

甲酰替苯胺异构化的 NMR 研究

孙红哲 李邨* 姚亦明 方奇 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

关键词: 甲酰替苯胺 二维核磁共振交换谱 异构化

自 Ernst^[1] 1979年创立的二维核磁共振交换谱(2D-EXSY)以来, 人们可以仅从一张谱获得复杂体系的动力学信息, 勿需用变温等繁琐手段, 大大简化了实验。因此该法已在有机化学、金属有机化学及生物化学等^[2-4] 领域得到越来越广泛的应用。

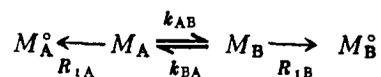
本文利用前文^[5]对 2D-EXSY 所做的近似处理方法, 对甲酰替苯胺的顺、反异构化进行了研究, 并将所得到的结果同线形分析法所得的结果^[6]进行了比较, 证明本法结果准确、可靠。

1 实验

甲酰替苯胺按文献^[6]合成, 并配制成 CDCl₃ 溶液。NMR 实验均在 Bruker 公司的 AM-500 核磁共振波谱仪上进行, ¹H 的共振频率为 500.13MHz; ¹³C 为 125MHz; 使用 5 mm 碳, 氢双频探头。¹³C 90° 脉冲宽度为 8 μs, ¹³C 2D-EXSY 数据点用 1K × 512W, 在 t₁ 域进行 128 个实验。每个实验累加 16 次, 空扫 2 次, 二维积分强度直接从屏幕上用方框读出。化学位移 (¹³C) 以 CDCl₃ 溶剂峰 77.00 ppm 为参考; ¹H 化学位移以 TMS 0.00ppm 为参考, 实验温度为室温 (294K)。

2 方法

对两位的交换体系 (A, B), 除两者磁化强度 (M) 之间存在着正向和逆向的传递速率 k 以外, 还存在着纵向弛豫 (R), 因而有



体系的微分方程为

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{AB} + R_{1A}) & k_{BA} \\ k_{AB} & -(k_{BA} + R_{1B}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix}$$

上式的精确解已由 Ernst [7] 给出, 其结果十分复杂, 采用我们前文 [5] 近似处理方法可以得到

$$I_{AA} = M_A^0 \exp\{-(k_{BA} + R_{1A})t_m\}$$

$$I_{AB} = [k_{AB}M_A^0 / (k_{AB} + R_{1A} - R_{1B})][\exp\{-R_{1B}t_m\} - \exp\{-(k_{AB} + R_{1A})t_m\}]$$

$$I_{BA} = [k_{BA}M_B^0 / (k_{BA} + R_{1B} - R_{1A})][\exp\{-R_{1A}t_m\} - \exp\{-(k_{BA} + R_{1B})t_m\}]$$

$$I_{BB} = M_B^0 \exp\{-(k_{BA} + R_{1B})t_m\}$$

其中 I_{AA}, I_{BB} 分别为 A 和 B 的对角峰强度; I_{AB}, I_{BA} 为交叉峰强度; M_A^0, M_B^0 为平衡时的磁化强度; t_m 为混合时间; k_{AB}, k_{BA} 为交换速率常数; R_{1A}, R_{1B} 为弛豫速率。

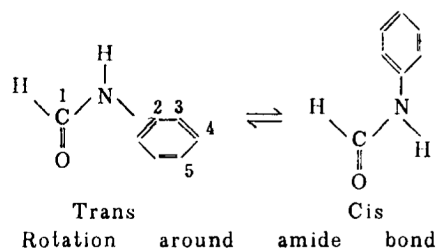
由上面四式可以看出, 对角峰是随 t_m 指数衰减的, $t_m = 0$ 时, 交叉峰不存在, 以后逐渐增强, 达最大值以后又衰减。对我们研究的简单情形 $R_{1A} = R_{1B}$ (用反转恢复法粗测 T_1 , 发现两种异构体所对应的碳的 T_1 大致相同), 则有

$$I_{AA}/I_{AB} = \frac{\exp\{-k_{AB}t_m\}}{1 - \exp\{-k_{AB}t_m\}} = \frac{1 - k_{AB}t_m}{k_{AB}t_m}$$

只要测得对角峰 (I_{AA}) 和交叉峰 (I_{AB}) 的强度, 即可求出交换速率常数 k_{AB} 。

3 结果与讨论

图 1 为甲酰替苯胺在 $CDCl_3$ 溶液中的 ^{13}C 2D-EXSY 谱, 谱图上方画出了常规的一维谱, 其归属也标于图中。室温下, 其顺式 (Cis) 和反式 (Trans) 异构体均存在。用反门控去耦测得顺, 反式异构体的比例为 45%, 比文献 [8] 中的 33% 略高。



从图 1 可以看到每一组对应的峰均有交叉峰出现, 这是由于室温下两种异构交换的缘故。我们得到室温下交换速率常数为 0.72 s^{-1} , 同文献 [8] 中所得结果一致。该结果是取自两个混合时间的平均。 t_m 为 0.3 和 0.4 s, 所得 k_{AB} 分别为 0.71 和 0.73 s^{-1} , 重复性很好, 也证明我们原来提出的近似算法是可取的。

甲酰替苯胺在室温下, 两种异构体共存, 且比例相近, 我们认为一方面是 C-N 键旋转受阻, 另一方面可能是分子间缔合, 亦即形成了氢键的缘故。改变甲酰替苯胺的浓度, 测定同氮相连的质子的化学位移, 发现随浓度增大, 两种异构体的质子 (N 原子上) 化学位移均增大, 在我们的测定范围内, 化学位移增 1.5 ppm 左右 (见图 2), 说明随浓度增加, 分子间缔合度增加, 亦即分子中形成氢键的比例增加。因为氢键的形成, 周围磁场将质子从共价键拉开, 从而减少了质子周围的电子密度, 对质子产生去屏蔽作用, 使质子化学位移向低场移动, 所以化学位移增大。缔合度增大, 化学位移也增大。这同水的化学位移从单分子态的 0.47 ppm 增加到缔合态的 4.7 ppm 变化趋势相同。Siddal 等 [10] 曾用红外光谱观察到类似现象。

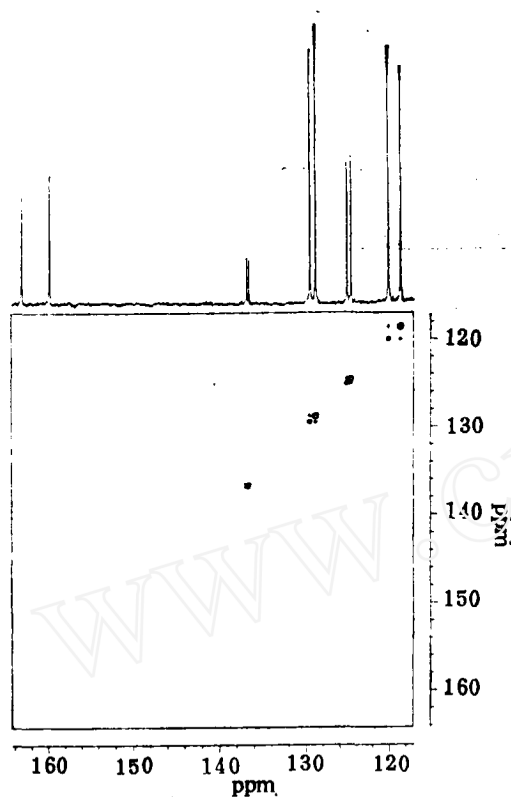


图1 甲酰替苯胺的¹³C 2D-EXSY 谱
Fig.1 ¹³C 2D exchange spectrum of formanilide
mixing time $t_m = 400\text{ms}$

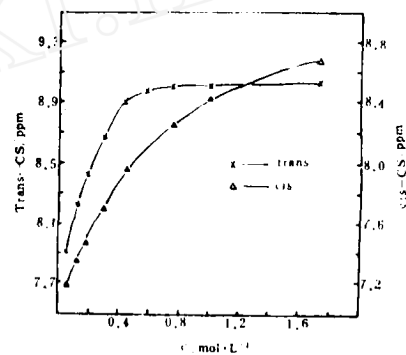


图2 ¹H 化学位移随浓度变化曲线
Fig.2 Curve of ¹H chemical shift
vs. formanilide concentration

参 考 文 献

- 1 Jeener J, Meiner B H, Bachmann P, Ernst R R. *J.Chem. Phys.*, 1979, 71:4546
- 2 Rugger H, Pregosin. *Inorg.Chem.*, 1987, 26:2912
- 3 Meiner B H, Ernst R R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101:6441
- 4 Orell K G, Vladimir Sik, Stephson D. *Prog. NMR Spectroc.*, Oxford: Pergamon Press, 1990, 22:141
- 5 Mao X A, You X Z, Dai A B. *Magn. Reson. Chem.*, 1990, 27:836
- 6 Froschl, Bomberg. *Monatsh.*, 1927, 48:573
- 7 Mecura S, Ernst R R. *Mol. Phys.*, 1980, 41:95
- 8 Nakanishi H, Yamamoto O. *Chem. Lett.*, 1974: 521
- 9 Schneider W G, Bernstein H J, Pople J A. *J. Chem. Phys.*, 1958, 28:601
- 10 Siddall T H, Stawant W E, Marston A L. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72:2135

NMR STUDIES OF THE ISOMER CONVERSION OF FORMANILIDE

Sun Hongzhe Li Cun* Yao Yiming Fang Qi You Xiaozeng
(*Coordination Chemistry Institute, National Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210008*)

ABSTRACT

The isomer conversion of formanilide was investigated by ^{13}C 2D-EXSY NMR, and the conversion rate was obtained by approximation method proposed by ourselves^[5]. Cis- and Trans-isomer coexist at ambient temperature. It was due to amide bond restricted rotation and intermolecular association.

Keywords: Formanilide, 2D-EXSY NMR, Isomer Conversion