

文章编号: 1000-4556(2008)02-0211-06

几种磺酰脲类除草剂的¹H NMR 谱 的理论研究

刘兴艳¹, 廖显威^{1*}, 陈国力¹, 张红梅¹, 范志金²

(1. 四川师范大学 化学与材料科学学院, 成都 610066;

2. 南开大学 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

摘 要: 在 HF/6-31G(d) 水平上对 8 种 N-(4'-甲基嘧啶)-N-取代基-2-硝基苯磺酰脲化合物 I1-8 进行全参数优化和振动分析, 并在 HF/6-31G(d) 水平上所得的优化构型的基础上, 用 GIAO 方法在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算了它们的核磁共振氢谱, 计算结果与实验值较为吻合.

关键词: 核磁共振氢谱; 磺酰脲类; 量子化学计算; B3LYP/6-31G(d)

中图分类号: O482.53 **文献标识码:** A

磺酰脲类除草剂是目前世界上使用量最大的一类除草剂, 它是由美国杜邦公司于 20 世纪 70 年代 Levitt 等首次开发和报道了磺酰脲类除草剂氯磺隆的除草活性^[1,2], 并于 80 年代开发出来的高效、广谱、低毒、高选择性除草剂. 其问世标志着除草剂进入超高效时代. 此类除草剂对许多一年生或多年生杂草有特效, 广泛应用于防除稻田、大豆田、玉米田、麦类作物田、油菜田、草坪和其他非耕地杂草^[3]. 目前有关磺酰脲类除草剂的专利有 400 多项, 已商品化的有 30 多种. 这类除草剂有很高的除草效果, 用量一般为 2~100 g/hm², 比传统除草剂的除草效果高 100~1 000 倍^[4]. 我国目前广泛应用的磺酰脲类除草剂品种主要有苄嘧磺隆、胺苯磺隆、氯磺隆、吡嘧磺隆、苯磺隆、玉嘧磺隆、烟嘧磺隆、氯嘧磺隆等^[5]. 另外, 我国自主创制的磺酰脲类除草剂单嘧磺隆、单嘧磺酯等也取得了临时登记进入市场. 目前, 这些磺酰脲类除草剂能防除大多数阔叶杂草, 对

收稿日期: 2007-03-09; **收修改稿日期:** 2007-04-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20134020)和四川省教育厅重点科研项目(2003A086)资助.

作者简介: 刘兴艳(1960-), 女, 副教授, 主要从事有机化学、分析化学和教学与科研. * 通讯联系人: 廖显威, 电话: 028-84761792, E-mail: xuyuanxin@yahoo.com.

禾本科杂草也有一定的抑制效果. 本文利用量子化学 HF 方法和 B3LYP 方法对 8 种 N-(4'-甲基嘧啶)-N-取代基-2-硝基苯磺酰脲化合物的结构和化学位移进行了理论研究, 并将化学位移的理论计算值与实验结果值进行比较, 进一步从理论角度确证该化合物的结构.

1 计算方法

鉴于化合物体系较大, 用大基组计算比较困难, 我们采用量子化学方法分别在 HF/6-31G(d)水平上对 8 种 N-(4'-甲基嘧啶)-N-取代基-2-硝基苯磺酰脲化合物 I₁₋₈ 进行全参数优化和振动分析, 并在 HF/6-31G(d)水平上所得的优化构型的基础上, 用 GIAO 方法在 B3LYP/6-31G(d)水平上计算了它们的核磁共振氢谱. 所有计算均采用 Gaussian98 程序完成.

2 构型优化

我们在 HF/6-31G(d)水平上优化了化合物 I₁₋₈, 并进行了振动分析. 化合物 I₁₋₈ 的结构如图 1 所示, 表 1 中列出了 8 种化合物优化构型的部分几何参数.

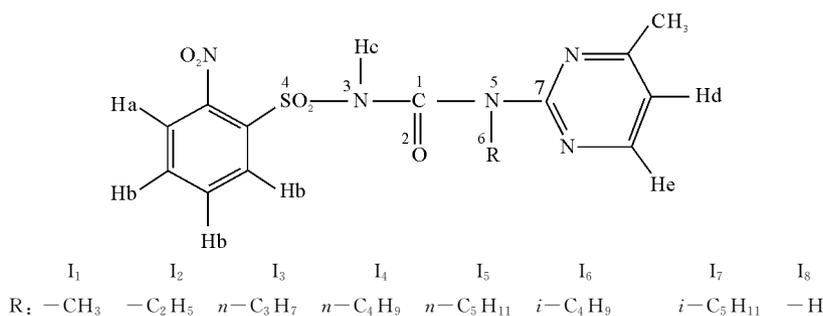


图 1 化合物 I₁₋₈ 的结构图

Fig. 1 Structure of compounds I₁₋₈

表 1 化合物 I₁₋₈ 优化构型的键长 (nm)、键角 (°) 及二面角 (°)

Table 1 Bond lengths (nm), bond angles (°) and torsion angles (°) of compounds I₁₋₈

	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈
C(1)-O(2)	0.1222	0.1222	0.1224	0.1221	0.1221	0.1224	0.1223	0.1225
C(1)-N(3)	0.1338	0.1398	0.1391	0.1401	0.1401	0.1401	0.1401	0.1393
N(3)-S(4)	0.1724	0.1723	0.1725	0.1721	0.1721	0.1730	0.1721	0.1727
C(1)-N(5)	0.1376	0.1368	0.1377	0.1370	0.1370	0.1361	0.1366	0.1359
N(5)-R(6)	0.1475	0.1482	0.1487	0.1482	0.1482	0.1484	0.1484	0.0995
N(5)-C(7)	0.1386	0.1400	0.1387	0.1397	0.1397	0.1409	0.1400	0.1384
O(2)-C(1)-N(3)	116.03	117.31	114.89	117.01	117.01	116.43	116.92	117.26
C(1)-N(3)-S(4)	132.42	132.17	133.40	132.12	132.11	133.73	132.23	131.48
O(2)-C(1)-N(5)	122.03	123.11	121.96	123.25	123.25	123.87	123.18	121.16
R(6)-N(5)-C(7)	118.03	118.47	118.65	119.04	119.03	118.43	118.53	114.59
O(2)-C(1)-N(5)-C(6)	25.84	24.34	22.98	26.57	26.58	20.53	26.77	15.01
O(2)-C(1)-N(5)-C(7)	-144.57	-140.39	-150.47	-143.21	-143.18	-150.50	-145.55	-156.07
O(2)-C(1)-N(3)-S(4)	-159.97	-143.88	-160.14	-142.94	-142.95	-143.83	-140.77	-148.57
N(5)-C(1)-N(3)-S(4)	18.09	31.71	18.18	33.94	33.93	30.66	35.84	31.02

从表 1 中我们不难发现: 8 种化合物分子的构型较为相同, 但随着 N(5) 位上取代基的不同略有差异. 分子存在 3 个独立的平面, 即嘧啶平面、苯环平面和脲桥平面.

3 振动分析

判断分子是否处于稳定构型的一个重要方法是看它的振动光谱是否出现虚频率^[6], 我们在 HF/6-31G(d) 水平上对上述化合物进行振动分析, 其振动光谱均未出现虚频率, 说明构型优化基本合理, 分子是稳定的. 表 2 列出了在 HF/6-31G(d) 水平上计算得到的化合物 I₁₋₈ 的前 3 个振动频率.

表 2 化合物 I₁₋₈ 的最低 3 个振动频率(HF/6-31G(d))

Table 2 The three lowest vibrational frequencies of compounds I₁₋₈ predicted at HF/6-31G(d)

化合物	频率/cm ⁻¹ (Cal.)			化合物	频率/cm ⁻¹ (Cal.)		
I ₁	14.8808	37.3620	41.0539	I ₅	11.8341	17.6213	27.4634
I ₂	10.3779	29.9757	34.4117	I ₆	20.2399	24.2399	36.0068
I ₃	22.7270	27.6277	42.7939	I ₇	10.3293	23.0210	32.6417
I ₄	12.5099	20.5347	33.0350	I ₈	15.4764	30.9287	35.6197

4 核磁共振氢谱计算与结果讨论

本文在 HF/6-31G(d) 水平上对化合物 I₁₋₈ 进行了结构优化之后, 再用规范不变原子轨道(GIAO)方法在 B3LYP/6-31G(d) 水平上对其进行了 ^1H NMR 理论计算. 因为 ^1H NMR 计算得到的是绝对屏蔽值, 为了与实验值比较, 我们又对四甲基硅(TMS)用同样的方法和基组进行了 ^1H NMR 计算, 以得到该化合物的化学位移 σ_{H} 为 32.19.

化合物 I₁₋₈ 核磁共振氢谱的实验值与理论计算值以及相对误差分别列于表 3. 所列数据为化合物 I₁₋₈ 的化学位移值, 即计算所得化合物的屏蔽值减去 TMS 的绝对屏蔽值.

表 3 化合物 I₁₋₈ 的 ^1H NMR 数据

Table 3 ^1H NMR parameters of compounds I₁₋₈

I ₁	Hc	H _{N-CH₃}	Ha	He	Hb	Hd	H _{Me} *
$\delta_{(\text{cal})}$	13.93	3.28	8.11	8.29	7.68	6.11	2.42
		3.25			7.43		2.48
		3.23			7.34		2.25
$\delta_{(\text{exp})}$ ^[7]	14.81	3.45	8.49~8.47	8.49~8.47	7.75~7.73	6.92~6.90	2.61
relative error	5.9%	5.7%	4.5%	2.3%	3.4%	11.8%	8.7%
I ₂	Hc	H _{N-CH₂-}	Ha	He	Hb	Hd	H _{Me}
$\delta_{(\text{cal})}$	14.05	3.91	7.86	8.11	7.65	6.18	2.38
		3.79			7.29		
					7.17		
$\delta_{(\text{exp})}$ ^[7]	14.84	4.19~4.13	8.50~8.47	8.50~8.47	7.75~7.74	6.92~6.90	2.59
relative error	5.3%	8.2%	7.6%	4.6%	3.1%	10.7%	8.3%

续表 3

Continuation of the Table 3

I_3	Hc	$H_{N-CH_2^-}$	Ha	He	Hb	Hd	H_{Me}
$\delta_{(cal)}$	14.13	4.04 3.60	8.17	8.37	7.70 7.46 7.37	6.12	2.38
$\delta_{(exp)}^{[7]}$	14.87	4.04~3.9	8.50~8.47	8.50~8.47	7.75~7.73	6.92~6.90	2.58
relative error	5.0%	5.4%	3.9%	1.5%	3.4%	11.3%	7.9%
I_4	Hc	$H_{N-CH_2^-}$	Ha	He	Hb	Hd	H_{Me}
$\delta_{(cal)}$	14.09	3.92 3.81	7.92	8.11	7.54 7.38 7.32	6.17	2.37
$\delta_{(exp)}^{[7]}$	14.89	4.11~4.03	8.50~8.47	8.50~8.47	7.77~7.74	6.92~6.90	2.58
relative error	5.4%	6.0%	6.8%	4.6%	4.6%	10.9%	8.3%
I_5	Hc	$H_{N-CH_2^-}$	Ha	He	Hb	Hd	H_{Me}
$\delta_{(cal)}$	14.10	3.64 3.71	7.91	8.09	7.18 7.30 7.74	6.17	2.37
$\delta_{(exp)}^{[7]}$	14.92	4.06~4.02	8.50~8.47	8.50~8.47	7.77~7.74	6.90~6.88	2.59
relative error	5.5%	9.5%	6.9%	4.9%	4.7%	10.6%	8.4%
I_6	Hc	$H_{N-CH_2^-}$	Ha	He	Hb	Hd	H_{Me}
$\delta_{(cal)}$	14.06	3.87 3.73	7.96	8.14	7.20 7.23 7.43	6.30	2.39
$\delta_{(exp)}^{[7]}$	15.00	4.00~3.96	8.48~8.46	8.48~8.46	7.76~7.73	6.90~6.87	2.58
relative error	6.3%	5.0%	6.1%	4.0%	6.1%	8.8%	7.5%
I_7	Hc	$H_{N-CH_2^-}$	Ha	He	Hb	Hd	H_{Me}
$\delta_{(cal)}$	13.96	3.71 3.86	8.00	8.14	7.19 7.32 7.74	6.21	2.39
$\delta_{(exp)}^{[7]}$	14.91	4.13~4.05	8.50~8.47	8.50~8.47	7.76~7.74	6.90~6.87	2.58
relative error	6.4%	8.4%	5.9%	4.3%	4.4%	10.1%	7.5%
I_8	Hc	HN-H	Ha	He	Hb	Hd	H_{Me}
$\delta_{(cal)}$	12.87	10.24	8.65	8.16	8.14 8.25 8.75	7.24	2.35
$\delta_{(exp)}^{[8]}$	13.67	10.96	8.57	8.26	8.04	7.19	2.50
relative error	5.8%	6.7%	0.9%	1.2%	4.3%	0.8%	5.9%

* 注: H_{Me} 是指 N 杂环上所连的取代甲基。

化学位移是由核外电子的屏蔽作用引起的，因此任何影响核外电子密度的因素均会影响化学位移。从表 3 中化学位移值可以看出(1)苯环上的四个氢分为两部分，H_a、H_b 出现于不同的化学位移值。H_c 由于受到两个强吸电子基团-SO₂ 和 >C=O 的影响，其化学位移在低场出现。嘧啶环上的两个氢 H_d 和 H_e 由于化学环境不同，化学位移值相差较大，H_e 处于嘧啶环 N 原子的邻位和对位，去屏蔽作用影响较为显著，化学位移值出现于较低场，且与苯环氢 H_a 几乎重叠。(2)化合物 I₁₋₇ 中-R 为烷基，烷基上所连的相邻碳原子上的氢原子的化学位移值在 4.00 左右，而在化合物 I₈ 中-R 是-H，该氢受到 >C=O 和嘧啶环的影响，化学位移值较大为 10.96。(3)计算得到的化学位移值与实验值较为吻合，相对误差在 0.9%~12.0% 之间。

5 结论

这 8 种化合物由于取代烷基不同，所以对芳环上 H 的电荷密度影响不同，故对其¹H 化学位移值有不同的影响。通过将波谱数据的理论值与实验值的比较，可在一定程度上确认化合物的结构。用 Gaussian98 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] Zhen Ying-qin(甄英琴), Gou Jing(垢敬), Li Wei(李葳), *et al.* Discuss on the current situation of the development of the sulfa acylurea weedicide(浅谈磺酰脲类除草剂的发展现状)[J]. Science and Technology of Tianjin Agriculture and Forestry(天津农林科技), 2004, 181(5): 22-24.
- [2] Levitt G. Herbicidal sulfonamides [P]. US: 4545808, 1985.
- [3] Liu Xiang-ying(刘祥英), Bo Lian-yang(柏连阳). Review of the sulfonylurea herbicides and their safeners(磺酰脲类除草剂及其安全剂研究进展)[J]. Weed Science(杂草科学), 2005, 1: 1-4.
- [4] Wei Dong-bin(魏东斌), Zhang Ai-qian(张爱茜), Han Shuo-qui(韩朔葵), *et al.* Advance in sulfonylurea herbicides research(磺酰脲类除草剂研究进展)[J]. Advances in Environmental Science(环境科学进展), 1999, 7(5): 34-42.
- [5] Liu Chang-ling(刘长令). New development of the sulfonylurea herbicides(磺酰脲类除草剂开发的新进展)[J]. Pesticide Science and Administration(农药科学与管理), 2000, 21(6): 35-39.
- [6] Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R, *et al.* Ab Initio Molecule Orbital Theory[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986. 227.
- [7] Ye Guo-zheng(野国正). Study on the synthesis and biological activity of new sulfonylurea compounds(新型磺酰脲类化合物的合成及生物活性的研究)[D]. Nan Kai University(南开大学), 2002.
- [8] Fan Zhi-jin(范志金). Basic studies on development of new sulfonylurea herbicide mono sulfuron(磺酰脲类除草剂单磺隆创制的基础研究)[D]. Nan Kai University(南开大学), 2000.

Theoretical Calculation of ^1H NMR Spectra of Sulfonylurea Herbicides

*LIU Xing-yan*¹, *LIAO Xian-wei*^{1*}, *CHEN Guo-li*¹,
*ZHANG Hong-mei*¹, *FAN Zhi-jin*²

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

2. State Key Lab of Elemental Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: In this paper, the geometric configurations of eight derivatives of N-(4'-methylpyrimidine)-N-substitute-2-nitro-benzenesulfonylurea were optimized by theoretical calculations. The structures of these compounds were optimized by the HF method at the level of 6-31G(d) and their ^1H NMR spectra were predicted by the B3LYP method at the level of 6-31G(d). It was shown that the results of theoretical calculation were consistent with the experimental results.

Key words: ^1H NMR, sulfonylurea, quantum chemical calculation, B3LYP/6-31G(d)

* Corresponding author: Liao Xian-wei, Tel: 028-84761792, E-mail: xuyuanxin@yahoo.com.