

文章编号: 1000-4556(2007)02-0175-07

3 种黄酮醇类化合物核磁共振碳谱 的理论研究

刘 珊¹, 张 姝¹, 苏 宇², 刘 权¹, 廖显威^{1*}

(1. 四川师范大学 化学与材料科学学院, 四川 成都 610066; 2. 川北医学院 化学教研室, 四川 南充 637007)

摘 要: 在 B3LYP/6-31G 水平下优化了 3 种黄酮醇类(山奈酚, 槲皮素, 杨梅素)化合物的几何构型. 在振动分析中, 均未出现虚频率. 在 B3LYP/6-31G 的水平下计算了该类化合物的核磁共振碳谱. 研究表明: 3 种分子均有分子内氢键形成, 且分子内氢键的键长为 0.17~0.18 nm 左右. 本文讨论了羟基引入之后对邻近 C 的化学位移的影响. 从取代基对 NMR 的影响来看, 随着取代基对苯环的供电子能力的加强, 取代基邻近的一些 C 的化学位移有所改变.

关键词: 核磁共振; 化学位移; 黄酮醇类化合物

中图分类号: O641.13 **文献标识码:** A

引言

黄酮类化合物是植物界分布较广的一大类多酚类物质, 常以游离或糖苷形式存在于植物体内, 具有广泛的生物活性, 是一类具较高药用价值和开发前景的植物成分, 对黄酮化合物的研究是目前天然药物研究的热点之一^[1, 2].

天然黄酮化合物多为羟基和烷基的取代化合物. 在黄酮化合物的基本结构中, 取代基的种类和位置对芳环、杂环质子化学位移将会有影响. 但目前这类相关报道还很少见. 我们选择了 3 种天然黄酮类化合物: 山奈酚(L-1, 来源于飞燕草属)、槲皮素(L-2, 来源于栎属)和杨梅素(L-3, 来源于杨梅)来讨论, 其结构和原子编号见图 1 所示. 采用量子化学从头算方法(ab initio)对 3 种黄酮类化合物的¹³C NMR 光谱进行了理论计算,

收稿日期: 2006-08-01; 收修改稿日期: 2006-12-01

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(20134020), 四川省教育厅重点科研资助项目(2003A086).

作者简介: 刘珊(1981-), 女, 硕士研究生. * 通讯联系人: 廖显威, 电话: 028-84761792, E-mail: xuyuanxin@yahoo.com.

包括构型优化、振动分析和核磁共振谱计算. 基于此, 我们探讨了取代基数量和取代位置的不同对 B 环碳原子 ^{13}C NMR 化学位移的影响, 所得结果与实验值基本吻合.

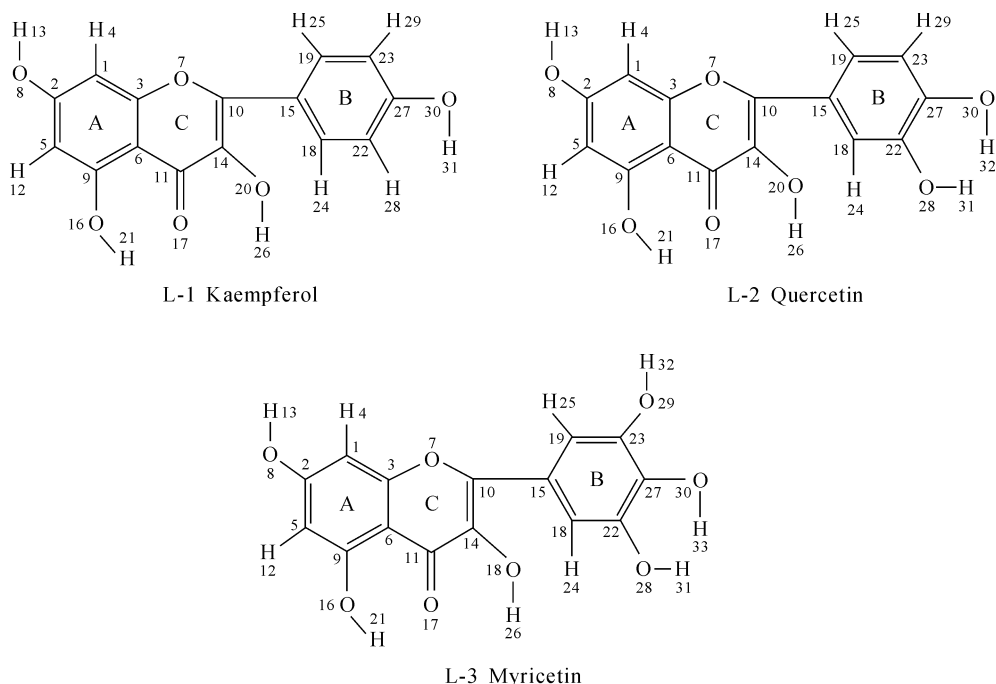


图 1 3 种化合物的结构式

Fig. 1 Structural formulas of the three compounds

1 量子化学理论研究方法

我们用 B3LYP 方法, 在 6-31G 基组下, 用 BERNY 能量梯度法^[3]优化了这 3 种化合物的结构, 进行了振动分析. 基于此, 我们在 B3LYP/6-31G 水平下, 用 GIAO^[4]方法计算了它们的核磁共振谱. 全部工作都是用 Gaussian98 程序完成的.

2 计算结果和讨论

2.1 3 种化合物的几何构型

黄酮化合物的结构特点是分子具有 3 个六元环结构, 且具有较大的离域键. 我们在 B3LYP/6-31G 水平下优化了 3 种化合物的结构. 表 1 分别列出了 3 种化合物的构型参数.

从表 1 可见, 从键长来看, 对 3 种化合物来说, A 环中的 C-C 键长为 0.139~0.141 nm 之间, 但仍小于正常 C-C 键长 0.1540 nm, 大于正常的 C=C 键键长 0.1340 nm. 表明电子发生了部分离域, 体系为共轭体系. 从键角来看, B 环羟基引入后, 使 $\angle\text{C}22\text{-C}27\text{-C}23$ 的度数有所改变, 但变化不明显. 从二面角来看, 3 种化合物的 A、C 两环基本处于同一平面. 在 L-1 中, $\angle\text{C}14\text{-C}10\text{-C}15\text{-C}18=0.01$, $\angle\text{C}14\text{-C}10\text{-C}15\text{-C}19=-180.00$, 表明化合物 L-1 各环均处于同一平面上; 在 L-3 中, $\angle\text{C}14\text{-C}10\text{-C}15\text{-C}19=179.99$,

$\angle C14-C10-C15-C18 = -0.01$, $\angle C19-C23-O29-H32 = 0.01$, $\angle C23-C27-O30-H33 = 0.00$, $\angle C27-C22-O28-H31 = -0.00$, 表明 L-3 的所有原子均处于同一平面上, 此体系为一个较大的共轭体系. 在 L-2 中, $\angle C14-C10-C15-C18 = 147.27$, $\angle C14-C10-C15-C19 = -34.00$, 表明此体系中 B 环与 A、C 两环不在同一平面上, 共轭效应有所减弱, 推测其体系稳定性不及 L-1、L-3.

表 1 3 种化合物的部分结构参数

Table 1 Some structural parameters of the three compounds

Compounds	Bond length/nm	Bond angles/($^{\circ}$)	Torsion angles/($^{\circ}$)
L-1	C1-C2=0.139 98	$\angle C1-C2-C5=122.24$	$\angle C1-C3-C7-C10=-180.00$
	C1-C3=0.138 89	$\angle C1-C3-O7=117.80$	$\angle C1-C3-C6-C11=180.00$
	C3-C6=0.141 00	$\angle C3-O7-C10=122.62$	$\angle C14-C10-C15-C18=0.01$
	C3-O7=0.138 67	$\angle C10-C15-C19=119.92$	$\angle C14-C10-C15-C19=-179.99$
	C10-C15=0.137 20	$\angle C10-C15-C18=121.72$	$\angle C23-C27-O30-H31=-0.01$
	C11=O17=0.128 97	$\angle C15-C19-C23=120.91$	
	C10=C14=0.137 20	$\angle C23-C27-C22=120.16$	
	O17-H21=0.175 45		
	C19-C23=0.139 20		
	C23-C27=0.140 16		
C22-C27=0.140 01			
L-2	C1-C2=0.139 93	$\angle C1-C2-C5=121.98$	$\angle C1-C3-C6-C11=178.95$
	C1-C3=0.138 85	$\angle C1-C3-O7=117.21$	$\angle C1-C3-O7-C10=179.36$
	C3-C6=0.140 90	$\angle C3-O7-C10=121.08$	$\angle C14-C10-C15-C18=147.27$
	C3-O7=0.139 03	$\angle C10-C15-C18=119.54$	$\angle C14-C10-C15-C19=-34.00$
	C11=O17=0.127 42	$\angle C10-C15-C19=121.20$	$\angle C18-C22-O28-H31=179.74$
	C10=C14=0.136 83	$\angle C15-C18-C22=120.20$	$\angle C22-C27-O30-H32=178.77$
	C10-C15=0.146 87	$\angle C23-C27-C22=120.48$	
	O17-H21=0.18 10		
	C18-C22=0.138 83		
	C23-C27=0.139 08		
C22-C27=0.140 74			
L-3	C3-C1=0.138 89	$\angle C1-C2-C5=122.23$	$\angle C1-C3-C6-C11=-180.00$
	C3-C6=0.140 99	$\angle C1-C3-O7=117.81$	$\angle C1-C3-O7-C10=180.00$
	C2-C5=0.139 99	$\angle C3-O7-C10=122.60$	$\angle C14-C10-C15-C19=179.99$
	C3-O7=0.138 65	$\angle C10-C15-C19=119.11$	$\angle C14-C10-C15-C18=-0.01$
	C11=O17=0.128 90	$\angle C10-C15-C18=121.16$	$\angle C19-C23-O29-H32=0.01$
	C10=C14=0.137 15	$\angle C15-C19-C23=119.35$	$\angle C23-C27-O30-H33=0.00$
	C10-C15=0.145 87	$\angle C23-C27-C22=119.84$	$\angle C27-C22-O28-H31=-0.00$
	O17-H21=0.175 51		
	C19-C23=0.138 75		
	C23-C27=0.139 64		
C22-C27=0.139 70			

另外,从表 1 中键长数据可知, C 环中的双键 O 和 A 环中羟基 H 形成了很强的分子内氢键,其键长为 0.175~0.181 nm 左右,在一定程度上增加了体系的稳定性,同时也可能降低体系的水溶性,其结构见图 2.

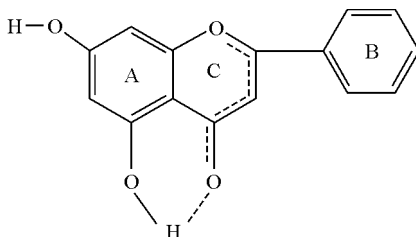


图 2 黄酮体系的分子内氢键

Fig. 2 Intramolecular hydrogen bonding of flavone derivatives

2.2 振动分析

本文在 B3LYP/6-31G 水平下计算了该类化合物的振动频率,最小频率均为正值,未出现虚频率,说明所得构型为稳定结构^[5].

表 2 3 种化合物的振动分析

Table 2 Vibrational analyses of the three compounds

Compounds	Frequency/cm ⁻¹			Intensity/(km · mol ⁻¹)		
L-1	39.33	42.61	87.15	0.281 9	0.636 1	0.438 3
L-2	35.32	41.77	67.01	3.426 2	1.300 7	0.847 9
L-3	25.48	40.87	82.19	0.625 3	0.282 9	0.246 3

2.3 核磁共振谱的计算

表 3~表 5 列出了 L-1~L-3 的核磁共振谱的理论计算值和实验值^[6],理论计算在 B3LYP/6-31G 水平下进行,表中所列数据为化合物的化学位移,它是由 TMS 的绝对屏蔽值减去计算屏蔽值所得. TMS 的绝对屏蔽值已在文^[7]中有所报道.

表 3 L-1 化合物的化学位移及误差

Table 3 The chemical shifts of compound L-1 and its relative error

	原子	C1	C2	C3	C6	C9	C10	C11
L-1	化学位移(计算值)	86.007	150.088	146.024	97.502	151.856	139.486	164.947
	化学位移(文献值 ^[6])	93.4	163.8	160.5	102.9	156.0	146.1	175.7
	相对误差	7.92%	8.37%	9.02%	5.25%	2.66%	4.53%	6.12%
	原子	C14	C16	C18	C19	C22	C23	C27
	化学位移(计算值)	127.871	114.283	122.255	117.037	106.087	103.192	146.814
	化学位移(文献值 ^[6])	135.5	121.6	129.2	129.3	115.3	115.3	159.0
	相对误差	5.63%	6.02%	5.38%	9.48%	7.99%	10.50%	7.66%

表 4 L-2 化合物的化学位移及误差

Table 4 The chemical shifts of compound L-2 and its relative error

原子		C1	C2	C3	C6	C9	C10	C11	
L-2	化学位移(计算值)	85.561	149.359	146.343	97.834	153.315	166.351	140.049	
	化学位移(文献值[6])	93.5	164.0	160.8	103.1	156.2	156.2	146.9	
	相对误差	8.49%	8.93%	8.99%	5.11%	1.85%	6.50%	4.66%	
	原子		C14	C15	C18	C19	C22	C23	C27
	化学位移(计算值)	129.026	116.717	106.934	105.142	102.158	136.866	133.782	
	化学位移(文献值[6])	135.8	122.1	115.2	120.1	115.7	145.1	147.7	
相对误差	4.99%	4.41%	7.18%	12.45%	11.70%	5.76%	9.42%		

表 5 L-3 化合物的化学位移及误差

Table 5 The chemical shifts of compound L-3 and its relative error

原子		C1	C2	C3	C5	C6	C9	C10	
L-3	化学位移(计算值)	85.724	150.053	145.870	97.441	97.518	151.961	138.796	
	化学位移(文献值[6])	93.5	164.2	156.4	98.5	103.3	161.0	147.1	
	相对误差	8.32%	8.62%	6.73%	1.08%	5.60%	5.61%	5.65%	
	原子		C11	C14	C15	C19	C22	C23	C27
	化学位移(计算值)	165.054	128.634	113.422	93.425	135.478	131.919	127.497	
	化学位移(文献值[6])	176.0	136.1	121.2	107.5	146.0	146.0	136.1	
相对误差	6.22%	5.49%	6.43%	13.09%	7.21%	9.64%	6.32%		

表 6~表 8 分别列出了 3 种化合物的碳原子上的电荷分布情况。

表 6 L-1 分子的电荷分布情况

Table 6 The charge distribution of compound L-1

原子	C1	C2	C3	C10	C11	C14
电荷分布	-0.114 8	0.265 6	0.257 4	0.279 9	0.225 3	0.250 5
原子	C15	C18	C19	C22	C23	C27
电荷分布	0.034 6	-0.123 6	-0.135 4	-0.131 1	-0.146 7	0.273 0

表 7 L-2 分子的电荷分布情况

Table 7 The charge distribution of compound L-2

原子	C1	C2	C3	C10	C11	C14
电荷分布	-0.114 8	0.265 7	0.257 8	0.270 8	0.224 7	0.255 3
原子	C15	C18	C19	C22	C23	C27
电荷分布	0.033 1	-0.108 3	-0.136 8	0.242 8	-0.132 9	0.256 5

表 8 L-3 分子的电荷分布情况

Table 8 The charge distribution of compound L-3

原子	C1	C2	C3	C10	C11	C14
电荷分布	-0.115 1	0.265 9	0.259 7	0.270 6	0.224 6	0.254 3
原子	C15	C18	C19	C22	C23	C27
电荷分布	0.020 4	-0.105 0	-0.123 1	0.248 6	0.252 3	0.247 4

从表中可见, 3 种化合物 B 环邻、对位 C 的化学位移随着 B 环羟基数目的增加而随之减小. 这是由于 B 环主要受到-OH 的吸电子效应的影响, 但随着羟基数目的增大, 由于羟基上的氧具有未共用电子对, 它与苯环形成 $p-\pi$ 共轭, 氧上的 p 电子朝苯环转移, 使苯环的电子云密度增大, 取代羟基数目越多, 供电子效应越明显, 屏蔽作用增大, 化学位移移向高场, δ 值越小.

而 B 环间位 C22、C23 的化学位移变化情况则复杂得多. 取决于取代羟基的共轭效应与吸电子诱导效应的综合作用. 其 δ 值随取代羟基的变化规律不明显. 在 L-2 中, C22 受到 C22 位上取代羟基的吸电子效应和 C27 上取代羟基的供电子效应的影响, 从表 4 可见, 显然此时-OH 的吸电子效应对其影响较大, 占主导作用, 所以导致 C22 上的电子云向-OH 转移, 屏蔽作用减小, 化学位移移向低场, δ 值变大. 而 C23 的 δ 值仍主要受到羟基供电子的影响, 其 δ 值变小. 在 L-3 中, C23 的 δ 值受到 C23 上取代羟基的吸电子效应和 C22、C27 上取代羟基的供电子效应的影响, 从表 4 可见, 虽然此时-OH 的吸电子作用仍占优势, 但由于其受到两个羟基的供电子效应的影响, 其 δ 值相较于 L-2 来说有所减小, 为 131.919. 此时 C22 上的羟基的引入使得 B 环成为对称性的平面结构, 其环上电荷平均化, 所以 C22 与 C23 的值相差不大. L-1 的情况同 L-3 的类似, 间位 C 的化学位移值也相差不大, 这与实验值相吻合.

3 结论

对本文 3 种黄酮醇类化合物的量子化学研究表明: 3 种分子中均存在离域 π 键. A 环中引入羟基后, 形成了分子内氢键, 增加了体系的稳定性, 降低了其水溶性. 由于 B 环羟基的引入, B 环邻、对位 C 的化学位移随着 B 环羟基数目的增加而减小, 间位 C 的情况则较为复杂. 本文用量子化学从头计算方法处理的结果与实验值基本吻合. 由于理论值是以理想气体分子模型计算所得, 而实验值却与实验条件有关, 故产生一定的误差是允许的.

参考文献:

- [1] Liao Xian-wei(廖显威), Liang Xiao-qin(梁晓琴). Theoretical study of nuclear resonance of several kinds of isoflavone derivatives(8 种 B 环间位取代异黄酮衍生物的核磁共振谱的理论研究)[J]. Journal of Sichuan Normal University(Natural Science) (四川师范大学学报(自然科学版)), 2002, 25(6): 632-635.
- [2] Gao Jin-ming(高锦明). Phytochemistry(植物化学)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003. 175-180 (in Chinese).

- [3] Schlegel H B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J Comput Chem*, 1982, 3(2): 214–218.
- [4] Wolinski K, Hilton J F, Pulay P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 8 251–8 260.
- [5] Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R, *et al.* Ab initio molecule orbital theory[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986. 277.
- [6] Ding De-quan(丁德泉), Yang J un-shan(杨峻山). Analytical chemistry handbook (the seventh volume): Nuclear magnetic resonance analysis(分析化学手册(第七分册)): The Second Edition(核磁共振波谱分析(第二版)) [M]. Beijing (北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 1999. 817–820.
- [7] Liao Xian-wei(廖显威), Liang Xiao-qin(梁晓琴), Su Yu(苏宇), *et al.* Quantum chemical calculation of NMR for TMS(TMS 的 NMR 量子化学计算)[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报)*, 2002, 15 (4): 281–287.

A Theoretical Study on Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Three Flavonol Derivatives

LIU Shan¹, ZHANG Shu¹, SU Yu², LIU Quan¹, LIAO Xian-wei^{1*}

(1. Department of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China;

2. Teaching and Research Group of Chemistry, Northern Sichuan Medical College, Nanchong 637007, China)

Abstract: The configurations of the title compounds were optimized at the B3LYP/6-31G level. The results show that there is no imaginary frequency in the vibrational analysis. The ¹³C NMR spectra of the compounds were studied at the same level by the GIAO method. The calculated results show that there exist intramolecular hydrogen bonds in the three flavonol derivatives, and the bond lengths are estimated to be about 0.17~0.18 nm. The effects of hydroxyl substituents on the chemical shifts of the adjacent carbons are also discussed. It appears that the more donated electrons from the substituent groups to benzene, the larger the chemical shifts of the adjacent carbons will change.

Key words: flavonol derivatives, nuclear magnetic resonance, chemical shift