

丙酮脒与某些芳烃相互作用的¹H核磁共振研究

张建军 张海峰* 王印堂

(河北师范大学实验中心, 化学系*, 石家庄 050016)

关键词: 丙酮脒 ¹H NMR 混合溶剂 溶剂化作用 化学位移

Hatton 和 Richards^[1]通过对酰胺分子的¹H NMR谱溶剂效应的研究,提出了DMF与苯生成分子络合物的模型。如果络合物按1:1生成,那么将出现一个“饱和点”,在这点上甲基的芳香溶剂诱导位移(ASIS)的变化趋势或程度将出现一个明显的变化,事实上随着苯的摩尔分数从0到1逐渐增加时,化学位移总是有规则的逐渐移向高场^[2]。这就显示了分子络合物观点的局限性。它被一些研究者所支持和接受^[3-6],是因为它能够解释两个甲基共振峰先重合而后又分离的现象。

丙酮脒在纯芳香性溶剂中的化学位移已有过报导^[7]。本文报导采用四氯化碳和苯或甲苯为混合溶剂研究丙酮脒的¹H NMR溶剂效应,尝试用溶剂化解释丙酮脒与芳烃溶剂的相互作用。观察到丙酮脒分子两个甲基共振峰在四氯化碳中表现为单峰,在苯或甲苯中表现为双峰,发现丙酮脒分子中两个甲基和溶剂苯、甲苯的共振峰随着混合溶剂中苯或甲苯摩尔分数增加而逐渐移向高场,得出化学位移与芳烃摩尔分数为线性关系。

1 实验

¹H NMR测试在JEOL FX-90Q谱仪上进行,常温下记录,观察频率89.55 MHz,使用外锁,TMS做外标。丙酮脒、CCl₄、苯、甲苯均为国产分析纯产品。

2 结果与讨论

实验结果见表1、2。我们指认 α 为较低场甲基, β 为较高场甲基。根据表1、2中实验结果进行线性回归分析计算,得出化学位移 δ 可以用线性方程表示($\delta = A + Bx$)。这里A是回归常数(截距),B是回归系数(斜率),x是混合溶剂中苯或甲苯的摩尔分数。相关系数R接近于-1,见表3。

实验结果发现,当混合溶剂中苯或甲苯摩尔分数大于0.3时,丙酮脒分子中的两个甲基共振峰表现为双峰,可能是因为丙酮脒的C=N双键在一般情况下(常温)不能旋转^[8],使

两个甲基处于不同的化学环境造成的。当苯或甲苯的摩尔分数从0到0.30逐渐增加时，两个甲基表现为单峰，其原因有待进一步探讨。

数据显示，丙酮肟分子中甲基和溶剂苯、甲苯的共振峰化学位移明显地随着混合溶剂中苯或甲苯的摩尔分数增加而逐渐移向高场，且 α 、 β 甲基向高场移动的幅度不同，表明丙酮肟

表1 丙酮肟在 C_6H_6 和 CCl_4 混合溶剂中质子化学位移^(a)
Table 1 Proton chemical shifts of acetoxime in the mixed solvent of carbon tetrachloride and benzene^(a)

x_B	δ/ppm						
	$CH_3(\alpha)$	$\Delta\delta_1^{(b)}$	$CH_3(\beta)$	$\Delta\delta_2^{(b)}$	$CH_3(\alpha) - CH_3(\beta)$	- Ar	$\Delta\delta^{(c)}$
0.00	1.90	0.00	1.90	0.00	0.00	—	—
0.05	1.85	0.05	1.85	0.05	0.00	7.25	0.71
0.10	1.79	0.11	1.79	0.11	0.00	7.21	0.67
0.15	1.75	0.15	1.75	0.15	0.00	7.17	0.63
0.20	1.70	0.20	1.70	0.20	0.00	7.14	0.60
0.30	1.63	0.27	1.63	0.27	0.00	7.10	0.56
0.40	1.56	0.34	1.52	0.38	0.04	7.01	0.47
0.50	1.48	0.42	1.44	0.46	0.04	6.93	0.39
0.55	1.42	0.48	1.37	0.53	0.05	6.89	0.35
0.60	1.40	0.50	1.35	0.55	0.05	6.86	0.32
0.70	1.30	0.60	1.23	0.67	0.07	6.78	0.24
0.80	1.23	0.67	1.15	0.75	0.08	6.70	0.16
0.90	1.15	0.75	1.07	0.83	0.08	6.63	0.09
0.95	1.09	0.81	1.01	0.89	0.08	6.58	0.04
1.00	1.05	0.85	0.96	0.94	0.09	6.54	0.00

(a) The mole fraction of acetoxime is 5×10^{-2} ; (b) Variation from that observed in pure CCl_4 ; (c) Variation from that observed in pure C_6H_6 .

表2 丙酮肟在 CCl_4 和 $C_6H_5CH_3$ 混合溶剂中质子化学位移^(a)
Table 2 Proton chemical shifts of acetoxime in the mixed solvent of carbon tetrachloride and toluene^(a)

x_t	δ/ppm							
	$CH_3(\alpha)$	$\Delta\delta_1^{(b)}$	$CH_3(\beta)$	$\Delta\delta_2^{(b)}$	$CH_3(\alpha) - CH_3(\beta)$	H - Ar	$\Delta\delta^{(d)}$	$CH_3 - Ar$
0.00	1.90	0.00	1.90	0.00	0.00	—	—	—
0.05	1.80	0.10	1.80	0.10	0.00	7.05	0.58	2.27
0.10	1.79	0.11	1.79	0.11	0.00	7.04	0.57	2.26
0.15	1.74	0.16	1.74	0.16	0.00	7.00	0.53	2.22
0.20	1.70	0.20	1.70	0.20	0.00	6.98	0.51	2.19
0.30	1.63	0.27	1.63	0.27	0.00	6.92	0.45	2.11
0.40	1.55	0.35	1.52	0.38	0.03	6.85	0.38	2.02
0.50	1.47	0.43	1.44	0.46	0.03	6.79	0.32	1.95
0.55	1.45	0.45	1.41	0.49	0.04	6.74	0.27	1.91
0.60	1.40	0.50	1.35	0.55	0.05	6.73	0.26	1.87
0.70	1.32	0.58	1.27	0.63	0.05	6.66	0.19	1.80
0.80	1.26	0.64	1.20	0.70	0.06	6.60	0.13	1.72
0.90	1.19	0.71	1.12	0.78	0.07	6.55	0.08	1.65
0.95	1.14	0.76	1.06	0.84	0.08	6.50	0.03	1.59
1.00	1.10	0.80	1.02	0.88	0.08	6.47	0.00	1.56

(a), (b) as the table 1; (d) Variation from that observed in $C_6H_5CH_3$.

表3 丙酮脞在 $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ 和 $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 混合溶剂中化学位移的线性关系

Table 3 Linear correlation of the chemical shifts of acetoxime in the mixed solvent of $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

	$\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$			$\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$			
	$\text{CH}_3(\alpha)$	$\text{CH}_3(\beta)$	C_6H_6	$\text{CH}_3(\alpha)$	$\text{CH}_3(\beta)$	H-Ar	$\text{CH}_3\text{-Ar}$
A	1.8832	1.8936	7.2953	1.8606	1.8682	7.0964	2.3318
B	-0.8260	-0.9283	-0.7423	-0.7597	-0.8379	-0.6208	-0.7675
R	-0.9993	-0.9995	-0.9988	-0.9985	-0.9985	-0.9991	-0.9993

分子与苯或甲苯分子之间存在着强烈相互作用和特殊相互取向。

在氯仿和苯混合组分中引起化学位移变化是由于氯仿和苯的溶剂化作用^[9]。这里我们假定设想丙酮脞与苯或甲苯分子之间溶剂化作用对任何一种组分向高场移动都很敏感，随着混合溶剂中苯或甲苯摩尔分数增加，丙酮脞和溶剂苯或甲苯共振峰都逐渐移向高场(相应 δ 值呈线性下降)。这可认为由于溶剂苯或甲苯的电荷向溶质(丙酮脞)转移，使得两个甲基基团中氢核外围电子云密度增加。显然这种增加随着苯或甲苯摩尔分数增加而上升，以致两种基团逐渐移向高场。对溶质来说，被苯或甲苯的溶剂化是有方向性的，它的方向与偶极方向是平行的。在丙酮脞分子中两个甲基向高场移动的程度不同， $\beta\text{-CH}_3$ 较 $\alpha\text{-CH}_3$ 为甚。这可解释为在同一分子内不同部位得到的电荷数量取决于偶极分子的方向，在丙酮脞分子中接近正极的 $\beta\text{-CH}_3$ 在溶剂化作用中得到的电荷多，也就是说 $\beta\text{-CH}_3$ 电荷增加比 $\alpha\text{-CH}_3$ 电荷增加的多，那么它向高场移动的程度就比 $\alpha\text{-CH}_3$ 要大，反之亦然。

另一方面，由于溶剂苯或甲苯的电荷向溶质转移造成苯环的环电流减弱，随着苯或甲苯摩尔分数逐渐增加，电荷转移也越来越多，造成环电流越来越弱，而导致苯和甲苯分子的质子共振峰逐渐移向高场。在甲苯分子中，甲基是供电子取代基通过透射效应增加苯环的电子云密度，这样使富于更多电荷的甲苯与丙酮脞的相互作用比苯更强烈，也就是使丙酮脞分子中两个甲基共振峰在四氯化碳和甲苯混合溶剂中向高场移动较在四氯化碳和苯混合溶剂中大。甲苯分子的苯基氢共振峰向高场移动幅度较苯大。实验结果正好相反，这表明甲苯分子中甲基的空间位阻在起作用^[3]。

四氯化碳本身也能与丙酮脞、苯、甲苯形成电荷转移络合物^[10]。四氯化碳的出现无疑会干扰丙酮脞和苯或甲苯的溶剂化作用，因此四氯化碳摩尔分数越小，丙酮脞分子中甲基和溶剂苯、甲苯的质子共振峰向高场移动越多。

为了深入解释丙酮脞与芳烃的相互作用尚需大量实验和理论研究。

参 考 文 献

- 1 Hatton J V, Richards R E. *Mol. Phys.*, 1960, 3:256; 1962, 5:139
- 2 张建军等. 波谱学杂志, 1991, 8(2):203
- 3 Sandoval A A, Hanna M W. *J. Phys. Chem.*, 1966, 70(4):1203
- 4 Raynes W T, Raza M A. *Mol. Phys.*, 1971, 20(2):339
- 5 梁晓天. 核磁共振, 北京:科学出版社, 1976, 263
- 6 王可玉等. 物理化学学报, 1986, 2(5):432

- 7 Hatton J V, Richards R E. *Mol. Phys.*, 1962, 5:153
8 梁晓天. 核磁共振, 北京: 科学出版社, 1976. 136
9 Home J, Coupland A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1978, 2, 74(12):2218
10 黄桦等. 物理化学学报, 1991, 7(1):49

STUDY ON THE INTERACTIONS BETWEEN ACETOXIME AND SOME AROMATIC HYDROCARBONS BY ^1H NMR

Zhang Jianjun Zhang Haifeng* Wang Yintang
(*Experimental Center and Department of Chemistry*,
Hebei Teacher's University, Shijiazhuang 050016*)

ABSTRACT

^1H NMR spectra of acetoxime have been measured as a function of the mole fraction of certain aromatic hydrocarbons in mixed solvent of CCl_4 and benzene or toluene. It has been found that the chemical shifts of the two methyl groups in acetoxime and of benzene or toluene move upfield gradually in the mixed solvent as the mole fraction of aromatic component increases. The moving rate of the resonance absorption line of the two methyl groups in acetoxime are different. The $\Delta\delta$ of $\beta\text{-CH}_3$ is larger than that of $\alpha\text{-CH}_3$. The absorption line of the two methyl groups is a singlet in CCl_4 and splits to a doublet when the concentration of benzene or toluene in the solvent is higher than 30% (mole/mole). The experimental results also show that the extent of upfield shifts of either the methyl groups in acetoxime or the aromatic hydrogens are reduced when a hydrogen of benzene is substituted by methyl group. All of the chemical shifts can be correlated with a linear equation as $\delta = A + Bx$, Where, x is the mole fraction of benzene or toluene in the mixed solvent. The correlation coefficients R are approximately equal to -1 .

Keywords: Acetoxime, ^1H NMR, Mixed solvent, Solvation, Chemical shifts