه کرد. در این مورد r_1 با استفاده از شدت نسبی رزونانسهای با مرکزیت $m_1 m_1$ و r_2 (از آنجا که همپوشانی رزونانسهای با مرکزیت m_2 در طیف مانع دستیابی مستقیم به آن است) از روابط حاکم بین r_2 و شدت رزونانسهای با مرکزیت $m_1 m_2$ به دست آمده است (معادلات ۲۰ و ۲۱). مقادیر $r_1 = 2/3$ و $r_2 = 0/05$ برتری افزایش m_1 روی m_1 و احتمال کم افزایش m_2 بر خود را نشان می دهد.



شکل ۲۰ - طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ($50/3\text{MHz}$) پلی اتیلن سبک در محلول ۵٪ (وزنی - حجمی) $4,2,1$ -تری کلروبنزن در دمای 110°C [۲۱].

مربوط به توالیهای فراوان ممکن، باعث پهن شدن پیکها شده است. تهیه کوپلیمر با توالیهای مونومری کاملاً متناوب، باعث کاهش ده توالی سه تایی (نشان داده شده در جدول ۲) به سه توالی می شود که در ساختارهای هم-هم آرایش (co-syndiotactic)، هم-ناجور آرایش (co-heterotactic) و هم-تک آرایش (co-isotactic) برای سه تاییهای با مرکزیت متیل متاکریلات نشان داده شده است (شکل ۲۳ الف، ب و ج). در جدول ۲، A و B برترتیب مربوط به مونومرهای m_1 و m_2 است که بر اساس توالیهای مختلف این دو مونومر (AA، AB، BA) و (BB) می توان ۶ توالی پیکربندی برای دو تاییها و ۱۰ توالی پیکربندی برای سه تاییها در نظر گرفت. چون محل مونومرها نسبت به هم ممکن است در توالیهای سه تایی عکس حالت نشان داده شده باشد، یعنی محل دایره های توخالی و توپر معکوس شوند، باید ۱۰ توالی دیگر علاوه بر آنچه در جدول برای سه تاییها آمده است به آن اضافه کرد.

از طیف ^{13}C بروشنی پیداست که در صورت متناوب بودن کامل توالی مونومری، پیکربندی فضاشیمیایی کاملاً تصادفی است و

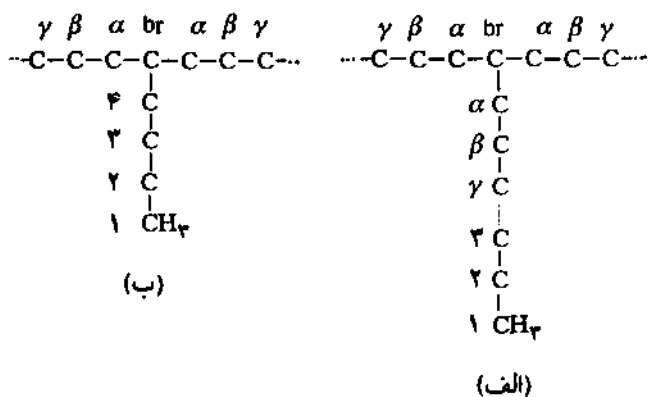


شکل ۲۲ - توالیهای چهارتایی در سیستم کوپلیمری وینیلیدن کلرید (m_1) - ایزوبوتیلن (m_2): (الف) با مرکزیت m_1 m_2 و m_1 m_1 در میدان پایین و (ب) با مرکزیت m_2 در میدان بالا.

بنابراین توالیهای منظم دارای احتمالاتی با نسبت ۱:۲:۱ خواهند بود. سیستم کوپلیمری اتیلن (m_1) - پروپیلن (m_2) موضوع جدیدی برای مطالعات ^{13}C NMR بوده و چنگ مطالعاتی در این زمینه انجام داده است [۲۵]. با توجه به نسبتهای واکنش پذیری تعیین شده به صورت کلاسیک $r_1 = 1.6 \pm 0.2$ و $r_2 = 0.65/0$ ، بروشنی معلوم می شود که اتیلن بسیار واکنش پذیرتر از پروپیلن است.

مقادیر گزارش شده برای r_1 برابر ۱ است که بیانگر اثر کم ماهیت انتهای زنجیر بر سرعت نسبی افزایش مونومرهاست. پیکها بر اساس قوانین پاول و گرانث به جابه جاییهای شیمیایی کرین نسبت داده شده که نتایج تخصیص کاملتر پیکها را چنگ گزارش کرده است.

کرینهای دارای شاخه متیل و پیکربندی فضاشیمیایی آن، دو عامل مؤثر بر جابه جایی شیمیایی کرین متیلنی حساس به این عوامل است. تخصیص پیکها در ساختارهای شکل ۲۵ الف تا ز نشان داده شده است. بدین ترتیب، با استفاده از طیف نمایی NMR می توان اطلاعات



شکل ۲۱ - موقعیت کرینهای مختلف در زنجیر پلی اتیلن.

$$[m_1 m_2] + ([m_2 m_1]) = 2F_2(1 - P_{22}) \quad (20)$$

$$[m_1 m_2] + ([m_2 m_1]) = 2F_2 - \frac{2F_2 r_1 r_2}{1 - F_2(1 - r_2)} \quad (21)$$

نتایج بررسی مکانیسم انتشار با توجه به شدتهای چهارتایی نشان می دهد که واکنش پذیری نسبی زنجیر در حال رشد با انتهای m_1 بستگی به واحد ماقبل آخر دارد. چنانچه این واحد ماقبل آخر m_2 باشد، احتمال افزایش روی m_2 وجود دارد.

سیستم کوپلیمری استرن (m_1) - متیل متاکریلات (m_2) هم از نظر توالی مونومری و هم پیکربندی فضاشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. در جدول ۲ ساختار توالیهای پیکربندی نشان داده شده است. رابطه حاکم بین تعداد توالیهای $N(n)$ با n برای کوپلیمرها به قرار زیر است:

$$N(n) = 2^{n(n-1)} + 2^{n-1} \quad (22)$$

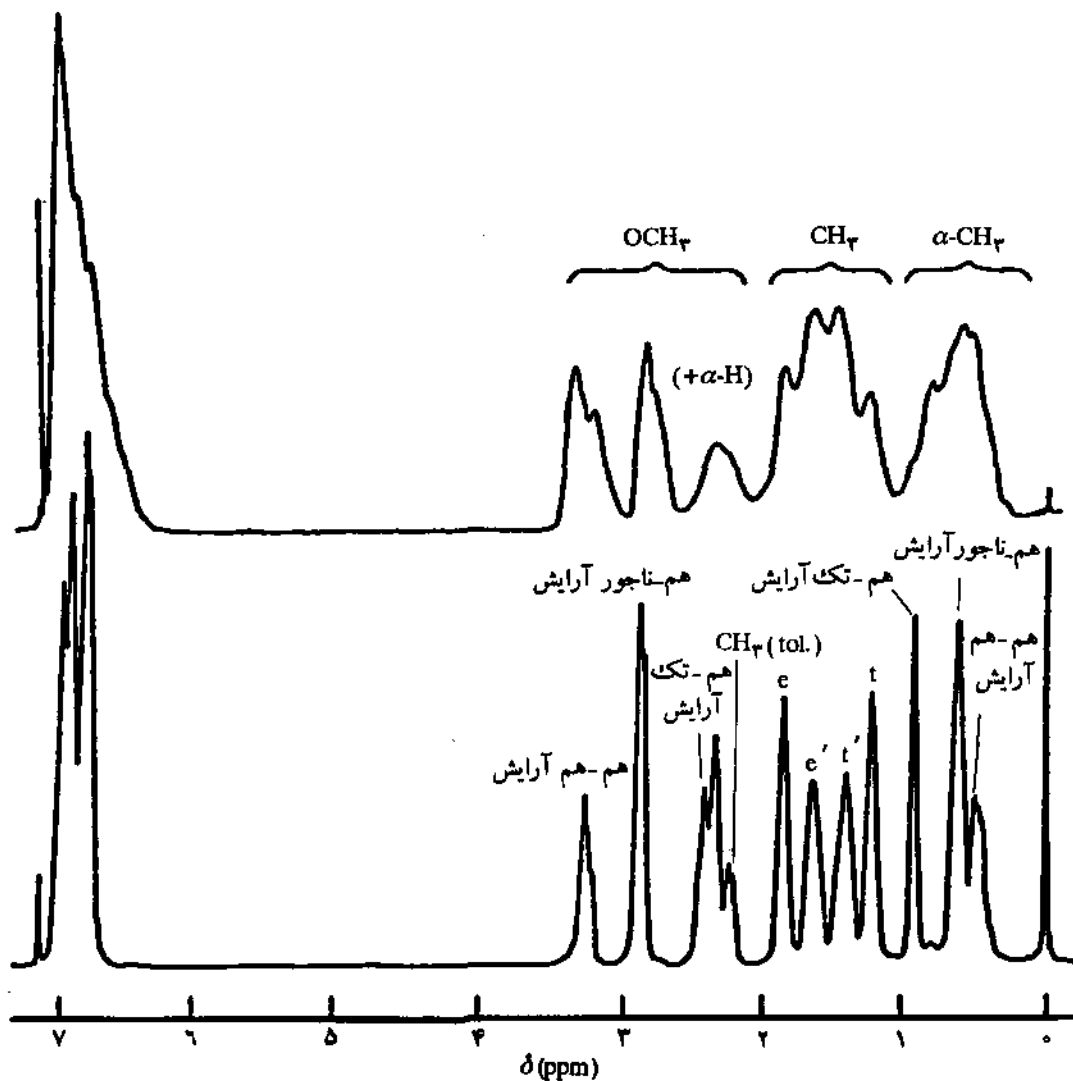
مطالعات زیادی روی این سیستم با استفاده از NMR صورت گرفته است [۲۳] و نتیجه حاصل برای نسبتهای واکنش پذیری به صورت زیر است:

$$K_{11}/K_{12} = r_1 = 0.52 \quad (23)$$

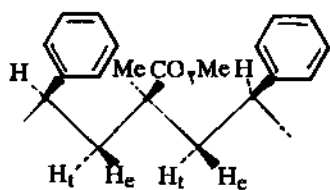
$$K_{22}/K_{21} = r_2 = 0.46 \quad (24)$$

$$r_1 r_2 = 0.24 \quad (25)$$

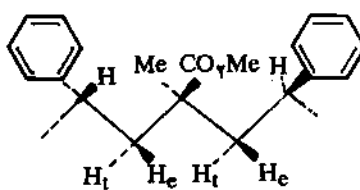
بدین ترتیب، سیستم کوپلیمر نوع متناوب است. طیف پروتون (50.0 MHz) کوپلیمر تصادفی مربوطه شامل ۵۰٪ مولی از هر مونومر (شکل ۲۳) گزارش شده است [۲۴]. تعداد زیاد جابه جاییهای شیمیایی



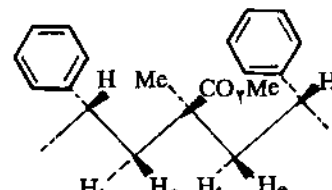
شکل ۲۳ - طیف $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz) : (الف) کوپلیمر آماری، (ب) کوپلیمر متناوب ۱:۱ استیرن-متیل متاکریلات در محلول ۱۰٪ (وزنی-حجمی) هگزاکلروپوتادیان در 80°C [۲۴]



(ج) هم-تک آرایش (حدود ۲/۲۰ ppm)



(ب) هم-ناجور آرایش (۲/۸۵ ppm)

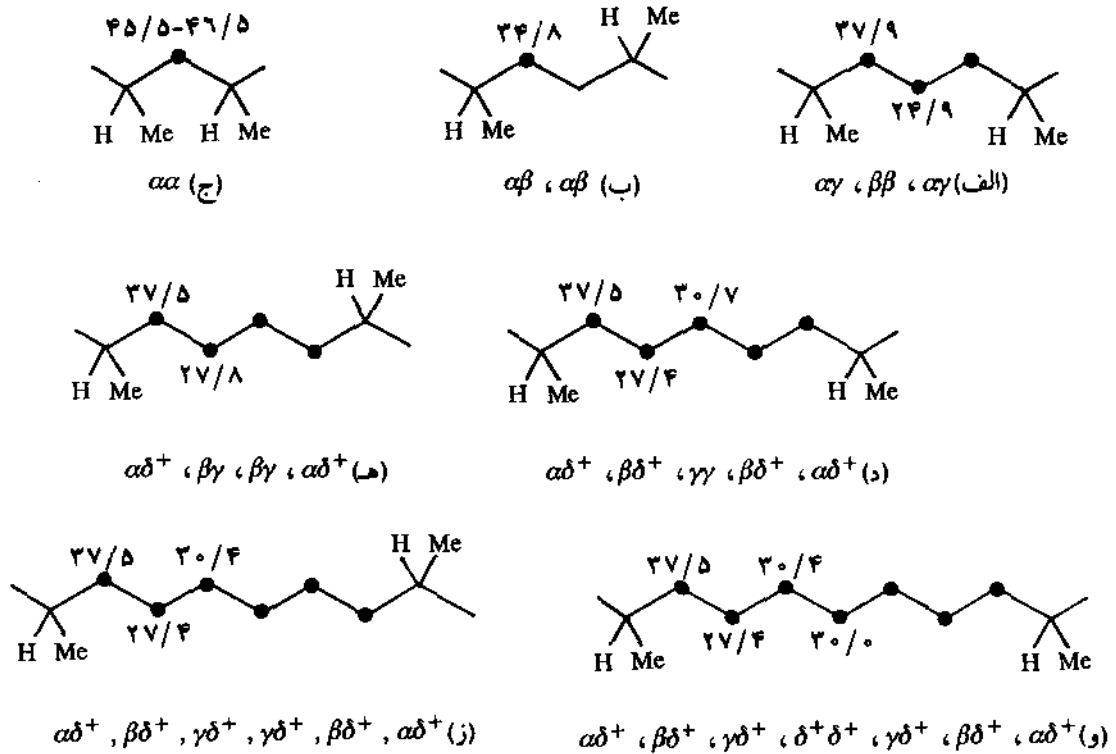


(الف) هم-هم آرایش (۳/۲۵ ppm)

شکل ۲۴ - سه تاییهای با مرکزیت متیل متاکریلات در سیستم کوپلیمر استیرن-متیل متاکریلات.

AA	AB (BA)	BB	دوتاییها
			m
			r
AAA	AAB (BAA)	BAB	سه تاییها
			mm
			mr
			rr

توضیح: با دو معکوس ده توالی دیگر اضافه می شوند.



شکل ۲۵ - تخصیص ییکها به ساختارهای ممکن در سیستم کوپلیمری اتیلن (m_۱) - پروپیلن (m_۲).

Press, 348.

- 6 Schilling F.C. and Tonelli A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **13**, 270, 1980.
- 7 Tonelli A.E.; *Macromolecules*; **11**, 565, 1978; *ibid*, **11**, 634, 1978.
- 8 Heatley F. and Bovey F.A.; *Macromolecules*; **2**, 241, 1969.
- 9 Tonelli A.E. and Schilling F.C.; *Acc. Chem. Res.*; **14**, 233, 1981.
- 10 Suter U.W. and Flory P.J.; *Macromolecules*; **8**, 763, 1975.
- 11 Walter K.; *Introduction to Polymer Spectroscopy*; Springer Verlag, New York, 1984.
- 12 Ishihara N., Seimiga T., Kuramoto M. and Uoi M.; *Macromolecules*; **19**, 2464, 1986.
- 13 Chien J.C.W.; *Coordination Polymerization*; Academic Press, New York, 1975.
- 14 Bruch M.D., Bovey F.A. and Cais R.E.; *Macromolecules*; **17**, 2547, 1984.
- 15 Tonelli A.E., Schilling F.C. and Cais R.E.; *Macromolecules*; **15**, 849, 1982.
- 16 Cais R.E. and Kometani J.M.; *Macromolecules*; **18**, 1354, 1985.
- 17 Chujo R., Satoh S., Ozeki T. and Nagai E.; *J. Polym. Sci.*; **61**, S12, 1962.
- 18 Tincher W.C.; *J. Polym. Sci.*; **62**, S148, 1962.
- 19 Schoefer J.; *Macromolecules*; **2**, 533, 1969.
- 20 Schilling F.C. and Tonelli A.E.; *Macromolecules*; **19**, 1337, 1986.
- 21 Bovey F.A., Schilling F.C., Mc Crackin F.L. and Wagner H.L.; *Macromolecules*; **19**, 76, 1976.
- 22 Kinsinger J.B., Fischer T. and Wilson C.W.; *J. Polym. Sci.*; **B4**, 379, 1966; *ibid*, **5**, 285, 1967.
- 23 Katritzky A.R., Smith A. and Weiss D.E.; *J. Chem. Soc.*; **2**, 1574, 1974.
- 24 Heffner S.A., Bovey F.A., Verge L.A., Mirau P.A. and Tonelli A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **19**, 1628, 1986.
- 25 Cheng H.N.; *Macromolecules*; **17**, 1950, 1984.

مفصلی در زمینه توالی مونومری در زنجیرهای کوپلیمر و همچنین ویژگیهای شیمی فضایی ترکیب به دست آورد.

نتیجه گیری

مطالعه ساختاری درشت مولکولها با استفاده از روشهای متعددی انجام شده است که مهمترین آنها روشهای طیف نمایی است. در این میان فن NMR برخلاف سایر روشها برای همه پلیمرها مؤثر و قابل استفاده است. از آنجا که در حالت جامد حرکت زنجیرها نسبتاً کند است، پدیده پهن شدگی دو قطبی باعث از بین رفتن تمام اطلاعات ساختاری می شود ولی در محصول حرکت زنجیرها سریع است و این اثر به طور متوسط به صفر نزدیک می شود. بدین ترتیب اطلاعات ساختاری مفصلتری را می توان به دست آورد.

مهمترین کاربرد $^1\text{H-NMR}$ با قدرت تفکیک بالا در زمینه پلیمرها از جمله تعیین آرایش مندی یا ریز ساختار پلیمرهای محلول دارای اتم کربن شبه کایرال (عمدتاً در مورد پلیمرهای وینیلی) است. مشکل تعیین ساختار شیمیایی پلیمرهای پیچیده با به کارگیری روش $^{13}\text{C-NMR}$ با قدرت تفکیک بالا برطرف می شود. محدوده وسیع جا به جاییهای شیمیایی در طیف ^{13}C ، تفکیک طیف نمایی بیشتری را ممکن می سازد. با استفاده از این فن اطلاعات مهمی در زمینه نوع گروههای عاملی موجود در پلیمر، ایزومری هندسی، شاخه دار شدن درشت مولکولها، توزیع توالی در کوپلیمرها، تمایز کوپلیمرهای دارای توالی و تصادفی و آرایش مندی ریز را می توان به دست آورد.

از آنجا که با به کارگیری شرایط و روشهای مختلف پلیمر شدن می توان پلیمرهای با نظم فضایی متفاوت به دست آورد، بنابراین با در نظر گرفتن اطلاعات تجربی به دست آمده از طیفها و مقایسه آنها با مدلهای آماری انتشار، به ویژه مدل آماری برنولی و درجه اول مارکوف، می توان اطلاعاتی از شیمی فضایی و مکانیسم پلیمر شدن نیز به دست آورد.

مراجع

- 1 Odian G.; *Principle of Polymerization*; 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1981.
- 2 Freeman R.; *A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance*; John Wiley & Sons, New York, 1988.
- 3 Price F.P.; *J. Chem. Phys.*; **36**, 1, 209, 1962.
- 4 Bovey F.A. and Tiers G.V.D.; *J. Polym. Sci.*; **44**, 173, 1960.
- 5 Bovey F.A.; *Comprehensive Polymer Science*; **1**, Pergamon