

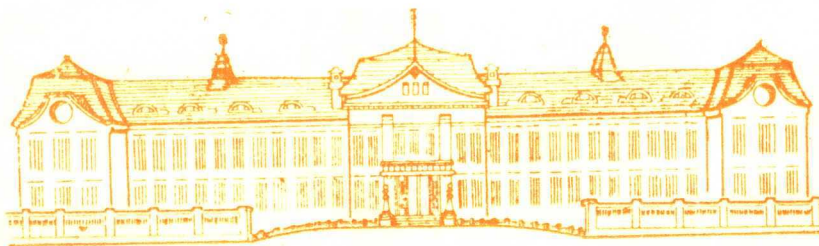
第 3 号

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

2-氯-6-三氯甲基吡啶¹³C核磁共振谱归属

胡皆汉 纪涛 张俊杰



一九八〇年十月

2-氯-6-三氯甲基吡啶¹³C

核磁共振谱归属

胡皆汉 纪 涛 张俊杰

我们曾研究过2-氯-6-三氯甲基吡啶质子核磁共振谱⁽¹⁾，并计算了它的化学位移和偶合常数⁽²⁾。现在又做了该化合物的¹³C核磁共振谱，并进行了归属。

一、2-氯-6-三氯甲基吡啶核磁共振谱归属

我们使用WH-90型核磁共振仪，四氯化碳为溶剂，做了2-氯-6-三氯甲基吡啶¹³C核磁共振谱。为了对照解析，还做了 α -三氯甲基吡啶¹³C核磁共振谱，划出了吡啶¹³C核磁共振谱，分别见图1、图2和图3（均为质子去偶的¹³C核磁共振谱图）。

我们将 α -三氯甲基吡啶与吡啶¹³C核磁共振谱图作个比较。由于吡啶 α 位质子被三氯甲基取代后，破坏了原来的对称性，则 α -三氯甲基吡啶2,6和3,5位的¹³C核磁共振谱带产生了差异，比吡啶增加了两条谱带。因此， α -三氯甲基吡啶（包括吡啶环和三氯甲基）共有六条谱带（从三氯甲基到吡啶环的¹³C，其序号依次为1, 2, 3, 4, 5, 6）

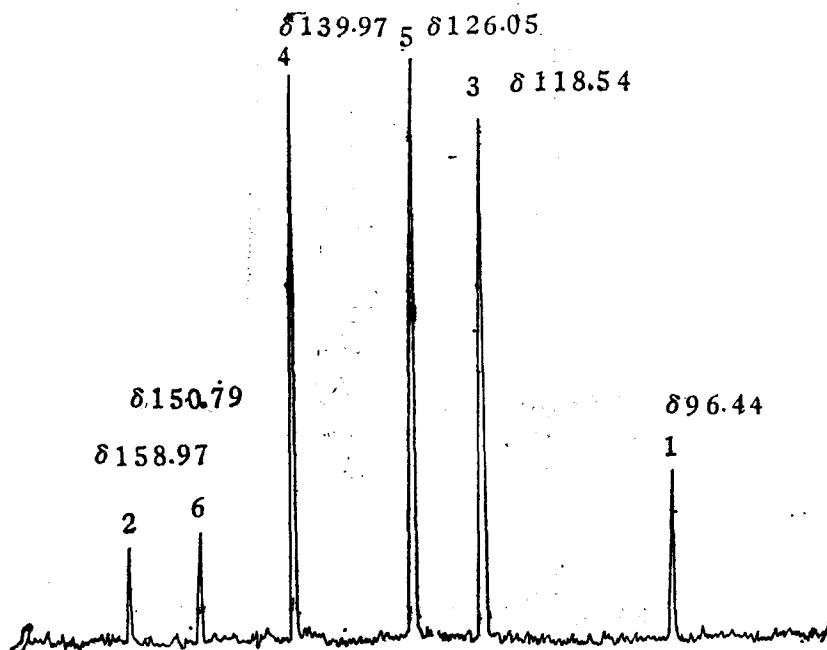


图1 2-氯-6-三氯甲基吡啶¹³C核磁共振谱图

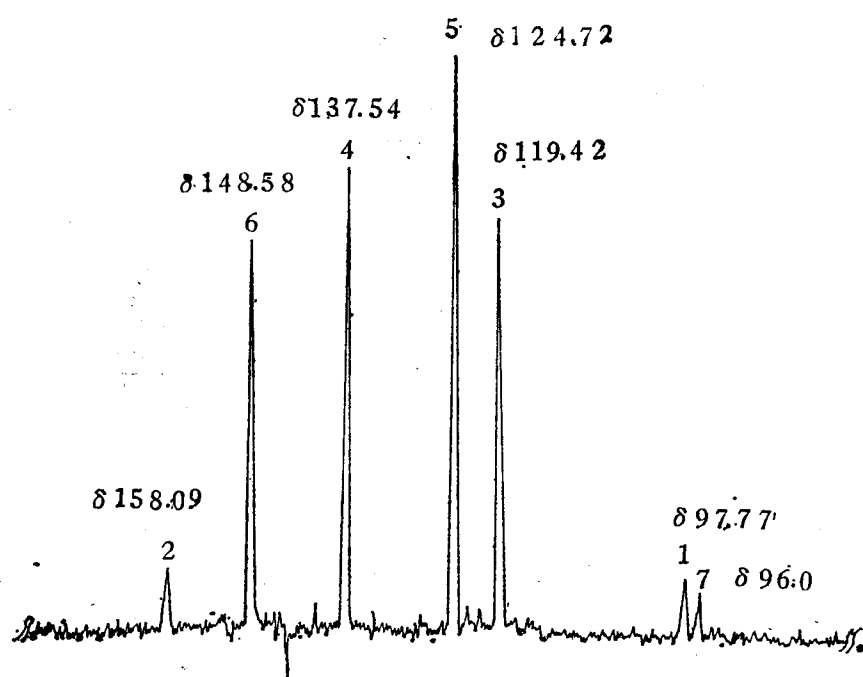


图 2 α -三氯甲基吡啶 ^{13}C 核磁共振谱图

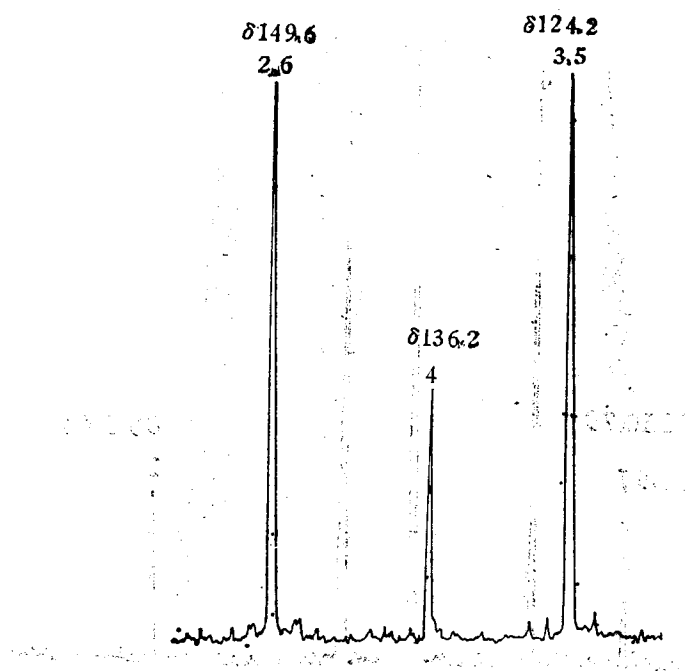


图 3 吡啶 ^{13}C 核磁共振谱图

α -三氯甲基吡啶 $\delta 97.77$ (以四甲基硅为参照物,下同)谱带应是三氯甲基 ^{13}C 所产生的。这一方面可由它接近四氯化碳 $\delta 96.0$ 来推断,另一方面还可从谱带相对强度来鉴别。即该 ^{13}C 由于核 Overhauser 效应所致,使它的谱带相对强度变低。而 $\delta 158.09$ 与 148.58 两条谱带与吡啶 2,6 位 ^{13}C 所产生的 $\delta 149.6$ 谱带的化学位移相接近。但是,前一谱带 ($\delta 158.09$) 相对强度较弱,这显然是核 Overhauser 效应的反映,是由于键合三氯甲基的 2 位 ^{13}C 所引起。而 $\delta 148.58$ 谱带则由 6 位 ^{13}C 所产生。 $\delta 137.54$ 谱带与吡啶 4 位 ^{13}C 谱带 ($\delta 136.2$) 十分接近。按文献⁽⁹⁾报导在吡啶 2 位引进任一基团 (如 CH_3 , OH , F 等) 时,在 4 位上 ^{13}C 的谱带最大移动不超过 6ppm。因此, $\delta 137.54$ 的谱带应是 4 位的 ^{13}C 所引起。 α -三氯甲基吡啶余下来的两条谱带显然是 3,5 位 ^{13}C 所产生的。所以应把 $\delta 119.42$ 与 124.72 分别归属为 3 位与 5 位 ^{13}C 所引起较为合理 (理由见下)。

当归属了 α -三氯甲基吡啶 ^{13}C 核磁共振谱后,再归属 2-氯-6-三氯甲基吡啶 ^{13}C 核磁共振谱则容易进行。 $\delta 150.79$ 的谱带与 α -三氯甲基吡啶 6 位的 $\delta 148.58$ 谱带最接近,而且相对强度前者比后者弱了很多。这显然是键合了氯原子的 6 位 ^{13}C 所产生,也是由于核 Overhauser 效应的结果。这可进一步证实我们在前文⁽¹⁾确定化学结构为 2-氯-6-三氯甲基吡啶是正确的。 $\delta 158.97$ 与 96.44 两条谱带和 α -三氯甲基吡啶的 2 位和三氯甲基的 ^{13}C 谱带 (分别为 $\delta 158.09$ 与 $\delta 97.77$) 位置几乎一致,而且强度也相同。因此,它们应是 2-氯-6-三氯甲基吡啶的 2 位和三氯甲基的 ^{13}C 所产生。正如前述在 6 位上引入任一取代基对 4 位的 ^{13}C 谱带影响不大。因此, $\delta 139.97$ 的谱带应为 4 位的 ^{13}C 所引起。据文献报导⁽⁹⁾ 6 位上的氢被氯取代后,对吡啶环各 ^{13}C 谱带所产生的相对位移的影响如表 1 所示。

表 1 6-氯吡啶对吡啶 ^{13}C 谱带相对位移

^{13}C 位 置	6	5	4	3	2
相对位移(ppm)	+2.3	+0.7	+3.3	-1.2	+0.6

如果我们将 2-氯-6-三氯甲基吡啶余下来的两条谱带 $\delta 126.05$ 和 $\delta 118.54$ 分别归属为 5 位和 3 位 ^{13}C 所产生,我们计算了 2-氯-6-三氯甲基吡啶对 α -三氯甲基吡啶在吡啶环上各 ^{13}C 的谱带相对位移如表 2 所示。

表 2 2-氯-6-三氯甲基吡啶对 α -三氯甲基吡啶 ^{13}C 谱带相对位移

^{13}C 位 置	6	5	4	3	2
相对位移(ppm)	+2.21	+1.33	+2.43	-0.88	+0.88

这与上述文献值不论正负号或者绝对值都相当符合,证实了我们对各谱带归属的正确。同时也说明了前面我们把 α -三氯甲基吡啶 $\delta 119.42$ 与 $\delta 124.72$ 分别归属为 3 位和 5 位 ^{13}C 的谱带也是合理的。

二、结 果

现在我们把上述归属汇集如表 3

表 3 2-氯-6-三氯甲基吡啶等各谱带归属结果

化 合 物	^{13}C 位 置	6	5	4	3	2	1
吡 啶	化学位移 δ 值*	149.6	124.2	136.2	124.2	149.6	—
α -三氯甲基吡啶	化学位移 δ 值	148.58	124.72	137.54	119.42	158.09	97.77
2-氯-6-三氯甲基吡啶	化学位移 δ 值	150.79	126.05	139.97	118.54	158.97	96.44

* 文献值⁽³⁾

由表 3 得到有关 A_{ik} (定义见文献⁽³⁾) 增量值如表 4 所示。

表 4 A_{ik} 增 量 值

$R_i (i=2)$	A_{22}	A_{23}	A_{24}	A_{25}	A_{26}
CCl_3	+8.49	-4.78	+1.34	+0.52	-1.02
Cl^*	+2.21	+1.33	+2.63	-0.88	+0.88

* $R_i (i=2) = R_i (i=6)$

这里用到的 ^{13}C 核磁共振谱图,是北京化工研究院沈其丰、罗广荣同志使用W11-90型核磁共振仪测绘的,顺致谢意。

参 考 文 献

- [1] 旅大市轻化工研究所分析研究室, 分析化学, 5(3), 228(1977).
 [2] 胡皆汉、何国良、张俊杰, 化学学报, 38(1), 84(1980).
 [3] Wehrli, F. M. and Wirthlin, T., *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, 1976.

