

1981年第5号

(总第13号)

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

四个吡啶衍生物 ^{13}C -NMR谱线归属

胡皆汉 纪涛 韩秀文 程国宝 姜增全



1981年3月

最近我们曾用 ^1H -NMR 波谱、IR 光谱和 UV 光谱鉴定了 2-(4-甲基戊基)吡啶、2-(2-甲基丁基)吡啶、4-(2-甲基丁基)吡啶和 2-(3-甲基丁基)-5-(甲基)吡啶的化学结构⁽¹⁾，下面就这四个吡啶衍生物的 ^{13}C -NMR 谱线予以归属。

一、实 验

我们使用 Varian 公司的 FT-80A 型核磁共振仪，以 TMS 为内标， CCl_4 为溶剂画谱。这四个吡啶衍生物的宽带质子去偶和偏共振去偶 (off-resonance decoupling) ^{13}C -NMR 谱图分别见图 1 至图 8。

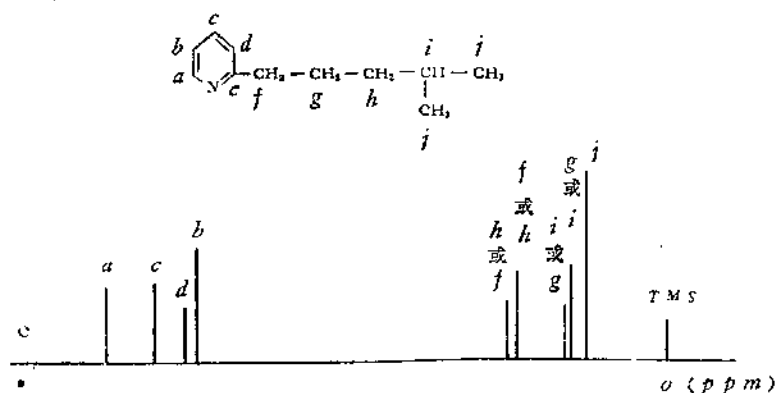


图 1 2-(4-甲基戊基)吡啶宽带质子去偶 ^{13}C -NMR 谱图

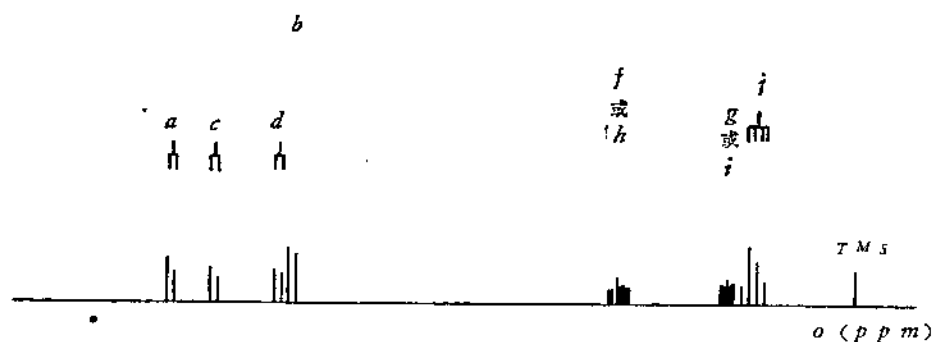


图 2 2-(4-甲基戊基)吡啶偏共振去偶 ^{13}C -NMR 谱图

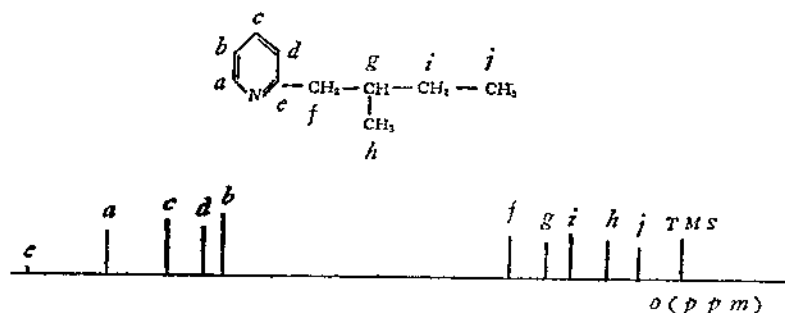


图 3 2-(2-甲基丁基)吡啶宽带质子去偶 ^{13}C -NMR 谱图

* 样品量太少，累加 2 万次谱峰未显现。

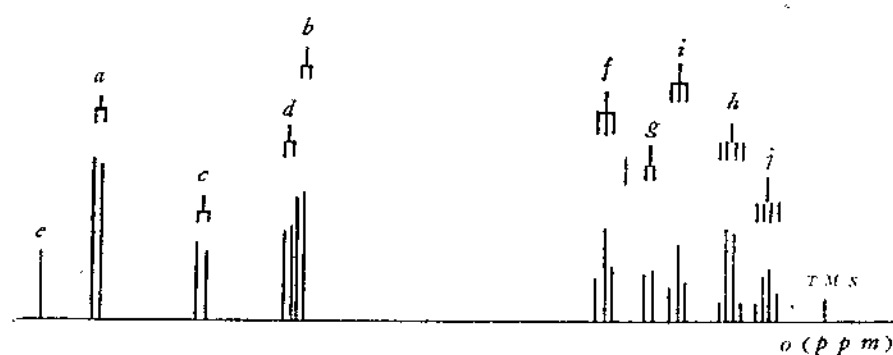


图 4 2-(2-甲基丁基)吡啶偶共振去偶 ^{13}C -NMR 谱图

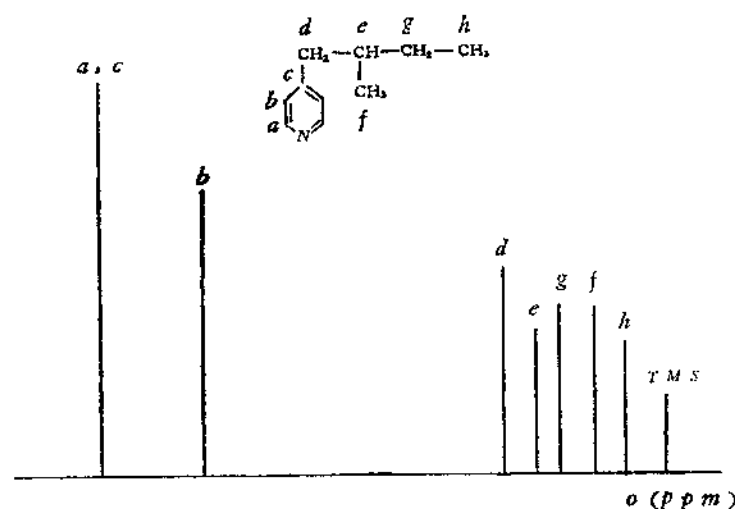


图 5 4-(2-甲基丁基)吡啶宽带质子去偶 ^{13}C -NMR 谱图

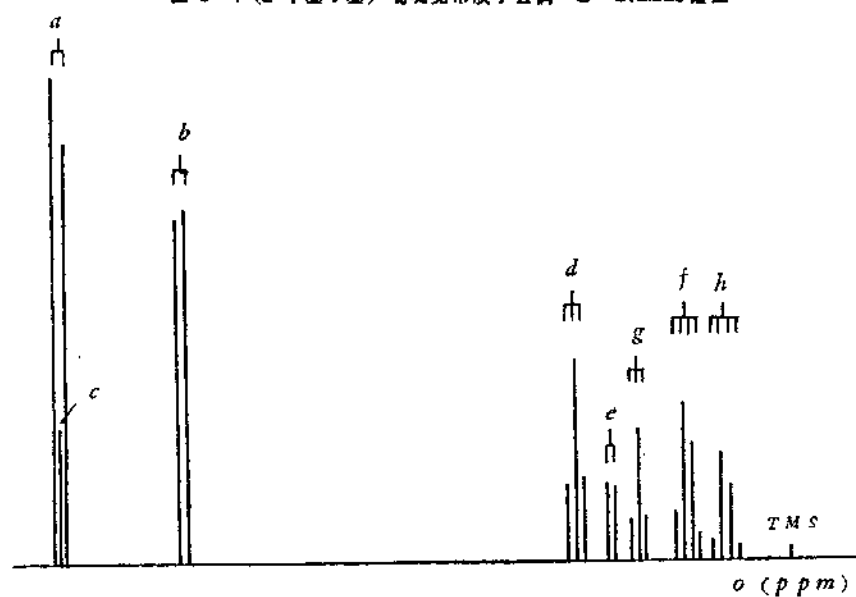


图 6 4-(2-甲基丁基)吡啶偶共振去偶 ^{13}C -NMR 谱图

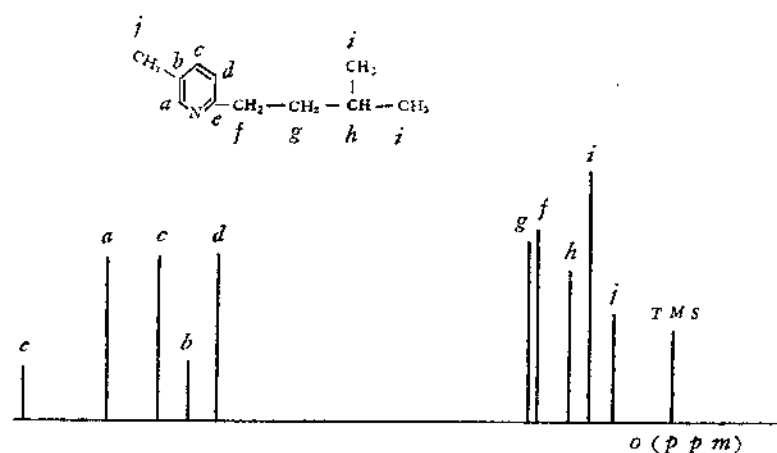


图 7 2-(3-甲基丁基)-5-(甲基)吡啶宽带质子去偶 ^{13}C -NMR 谱图



图 8 2-(3-甲基丁基)-5-(甲基)吡啶偏共振去偶 ^{13}C -NMR 谱图

二、归 属

这四个吡啶衍生物宽带质子去偶的 ^{13}C -NMR 谱线化学位移 (δ ppm) 和在偏共振去偶条件下谱线分裂情况以及谱线归属见表 1。我们根据文献 (2)(3) 的 ^{13}C -NMR 谱线化学位移的经验公式和经验参数进行计算, 把计算值与实测值进行比较, 再根据谱线分裂情况来确定其归属。

1. 吡啶环上 ^{13}C -NMR 谱线化学位移的计算, 我们采用了 Clerc⁽²⁾ 的经验公式

$$\delta_c(K) = C_k + \sum_i A_{ik}(R_i) \quad (1)$$

和经验参数值 (见表 2), 并把烷基取代的参数值均近似地采用 $-\text{CH}_3$ 的参数值来计算。吡

啶环 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 的基数值即常数项 (C_k) 为

$$C_2, C_6 = 149.6\text{ppm}; C_3, C_5 = 124.2\text{ppm}; C_4 = 136.2\text{ppm}.$$

表 1 四个吡啶衍生物 ^{13}C -NMR 谱线化学位移、分裂情况和归属

化 合 物	^{13}C 位 置	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
	实 测	149.00	120.38	135.31	122.05	*	38.65 或 38.33	27.81 或 27.24	38.33 或 38.65	27.24 或 27.81	22.53
	计 算	149.5	120.8	136.1	123.2	158.7	39.90	29.46	39.10	27.99	22.13
	实测: 谱线分裂 (条)	2	2	2	2	*	**	**	**	**	4
	预计: 谱线分裂 (条)	2	2	2	2	1	3	3	3	2	4
	实 测	148.84	120.31	135.26	122.98	161.22	45.18	35.12	19.02	29.30	11.24
	计 算	149.5	120.8	136.1	123.2	158.7	46.35	36.66	18.65	29.35	10.38
	实测: 谱线分裂 (条)	2	2	2	2	1	3	2	4	3	4
	预计: 谱线分裂 (条)	2	2	2	2	1	3	2	4	3	4
	实 测	149.44	124.06	149.44	42.53	35.80	18.85	29.14	11.21	—	—
	计 算	150.1	125.0	147.0	46.35	36.66	18.65	29.35	10.87	—	—
	实测: 谱线分裂 (条)	2	2	1	3	2	4	3	4	—	—
	预计: 谱线分裂 (条)	2	2	1	3	2	4	3	4	—	—
	实 测	149.37	128.99	135.92	121.42	159.49	35.52	38.84	27.66	22.48	17.81
	计 算	150.8	129.8	136.3	122.4	156.4	36.71	41.79	27.99	22.13	17.00
	实测: 谱线分裂 (条)	2	1	2	2	1	3	3	2	4	4
	预计: 谱线分裂 (条)	2	1	2	2	1	3	3	2	4	4

* 由于样品量太少, 在两万次数累加下峰未显现;

** 偶共振去偶不能识别, 有待于选择去偶识别。

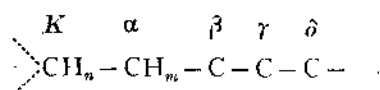
表 2 甲基吡啶 ^{13}C -NMR 谱线位移 (δ_{ppm}) 的经验参数

$R_i (i=2)$	A_{22}	A_{23}	A_{24}	A_{25}	A_{26}
CH_3	+9.1	-1.0	-0.1	-3.4	-0.1
$R_i (i=3)$	A_{32}	A_{33}	A_{34}	A_{35}	A_{36}
CH_3	+13	+9.0	+0.2	-0.8	-2.3
$R_i (i=4)$	A_{42}	A_{43}	A_{44}	$A_{45}=A_{47}$	$A_{46}=A_{48}$
CH_3	+0.5	+0.8	+10.8		

2. 烷基取代基上的 ^{13}C -NMR 谱线化学位移的计算。我们则采用 Lindeman 加和规则⁽³⁾, 即

$$\delta_c(K) = A_n + \sum_{m=1}^2 N_m^a \alpha_{nm} + N^r \gamma_n + N^s \delta_n \quad (2)$$

式中各符号的意义



n : 在 K 碳原子上的氢原子数

m : 在 α 碳原子上的氢原子数

N_m^a : 在 α 位上 CH_m 基团的数目 ($m=0, 1, 2$; 而 $\alpha-\text{CH}_3$ 不计数)

N^r : γ 碳原子的数目

N^s : δ 碳原子的数目

计算时采用的经验参数值见表 3⁽³⁾。从表 1 我们可以看出, 它们的化学位移计算值与实测值相当符合, 而且在偏共振去偶的条件下谱线的分裂情况与谱线归属的要求也完全一致。但是, 需要说明的一点是在计算邻接于吡啶环上的烷基碳的化学位移时, 吡啶环对它有影响。如采用表 3 的数值 21.43, 则计算值与实测值相差较大。我们考虑到 2-(3-甲基丁基)-5-(甲基)吡啶的 5-甲基碳实测化学位移参数为 +17.81, 再结合文献〔4〕报导苯环对邻接的烷基基团的影响其参数也为 +17。因此, 我们在计算吡啶环对邻接碳的影响均取参数为 +17。取此参数时计算值与实测值相一致。

在 2-(3-甲基丁基)-5-(甲基)吡啶中, 吡啶环上 2, 5 位上的碳, 由于核 Overhauser 效应, 其谱线强度要比 3, 4, 6 位碳的谱峰弱很多。所以 2-(4-甲基戊基)吡啶 2 位碳的谱峰, 在我们的累加次数下 (因样品量太少) 谱峰没有呈现出。

2-(4-甲基戊基)吡啶中 f 与 h , g 与 i 位碳谱峰很靠近, 将有待于进行选择去偶的 ^{13}C -NMR 谱线位移的测定, 才能确切归属。

从已进行过的归属中得到的由烷基取代吡啶环上碳谱线化学位移 (δ_{ppm}) 增量值 A_{ik} 如表 4 所示。

表 3 烷基取代基 ^{13}C -NMR 位移 (δ_{ppm}) 的经验参数

n	Δn	m	α_{nm}	r_n	δ_n
3	6.80	2	9.56	-2.99	0.49
		1	17.83		
		0	25.48		
2	15.34	2	9.75	-2.69	0.25
		1	16.70		
		0	21.43		
1	23.46	2	6.60	-2.07	~0
		1	11.14		
		0	14.70		
0	27.77	2	2.26	+0.86	~0
		1	3.96		
		0	7.35		

表 4 Δ_{ik} 增量值

$R_k = 2$	Δ_{22}	Δ_{23}	Δ_{24}	Δ_{25}	Δ_{26}
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$		-2.15	-0.89	-3.82	-0.60
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	+10.62	-1.22	-0.94	-3.89	-0.76
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	+12.19	-1.98	-0.48	-4.31	-1.53
$R_k = 4$	Δ_{32}	Δ_{43}	Δ_{44}		
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-0.16	-0.14	+13.24		

本实验所用的试样为我所曾宪谋等同志提供的特此致谢!

参 考 文 献

- [1] 胡皆议、纪涛, “四个吡啶衍生物化学结构的鉴定” (1980年1月全国第一次金属有机化学学术会议报告)。
- [2] Clerc, J. T., Pretsch E., and Sternhell, S., ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1973.
- [3] Lindeman, L. P., and Adams, J. Q., *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).
- [4] Wehrli, F. W., and Wirthlin, T., *Interpretation of Carbon- 13 NMR Spectra*, Heyden, (1976).