

2, 2'-二取代联萘化合物的NMR研究*

钟世舟 张小薇 许遵乐
(测试中心) (化学系)

摘 要

根据 ^1H NMR, 同核自旋去偶和二维COSY(400MHz)的实验结果, 对四种2, 2'-二取代-1, 1'-联萘化合物的萘环质子作了归属指定, 指出联萘酚的 $\text{H}_8(\text{H}_8')$ 共振峰应在高场, 不宜按 Sadtler 标准谱图指定在低场。

讨论了萘环电流各向异性 and 二萘环平面二面对萘环质子的影响。当萘环二面角变化时, $\text{H}_8(\text{H}_8')$ 受到的影响最大, 随着二面角减小, $\text{H}_8(\text{H}_8')$ 的共振明显地移向低场。

关键词 2, 2'-二取代联萘化合物, ^1H NMR, 二维同核偶合相关谱

萘衍生物及一些联芳香化合物的核磁共振(NMR)研究已有不少报导^[1-5], 但对联萘衍生物的NMR尚缺少系统的研究。我们对2, 2'-二取代-1, 1'-联萘化合物作了一些探讨, 根据高分辨 ^1H NMR谱, 同核自旋去偶和二维同核相关谱(COSY)的实验结果, 对2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘(1)、2, 2'-二甲氧基-1, 1'-联萘(2)、2, 2'-亚乙二氧基-1, 1'-联萘(3)和2, 2'-亚甲二氧基-1, 1'-联萘(4) ^1H NMR谱作了归属指定, 认为 $\text{H}_8(\text{H}_8')$ 应与 $\text{H}_3(\text{H}_3')$ 、 $\text{H}_6(\text{H}_6')$ 和 $\text{H}_7(\text{H}_7')$ 一起构成萘环H高场峰组, 不宜按 Sadtler 标准谱那样将化合物 $\text{H}_8(\text{H}_8')$ 的共振定在低场^[6]。 $\text{H}_8(\text{H}_8')$ 的化学位移与化合物的立体结构, 萘环的各方异性和二萘环平面二面角大小有关。

1 实验部份

1.1 测试样品和试剂

联萘化合物按文献[7]方法制备。氯仿-d, 99.8% d为Aldrich公司试剂。

1.2 仪器

90 MHz NMR谱仪, FX90Q JEOL; 400 MHz NMR谱仪, XM-400, Varian; AM-400, Bruker。5mm直径样品管。

1.3 工作条件

90MHz谱工作条件: 谱宽1000Hz, 脉冲宽度36 μs (90°), 脉冲间隔6.509sec, 8K数据点, 样品浓度10~20%(w)。400MHz谱工作条件: 全谱谱宽4000Hz, 脉宽10 μs (90°脉宽13 μs)或3 μs , 16K或32K数据点; 芳H区谱宽520(或540)Hz, 2K数据点。2D CSOY谱工作条件: 512(F2)×256(F1)数据点, 谱宽520.2×520.2Hz,

本文1988年6月10日收到

* 中国科学院自然科学基金资助课题, 南颂凯参加部分工作

感谢中国科学院生物物理所李贞帮助完成2D COSY谱和某些400兆赫 ^1H NMR谱

脉冲宽度 $8.7\mu\text{s}(60^\circ)$ 。

2 结果与讨论

2.1 萘环芳H的 ^1H NMR

用90 MHz NMR 谱仪作了化合物**1**、**2**、**3**和**4**的 ^1H NMR 谱,其萘环芳H质子共振可分成两组,一组4个H在低场(7.6~8.1ppm),另一组8个H在高场(7.0~7.6ppm),仅 $\text{H}_3(\text{H}_3')$ 和 $\text{H}_4(\text{H}_4')$ 偶合分裂的(AB系统)两对双峰(分别在高场和低场)及高场区 $\text{H}_4(\text{H}_4')$ 旁的一对带精细结构的峰组较易区分。其它芳H的共振峰,因存在高级偶合,无法简单指定。

图1为化合物**1**、**2**、**3**和**4**芳H 400MHz ^1H NMR 谱图。除7.26ppm CDCl_3 溶剂峰外,均能较明显分出六组峰,低场两组(4和A),高场四组(3、B、C和D)。**1**的高场峰组中三重峰B与左边的双峰组3叠合(图1a),**3**的高场峰组中双峰组D与三峰组C叠合(图1c)。除在90MHz谱图中已指定的 $\text{H}_4(\text{H}_4')$ 与 $\text{H}_3(\text{H}_3')$ 外,另外两对双峰组A和D,按化合物结构应属 $\text{H}_8(\text{H}_8')$ 和 $\text{H}_5(\text{H}_5')$,而两组三重峰B和C应为 $\text{H}_6(\text{H}_6')$ 和 $\text{H}_7(\text{H}_7')$ 。同核自旋去偶实验给出了峰3和4,峰A和B,B和C,C和D的邻位偶合关系。

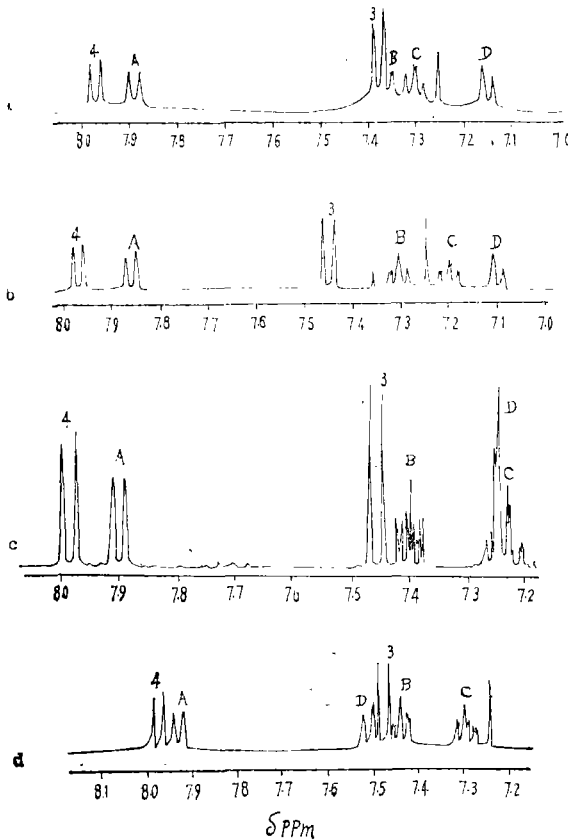


图1 联萘化合物萘环芳氢400MHz ^1H NMR谱

- a. 2,2'-二羟基-1,1'-联萘, b. 2,2'-二甲氧基-1,1'-联萘,
c. 2,2'-亚乙二氧基-1,1'联萘, d. 2,2'-亚甲二氧基-1,1'-联萘

Fig. 1 ^1H NMR spectra (400MHz) of aromatic protons of binaphthyl compounds

2.2 $H_8(H_8')$ 等化学位移的指定

Sadtler标准谱图18814M将1低场的另一组峰指定为 $H_8(H_8')$,我们认为该峰组应为 $H_5(H_5')$ 。1和2峰组D的 δ 值分别为7.14和7.10ppm,而3和4峰组D的 δ 值却分别为7.25和7.52ppm。考虑到联萘化合物的空间结构,我们认为将峰组D指定为 $H_8(H_8')$ 才合理,才能解释为何四种联萘化合物峰D的化学位移会有差别。

$H_8(H_8')$ 指定后,根据同核自旋去偶实验结果给出各峰组的偶合关系,定出1、2、3和4四种联萘化合物萘环芳H的 δ ,见表1。

表1 1、2、3和4芳H的 δ 值

Tab. 1 Chemical shifts of aromatic protons of 1, 2, 3 and 4

峰组 标号	萘环 上的 H	化 学 位 移 δ ppm			
		1	2	3	4
3	3	7.38	7.45	7.45	7.47
4	4	7.98	7.97	7.98	7.98
A	5	7.89	7.86	7.90	7.93
B	6	7.37	7.31	7.40	7.44
C	7	7.31	7.20	7.23	7.29
D	8	7.14	7.10	7.25	7.52

2.3 2与2-甲氧基萘(5)比较

比较此二化合物能够观察到联萘化合物中,萘环上的H受另一萘环环电流作用而产生的变化。表2列出了5和萘环偶合后的2相应H的 δ 值及化学位移差值 $\Delta\delta$ 。5的360MHz 1H NMR芳H谱图^[1]在低场区有三组峰,分别为 H_5 、 H_8 和 H_4 。变成联萘化合物后,有一组峰移向高场,我们认为移动的峰组是 $H_8(H_8')$ 峰。

表2 2和5芳H的 δ 值

Tab. 2 Chemical shifts of aromatic protons of 2 and 5

萘环 上的 H	化 学 位 移 δ ppm		
	5	2	$\Delta\delta$ ppm
3	7.12	7.45	+0.33
4	7.60	7.97	+0.37
5	7.65	7.86	+0.21
6	7.26	7.31	+0.05
7	7.37	7.20	-0.17
8	7.63	7.10	-0.53

5的芳H都处于萘环平面四周,受萘环环电流去屏蔽作用。而2因两个萘环在1,1'-位键合,萘环上的H虽仍处于自身相连萘环平面四周,但由于两个萘环取代基造成的空间阻碍,两个萘环平面要呈一定角度(见图2),萘环上的H相对另一萘环的位置便各

不相同, 其中 $H_8(H_8')$ 几乎处于另一萘环平面的上方, 相对距离又最近, 进入了另一萘环的屏蔽区, 自然成为受另一萘环环电流屏蔽影响最大的质子, 其 δ 值应较小. 而 $H_4(H_4')$ 因处于二萘环连接轴线, 处于受另一萘环去屏蔽效应相对最强的位置, 其 δ 值应较大. 表2的数据表明, 对2所指定的各个H的 δ 值和5相应峰比较, $H_8(H_8')$ 的值的确实最小(7.10ppm), $\Delta\delta$ 值最大, $\Delta\delta(H_8)$ 为-0.53ppm, 吸收峰向高场移动了不少; $H_4(H_4')$ δ 值相对最大(7.97ppm), $\Delta\delta(H_4)$ 为+0.37ppm, 由于另一萘环的去屏蔽效应, 吸收峰 $H_4(H_4')$ 要向低场移动; $\Delta\delta(H_3)$ 为+0.33ppm、 $\Delta\delta(H_5)$ 为+0.21ppm, 说明 $H_3(H_3')$ 和 $H_5(H_5')$ 也受环电流去屏蔽影响, 但比 $H_4(H_4')$ 小些. $H_7(H_7')$ 虽然也在另一萘环平面的上方, 因距离较远, 受到的屏蔽效应相对小些, $\Delta\delta(H_7)$ 仅为-0.17ppm. $H_6(H_6')$ 处于中间位置, $\Delta\delta(H_6)$ 为0.05ppm, 受到的影响很小. 实验数据与分子结构模型对照说明我们对2各H的 δ 的指定符合由于引入一个萘环后, 环电流效应所产生的影响规律, 从而验证了对 $H_8(H_8')$ 的指定.

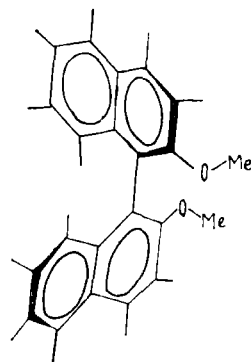


图2 化合物2之立体化学结构
Fig. 2 The stereo structure of 2

2.4 2与3及4相应芳H δ 的比较

Kyba等^[8]和Gridunora等^[9]的研究指出: 根据分子模型, 1两个萘环平面的二面夹角可在 60° 至 120° 间变化; 2固态时二萘环平面夹角为 110° . 所以, 只要两个萘环平面呈上述的角度, $H_8(H_8')$ 便处于另一萘环平面上方环电流的屏蔽区, 受到屏蔽作用而在较高场共振.

但是, 不同的联萘化合物, 两个萘环平面二面角大小会有差异, 此差异也会使 $H_8(H_8')$ 受到另一萘环环电流效应的影响有差别. 4的2与2'位因与亚甲二氧基连接, 构成一个七元环并将两个萘环固定, 由于七元环的张力作用, 此联萘化合物两个萘环平面夹角会变得较小(与2相比), 使其 H_8 与 H_8' 相对靠近, 受另一萘环环电流屏蔽作用减弱, δ 值增大.

比较2与4萘环相应芳H的 δ 值(见表1), 结果如下: $H_4(H_4')$ δ 值基本相同(分别为7.97和7.98ppm), $H_8(H_8')$ δ 值相差最大(分别为7.10和7.52ppm), $\Delta\delta(H_8)$ 为0.42ppm; 从2到4, $H_3(H_3')$ 、 $H_5(H_5')$ 、 $H_6(H_6')$ 和 $H_7(H_7')$ 的 δ 值略向低场移动(分别为7.45→7.47ppm、7.86→7.93ppm、7.31→7.44ppm、7.20→7.29ppm).

3的2与2'位和亚乙二氧基相连, 构成一个八元环, 也将两个萘环固定住, 由于环的增大, 3两个萘环平面的二面角要比4大, 由于成环, 该二面角比2要小. 其萘环相应芳H受另一萘环环电流屏蔽或去屏蔽效应的影响介于2与4之间. 比较2与3, 结果如下: $H_4(H_4')$ 的 δ 值基本相同(分别为7.97和7.98ppm)、 $H_8(H_8')$ 的 δ 值相差最大(分别为7.10和7.25ppm, $\Delta\delta(H_8)$ 为0.15ppm); 以2到3, $H_3(H_3')$ 、 $H_5(H_5')$ 和 $H_7(H_7')$ 的 δ 值向低场移动更微, 分别为7.86→7.96ppm、7.31→7.40ppm、7.20→7.23ppm. 说明3二萘环平面的二面角只比2小一点.

2、3和4的数据比较证明: 联萘化合物二萘环平面夹角的大小, 对萘环相应芳H的 δ 值有影响, $H_8(H_8')$ 是受二萘环平面夹角影响最敏感的质子, 这与上一节论证的结论一致。从2、3到4, 随着萘环平面二面角角度的减小, $H_8(H_8')$ δ 值向低场移动最多(0.42 ppm), 其它萘环芳H($H_4(H_4')$ 除外)受到的去屏蔽效应略有增加(0~0.13 ppm)。

2.5 1的2D COSY谱 图3为1的 1H NMR 2D 1 COSY谱。它除了进一步指明 $H_3(H_3')$ 与 $H_4(H_4')$ 、 $H_5(H_5')$ 与 $H_6(H_6')$ 、 $H_5(H_5')$ 与 $H_7(H_7')$ 、 $H_6(H_6')$ 与 $H_8(H_8')$ 、 $H_6(H_6')$ 与 $H_7(H_7')$ 、 $H_6(H_6')$ 与 $H_8(H_8')$ 和 $H_7(H_7')$ 与 $H_8(H_8')$ 的偶合关系外, 还能看到 $H_4(H_4')$ 与 $H_8(H_8')$ 之间相隔五个键的折线型远程偶合关系, 从而证实前面对 $H_8(H_8')$ 指定的正确。如果将 $H_8(H_8')$ 的指定与 $H_5(H_5')$ 对调, 将找不到 $H_4(H_4')$ 与 $H_8(H_8')$ 的远程偶合, $H_4(H_4')$ 与 $H_5(H_5')$ 的偶合亦难以解释。

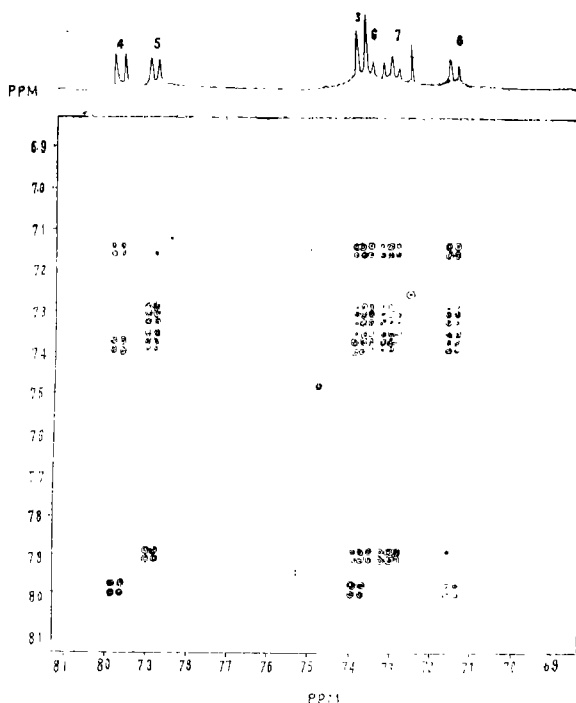


图3 1的400 MHz 2D cosy谱
Fig. 3 2D COSY spectrum (400MHz) of 1

参 考 文 献

- [1] Kruse L I et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 107(1985), 5435
- [2] Calder I C et al., *Aust. J. Chem.*, 20(1967), 1195
- [3] Richer J C et al., *Bulletin De La Societe Chimique De France*, 1984, 11~12, II-458
- [4] Miyano S et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57(1984), 2171

- [5] Maigrot N et al., *Synthesis*, 3(1985), 317
[6] *Sadtler Standard Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Sadtler Research Laboratories INC, 1974,18814M
[7] 许遵乐等, 中山大学学报(自然科学版), 1987, 2, 26
[8] Kyba E P et al., *J. Org. Chem.*, 42(1977), 26,4173
[9] Gridunova G V et al., *Kristallografia*, 28 (1983), 1, 87

Proton NMR Study of 2,2'-Disubstituted-binaphthyl Compounds

Zhong Shizhou* Zhang Xiaoheng Xu Zunle

Abstract

The assignment of ^1H NMR spectra of compounds 2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl(1), 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl, 2,2'-ethylenedioxy-1,1'-binaphthyl and 2,2'-methylenedioxy-1,1'-binaphthyl was made according to the 400 MHz ^1H NMR spectra, the homonuclear decoupling and 2D COSY spectra. The results show that the $\text{H}_8(\text{H}_8')$ resonances are located at up field rather than at down field for 1. The anisotropic effects of the naphthlene ring and the influence of the dihedral angle between two naphthlene rings on the protons of the naphthlene rings were discussed. It was found that the most sensitive protons are $\text{H}_8(\text{H}_8')$ while the dihedral angle of two naphthlene rings is changed. As the dihedral angle decreases, the resonances of $\text{H}_8(\text{H}_8')$ move toward down field obviously.

Keywords 2,2'-disubstituted-binaphthyl compounds, ^1H NMR, 2D COSY NMR