

内型异苈烷基甲醇及其衍生物的 NMR 研究*



DING Q P

狄平¹, 彭以元², 肖转泉²

(1. 江西师范大学 理化测试中心, 江西 南昌 330027;

2 江西师范大学 化学学院, 江西 南昌 330027)

摘 要: 利用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、DEPT 等一维和 ^1H - ^1H COSY、HSQC、HMBC 及 ^1H - ^1H NOESY 等二维核磁共振波谱技术确定了 6 种内型异苈烷基甲醇及其衍生物的结构, 并对其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 信号进行了全归属, 初步探讨了取代基对化学位移的影响。此 6 种化合物的核磁数据可作为该类化合物的参考。

关键词: 内型异苈烷基甲醇; 二维核磁共振波谱技术

中图分类号: TQ91; R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)03-0100-03

NMR STUDY OF ENDO-ISOCAMPHANYL METHANOL AND ITS DERIVATIVES

DING Qiu-ping¹, PENG Yiyuan², XIAO Zhuan-quan²

(1. Chemistry and Physics Test Center, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China;

2. Institute of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China)

Abstract The structures of 6 endo-isocamphanyl methanol and its derivatives were determined by 1D NMR spectroscopy (^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT) and 2D NMR spectroscopy (^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC, ^1H - ^1H NOESY). All ^1H NMR and ^{13}C NMR data were assigned and the influences on chemical shifts from the substituted groups were discussed. The NMR data of these compounds can be used as the reference for these series of compounds.

Key words endo-isocamphanyl methanol; 2D NMR spectroscopy

随着高分辨率核磁共振谱仪的发展, 利用 NMR 技术来表征化合物的报道越来越多^[1-3]。内型异苈烷基甲醇具有一定的香气, 在香料研究领域里有很好的应用前景^[4-5]。尽管部分化合物曾有相关的文献报道^[4-7], 但该类化合物的核磁图谱数据还很不完整, 因此作者通过实验合成了 6 种内型异苈烷基甲醇及其衍生物, 利用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、无畸变极化转移增益法 (DEPT) 等一维和同核化学位移相关谱 (^1H - ^1H COSY)、 ^1H 检测的单量子相关谱 (HSQC)、 ^1H 检测的异核多键相关谱 (HMBC) 及二维核欧沃斯效应谱 (^1H - ^1H NOESY) 等二维核磁共振波谱技术确定了其结构, 着重对其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 信号进行了全归属, 初步探讨了取代基对该类化合物 H、C 化学位移的影响。实验中此 6 种化合物的核磁数据完整, 可供该领域的进一步研究提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与实验条件

各种核磁共振图谱均在 Bruker AV400NMR 谱仪 (氢谱: 400.13 MHz; 碳谱: 100.62 MHz) 上完成。

* 收稿日期: 2004-04-22

基金项目: 江西师范大学青年成长基金资助项目 (无编号)

作者简介: 丁秋平 (1975-), 男, 江西永丰人, 助理研究员, 硕士, 主要从事绿色化学与核磁共振波谱研究;

E-mail: dqp0715@sina.com.

将 10 mg 的样品溶于 0.5 mL 的 CDCl₃ 中, 以 TMS 为内标, 实验在室温下用 5 mm BBO 探头测定 ¹H NMR、¹³C NMR、DEPT、COSY、HSQC、HMBC、NOESY, 实验采用标准脉冲程序。用日本岛津 GC-9A 气相色谱仪跟踪检测反应及测定各化合物的纯度。IR 谱图用 Perkin Elmer FT-R 红外光谱仪 (KBr 液体池) 测定。MS 由 QP5000A GC-MS 联用谱仪测定。柱层析用硅胶 (200~300 mm) 为青岛海洋化工厂产品; 试剂均为分析纯。

2 内型异莰烷基甲醇及其衍生物的制备

内型异莰烷基甲醇 () 按文献 [6] 方法由 ω-甲酰基莰烯在 W-4 型 Ni(R) 催化下高压氢化合成, 经真空分馏得到产品, GC 纯度 98.5%; 内型-8-烷氧基甲基异莰烷 () 按文献 [4] 方法合成, GC 分析纯度 > 98%; 内型异莰烷基甲醇乙酸酯 ()、丙酸酯 () 的合成: 由内型异莰烷基甲醇与乙酸酐、无水乙酸钠或与丙酸酐、无水丙酸钠在回流条件下反应, 醇、酸酐、钠盐的摩尔比为 1:2:1, 反应时间 2~3 h, 经后处理及减压分馏, 收集乙酸酯或丙酸酯, GC 纯度均在 95% 以上, 其中丙酸酯的合成在文献中未见报道。内型异莰烷基-溴甲烷 () 和内型异莰烷基乙氰 () 按文献 [7] 方法合成, GC 纯度分别大于 99% 和 95%, 其结构见图 1。

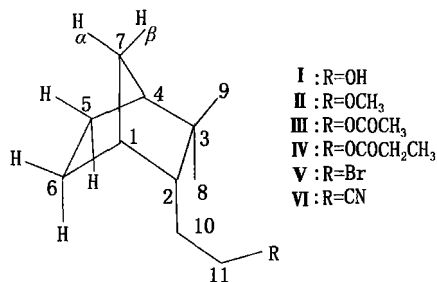


图 1 内型异莰烷基甲醇及其衍生物的结构
Fig. 1 Structures of endo-isocamphylmethanol and derivatives

2 结果与讨论

首先由 IR、MS、¹H NMR、¹³C NMR、DEPT 图谱可以初步确定该类化合物的分子式。由于该类化合物的所有 ¹H NMR、¹³C NMR 信号几乎都在高场, 特别是 ¹H NMR 信号重叠较为严重, 仅仅用一维图谱很难将它们进行全归属, 于是采用了各种二维核磁共振波谱技术 (¹H-¹H COSY、HSQC、HMBC、NOESY) 对各化合物结构进行解析。并结合一维图谱和 2D NMR 技术对各化合物 ¹H NMR、¹³C NMR 信号进行了全归属。各化合物 ¹³C (¹H) NMR 信号的归属分别见表 1 和表 2。

表 内型异莰烷基甲醇及其衍生物的 ¹³C NMR 数据 (δ)

Table 1 ¹³C NMR data (δ) of endo-isocamphylmethanol and its derivatives

No	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
41.11	46.65	36.93	48.85	24.67	19.97	37.03	21.54	32.34	29.74	62.90				
41.11	46.79	36.91	48.90	24.67	19.94	37.00	21.49	32.33	26.42	72.87	58.51			
41.08	46.97	37.02	48.83	24.60	19.93	37.00	21.47	32.27	25.52	64.66	171.15	21.02		
41.09	47.06	37.04	48.83	24.61	19.95	37.01	21.48	32.28	25.54	64.53	174.56	27.64	9.15	
40.40	49.12	37.13	48.87	24.61	20.00	36.92	21.50	32.29	30.47	33.45				
40.16	49.42	37.22	48.89	24.55	19.74	36.86	21.27	32.25	22.65	16.68	119.98			

从表 1 数据可以得出: 当取代基 R 为吸电子基团 (-CN、-Br) 时, C₁ 的化学位移偏向于高场, 而且吸电子能力越强 (-CN > -Br), 越偏向于高场, 化合物 (R = -CN) 的 C₁ 化学位移 δ 40.16 而化合物 (R = -Br) 的 δ 40.40 当 R 为给电子基团 (-OH、-OCH₃、-OCOCH₃、-OCOCH₂CH₃) 时, C₁ 的化学位移位于相对低场; 而对 C₂ 来说, 其化学位移变化却相反, R 的吸电子能力越强 (-CN > -Br), C₂ 的化学位移越偏向于低场, 分别为 δ 49.42、49.12 当 R 为给电子基团时, C₂ 的化学位移位于相对高场; 对 C₃ 而言, 其化学位移变化规律与 C₂ 的一致, 只是变化不如 C₂ 的明显; 取代基 R 的变化对 C₄ 的化学位移基本上没有明显的影响; C₅、C₆、C₇、C₈、C₉ 的化学位移除了受强吸电子基 (-CN) 的影响使其化学位移稍微移向高场外, 弱吸电子基和供电子基对它们没有明显的影响; 对于 C₁₁, 由于它直接和电负性原子 O 相连接 (对化合物 I、II、III、IV 而言), 使其化学位移产生明显的低场位移, 对于化合物 V 而言, 电负性 Br 原子并没有使与之相连的 C₁₁ 的化学位移增大, 反而减小, 这是重原子效应^[8] (或称作为重卤素效应) 的结果; 对于化合物 VI, C₁₀、C₁₁ 的化学位移也位于明显的高场, 这主要是由于与之相连的 C 原子

的电负性明显比 O 和 Br 的电负性小的原因。

从表 2 数据可以初步得到下面的规律: 当取代基 R 为吸电子基 ($-\text{CN}$ 、 $-\text{Br}$) 时, H_1 、 H_4 、 $\text{H}_{5(\text{eq})}$ 、 $\text{H}_{5(\text{ax})}$ 、 $\text{H}_{6(\text{ax})}$ 、 $\text{H}_{7(\text{a})}$ 、 $\text{H}_{7(\text{b})}$ 、 H_9 、 H_{10} 的化学位移偏向于低场, 而且吸电子能力越强 ($-\text{CN} > -\text{Br}$), 越偏向于低场 (除当 R 为溴时 H_{10} 的化学位移 δ 1.851~1.794 远大于当 R 为氰基时 H_{10} 化学位移 δ 1.656~1.617 出现反常之外), 当 R 为给电子基团 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$) 时, 其化学位移偏向于高场; 取代基 R 的变化对 H_8 基本上没有明显的影响; H_{11} 的化学位移受取代基的影响很大, 当与该亚甲基相连原子的电负性越大时 ($\text{O} > \text{Br} > \text{C}$), 使 $-\text{CH}_2$ 受到的去屏蔽越大, 化学位移越往低场漂移。对于化合物, 在做重水交换实验时发现化学位移在 δ 2.235 (br) 处的宽峰消失, 由此可确定该峰为活泼氢 (OH) 的信号。

为了进一步确定所合成的该类化合物的空间结构, 可通过 NOESY 技术见到空间相近的氢原子之间的交叉峰。通过实验发现该类化合物的 H_{11} 与 $\text{H}_{5(\text{eq})}$ 、 $\text{H}_{6(\text{eq})}$ 有交叉峰, 说明它们之间的空间距离较为接近, 而与 $\text{H}_{7(\text{b})}$ 没有交叉峰, 因而可以知道实验所合成的该类化合物应该是内向型的, 而不是外向型的。

表 2 内型异莰烷基甲醇及其衍生物的 ^1H NMR 数据 (δ)

Table 2 ^1H NMR data (δ) of endo-isocamphanylethanol and its derivatives

No	H_1	H_2	H_4	H_5	$\text{H}_{5(\text{eq})}$	$\text{H}_{5(\text{ax})}$	$\text{H}_{6(\text{eq})}$	$\text{H}_{6(\text{ax})}$	
2.087 br	1.443~1.393 m	1.739 br	1.525~1.517 m	1.289~1.234 m	1.363~1.317 m	1.237~1.228 m			
2.077 br	1.432~1.385 m	1.728 br	1.528~1.504 m	1.290~1.262 m	1.360~1.312 m	1.247~1.219 m			
2.107 br	1.422~1.375 m	1.741 br	1.564~1.535 m	1.290~1.250 m	1.351~1.229 m	1.258~1.230 m			
2.110 br	1.423~1.385 m	1.740 br	1.575~1.536 m	1.289~1.255 m	1.357~1.297 m	1.255~1.227 m			
2.124 br	1.512~1.473 m	1.753 br	1.586~1.528 m	1.307~1.234 m	1.307~1.234 m	1.307~1.234 m			
2.145 br	1.486~1.453 m	1.769 br	1.588~1.541 m	1.304~1.242 m	1.304~1.242 m	1.304~1.242 m			
No	$\text{H}_{7(\text{a})}$	$\text{H}_{7(\text{b})}$	H_8	H_9	H_{10}	H_{11}	H_{12}	H_{13}	H_{14}
1.175~1.151 d	1.619~1.595 d	0.820 s	0.936 s	1.579~1.532 m	3.646~3.513 m	2.235 br (OH)			
1.163~1.140 d	1.615~1.592 d	0.812 s	0.930 s	1.578~1.538 m	3.359~3.265 m	3.329 s			
1.181~1.157 d	1.627~1.603 d	0.816 s	0.938 s	1.605~1.573 m	4.050~3.940 m			2.044 s	
1.179~1.155 d	1.622~1.598 d	0.817 s	0.936 s	1.604~1.570 m	4.057~3.935 m			2.32 q	1.14 t
1.192~1.168 d	1.632~1.608 d	0.815 s	0.949 s	1.851~1.794 q	3.409~3.225 ddd				
1.218~1.194 d	1.671~1.647 d	0.816 s	0.964 s	1.656~1.617 m	2.331~2.175 ddd				

3 结论

利用高分辨率核磁共振谱仪, 通过各种一维及二维核磁共振波谱技术表征了 6 种内型异莰烷基甲醇及其衍生物的结构, 并对其 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 信号进行了全归属, 初步分析了取代基对该类化合物化学位移的影响。

参考文献:

- [1] DENG H, CAHILL S, KURZL. The assignment downfield proton resonances in an enzyme inhibitor complex using time-dependent saturation transferred NOEs [J]. *J Am Chem Soc* 2004, 126 (7), 1952-1953
- [2] CASARINID, ROSNIC, MAZZANTIA. Conformational studies by dynamic NMR. 97. structure, conformation, stereodynamics and enantiomer separation of aryl substituted norbornanes [J]. *J Org Chem*, 2004, 69 (2), 345-351.
- [3] EPOUHE C, FAN B, DOUCET J.P. Contribution to structural elucidation: behaviours of substructures partially defined from 2D NMR [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21 (10): 1268-1274
- [4] 肖转泉, 许群兰, 邓庚凤, 等. 内型-8-烷氧基甲基异莰烷类化合物的合成 [J]. *林产化学与工业*, 1996, 16 (1): 7-10
- [5] VITEK R, BUCHBAUER G. Olfactory impressions of endoconjugated isocamphane derivatives [J]. *J Soc Cosmet Chem*, 1985, 36 (6): 381-391.
- [6] 肖转泉, 赖春球, 傅海萍. 内型异莰烷基甲醇的合成 [J]. *林产化学与工业*, 1995, 15 (3): 12-16.
- [7] 肖转泉, 赖春球, 黄振钟, 等. 内型 α -异莰烷基酮和 β -异莰烷基醇的合成 [J]. *林产化学与工业*, 1996, 16 (3): 19-23.
- [8] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学 (2版) [M]. 北京: 科学出版社, 2000, 103.