

核磁共振镧系位移试剂对有机物产生的均化诱导位移之推求

刘 靖 疆

(南开大学化学系)

镧系位移试剂被认为是 70 年代核磁共振五大进展之一^[1]。在图谱一级化、吸收峰归属及立体结构测定等方面有很多应用^[2-4]。镧系位移试剂用于立体结构的测定,曾号称是“溶液中的 X 射线测定”^[5]。但其基础不太巩固。因为,将位移试剂用于立体结构测定需要正确解决三个问题:均化诱导位移值、络合物的几何构型及磁作用机制。而这三个问题都未能很好解决。均化诱导位移是结构测定的实验依据。它的物理意义是受体核在与镧系位移试剂形成的络合物中受到的附加磁场。本文提出两种理论上根据而且简便易行的方法来推求均化诱导位移。

一、对应溶液法

假设只有 1:1 络合物生成,即只有平衡 (1) 存在:



其中 L 为镧系位移试剂; S 为受体有机物; LS 为形成之络合物。此平衡有平衡常数 K

$$K = \frac{[LS]}{[L][S]}. \quad (2)$$

均化诱导位移由下式定义:

$$\Delta_j^{iso} = \delta_j(LS) - \delta_j(S), \quad (3)$$

其中 $\delta_j(LS)$ 及 $\delta_j(S)$ 分别为络合物中及自由态中第 J 质子的化学位移。 Δ_j^{iso} 为均化诱导位移,即为 S 分子中第 J 质子在络合物 LS 中因金属磁场导致的化学位移增量。此量原为各向异性,均化的含义指此处运动中已求过平均。

由于快速交换作用,质子 J 的观测位移 δ_j^{obs} 为第 J 质子在自由态及络合态的平均:

$$\delta_j^{obs} = \{[S] \cdot \delta_j(S) + [LS] \cdot \delta_j(LS)\} / \{[S] + [LS]\}, \quad (4)$$

质子 J 的观测诱导位移 Δ_j^{obs} 定义为:

$$\Delta_j^{obs} = \delta_j^{obs} - \delta_j(S). \quad (5)$$

将 (4) 代入 (5) 经整理可得

$$\Delta_j^{obs} = \frac{[L]}{(1/K) + [L]} \cdot \Delta_j^{iso}, \quad (6)$$

说明 Δ_j^{obs} 只是游离配位体浓度 [L] 的函数,且为 [L] 的单调增函数。仿效分光光度法^[6],将温度及溶剂相同条件下,试剂与配位体以不同比例混合而得相同 Δ_j^{obs} 之一组溶液叫对应溶液。这样,在同一组对应溶液中,由于 Δ_j^{obs} 相同,其 [L] 也应相同。由 (6) 式可得

本文 1979 年 9 月 12 日收到。1981 年 5 月 10 日收到修改稿。

$$\Delta_j^{ob} = \frac{\Delta_j^{is} \cdot [LS]}{[S]_0} = \frac{\Delta_j^{is}}{[S]_0} \{[L]_0 - [L]\}, \quad (7)$$

$$\Delta_j^{ob} \cdot [S]_0 = \Delta_j^{is} \cdot [L]_0 - [L] \cdot \Delta_j^{is}, \quad (8)$$

其中 $[L]_0$ 及 $[S]_0$ 分别为位移试剂及配体的总浓度。

在一组对应溶液中由于 $[L]$ 相同, 所以用 $\Delta_j^{ob} \cdot [S]_0 \sim [L]_0$ 作图应得一直线, 直线的斜率为 Δ_j^{is} , 截距为 $[L] \cdot \Delta_j^{is}$ 。由 (6) 式整理得

$$\frac{1}{\Delta_j^{ob}} = \frac{1}{\Delta_j^{is}} + \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{\Delta_j^{is} \cdot [L]}, \quad (9)$$

故以各组对应溶液的 $\{\Delta_j^{ob}\}^{-1} \sim \{\Delta_j^{is} \cdot [L]\}^{-1}$ 作图, 斜率为 $1/K$, 参见图2。

现以文献[7]中提出的新戊醇次甲基质子 H_1 数据示例计算。实验条件为 38.8°C , 100MHz , 于 DCCl_3 溶液中用 $\text{EU}(\text{THD})_3$ 产生位移。图中各线交于 $[L]_0$ 轴一点^[7], 说明这是溶剂杂质所引起的非活化部分。在计算中这部分已除去, 就是 $[L]_0$ 的原点以截点起算。在 Δ_j^{ob} 为 50.0、100.0、150.0、200.0 (HZ) 四个数值收得四组对应溶液。各组对应溶液分别收得 4、3、3、3 个数据。由收得的四组对应溶液数据以 $\Delta_j^{ob} \cdot [S]_0 \sim [L]_0$ 作图得四组直线。线性很好而且彼此基本平行(图 1), 其结果列于表 1。所得平均的 $\Delta_j^{is} = 23.6\text{ppm}$, $K = 25\text{M}^{-1}$ 。 Δ_j^{is} 的平行性也很好, 相对于平均值的偏差只有 1%。

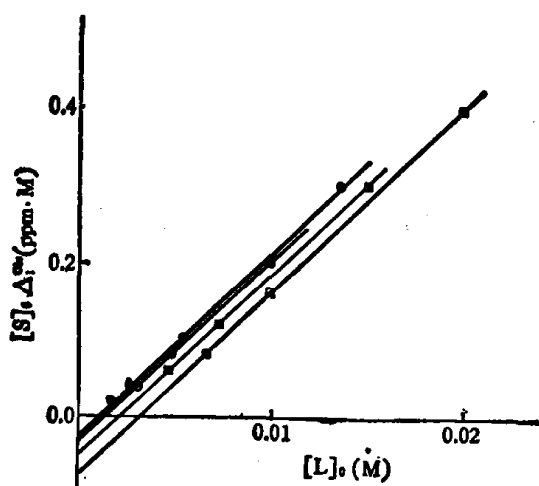


图 1 新戊醇之次甲基质子 H_1 之对应溶液作图

$\Delta_j^{ob} \cdot [S]_0 \sim [L]_0$, 由上至下依次与 Δ_j^{ob} 为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ppm 对应

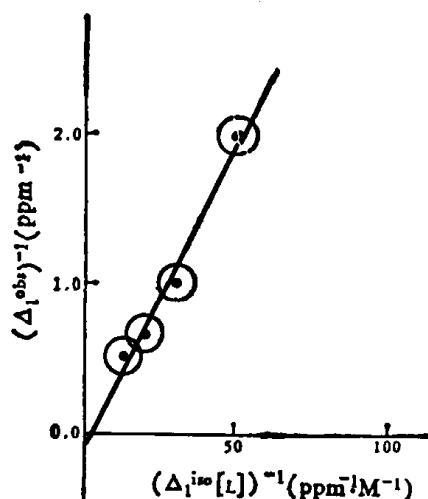


图 2 新戊醇之次甲基质子 H_1 之对应溶液作图

$\{\Delta_j^{ob}\}^{-1} \sim \{\Delta_j^{is} \cdot [L]\}^{-1}$

在只生成 1:1 络合物时, 本方法在理论上是严格的、明确的, 不包含任何近似。因而对

表 1 新戊醇次甲基质子 H_1 之 $\Delta_j^{ob} \cdot [S]_0 \sim [L]_0$ 作图所得的结果

Δ_j^{ob} (单位 ppm)	Δ_j^{is} (单位 ppm)	$\Delta_j^{is} \cdot [L]$ (单位 ppm·M)
0.500	23.7	0.020
1.000	23.6	0.033
1.500	23.4	0.047
2.000	23.8	0.050

实验可以选择最有利的条件来进行。实验及数据处理较简便。 $\text{EU}(\text{THD})_3$ 与特丁醇只有 1:1 络合物, 而对特丁胺除 1:1 络合物外也有 1:2 络合物^[8]。对氮配位体化合物可以在较高的 $[L]_0/[S]_0$ 值下作实验, 这时 1:2 络合物下降^[4]。对应溶液法不扣除非活性部分时, 对 Δ_j^{is} 影响很小, 得平均之

$\Delta_j^{is} = 23.4\text{ppm}$, 对平衡常数影响较大得 $K = 5.8\text{M}^{-1}$ 。

二、斜率校正法

为了将 $\Delta_j^{iso} \sim [L]_0/[S]_0$ 曲线的直线部分斜率(用 Δ_j^{iso} 表示)作为均化诱导位移的近似值,有人提供了理论依据得到下列公式:

$$\Delta_j^{iso} = \gamma \cdot \Delta_j^{slo}, \quad (10)$$

其中

$$\gamma = \frac{K[S]_0 + 1}{K[S]_0}, \quad (11)$$

并提出在 $K \gg 1$ 时, $\gamma \approx 1$. 故 $\Delta_j^{iso} = \Delta_j^{slo[9]}$. 但实际所用 $[S]_0$ 一般很小, $K[S]_0 \gg 1$ 的条件不一定满足. 以前面所引用的数据为例, 其 $K[S]_0$ 变化, 有时可大到 1. 这时校正因子 $\gamma = 2$, Δ_j^{iso} 与 Δ_j^{slo} 相差一倍. 所以, 为了由 Δ_j^{slo} 得到 Δ_j^{iso} 必需进行校正. 由 (10)、(11) 式可得

$$\Delta_j^{slo} = \Delta_j^{iso} - \frac{1}{K} \cdot \frac{\Delta_j^{slo}}{[S]_0}, \quad (12)$$

故 $\Delta_j^{slo} \sim \Delta_j^{iso}/[S]_0$ 作图截距为 Δ_j^{iso} , 斜率为 $-1/K$. 仍以文献 [7] 中提供数据在 $[L]_0 = 0.010M$, 扣除非活化部分的数据用 $\Delta_j^{slo} \sim \Delta_j^{iso}/[S]_0$ 作图 (图 3) 得 $\Delta_j^{iso} = 23.2\text{ppm}$, $K = 27.7M^{-1}$. 对只有两个 $[S]_0$ 及 Δ_j^{slo} 数据时用解联立方程的方法得到 Δ_j^{iso} 及 K . 以 $[S]_0$ 为 0.20 及 0.60M 两点为例, 计算结果为: $\Delta_j^{iso} = 23.4\text{ppm}$, $K = 25.7M^{-1}$, 与对应溶液法符合很好.

Δ_j^{iso} 是只与结构有关的参数. 而 Δ_j^{slo} 则与 K 及 $[S]_0$ 有关. 前者有明确的物理意义, 后者则没有.

在考查磁偶极作用机制的真实性时曾发现, 镧系原子与配位原子距离越大符合越好^[10]. 这就是由于不是在磁场真实值的基础上而是在 Δ_j^{slo} 的基础上进行的结果. 可计算得新戊醇次甲基质子 H_1 受到镧系金属原子所产生之附加磁场为 0.555 高斯. 距离以三次方的变化参加影响, 所以在真实值的基础上讨论时, 就不可能出现上述结果.

工作表明, 如有 1:2 络合物存在, 当 $[S]_0 \gg [L]_0$ 时, 无论以 $\Delta_j^{iso} \sim [L]_0/[S]_0$ 作图, 或 $1/\Delta_j^{iso} \sim [S]_0$ 作图得到的都是 1:2 络合物的 $\Delta_j^{iso[11]}$. 对应溶液法求出者, 当只有 1:1 络合物时应为 LS 之 Δ_j^{iso} ; 当存在 LS_2 时应为某种平均值. 对新戊醇次甲基质子, 用对应溶液法与斜率校正法所得结果相同. 再次证实在 $EU(THD)_3$ 与氧配位体系统中只存在 1:1 络合物.

致谢: 对徐光宪教授、梁晓天教授、陆婉珍总工程师的热情支持和指导, 深表感谢.

参 考 文 献

- [1] Becker, E. L., *Appl. Spectros.*, 26 (1972), 421.
- [2] Von Ammon, R., Fisher, R. D., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 11 (1972), 675.
- [3] Cockerill, A. F., Davis, C. L. O., Harden, R. C. & Rackham, D. M., *Chem. Rev.*, 73 (1973), 553.
- [4] Sievers, R. E. (Editor), *NMR Shift Reagents*, Academic Press, New York and London, 1973.
- [5] Hofer, O., *Topics in Stereochemistry* (Eds. Allinger, N. L. & Eliel, E. L.), 9 (1976), 111.
- [6] 官宜文、徐光宪, *化学学报*, 29 (1963), 32.
- [7] Armitage, I., Dunsmore, G., Hall, L. D. & Marshall, A. G., *Can. J. Chem.*, 50 (1972), 2119.
- [8] Roth, K., Grosse, M. & Rewicki, D., *Tetrahedron Lett.*, 1972, 435.
- [9] Sanders, J. K. M., Hanson, S. W. & Williams, D. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972), 5325.
- [10] Cramer, R. E., Furuie, C. K. & Dubois, R., *J. Mag. Resonance*, 19 (1975), 382.
- [11] Shapiro, B. L. & Johnston, Jr. M. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972), 8185.

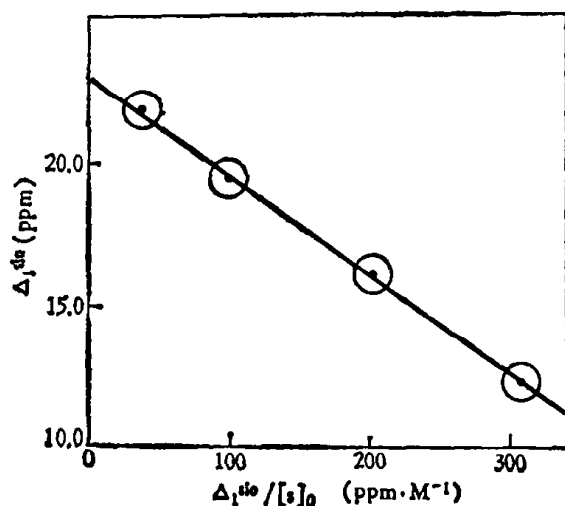


图 3 新戊醇次甲基质子 H_1 的斜率校正法作图 $\Delta_j^{slo} \sim \Delta_j^{iso}/[S]_0$