

二苯并-18-冠-6 与位移试剂 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 相互作用的 ^1H NMR 研究

陆路德* 杨绪杰 汪 信 宋启泽 华万森

(华东工学院近代化学研究室, 南京, 210014)

本文用核磁共振法研究了位移试剂 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 与二苯并-18-冠-6 的相互作用。根据观察化学位移的数据求得了逐级平衡常数值和各纯组分的化学位移值。着重分析了 OCH_2 质子 NMR 峰在 $[\text{R}_0]/[\text{S}_0] > 1.3$ 时发生分裂现象, 指出分裂原因是在 R_2S 配合物中, 在 AA' 位配位的几率与 BB' 位配位几率不同。

稀土位移试剂可以用来研究含有 N、O 等配位原子的有机化合物的结构。有不少关于位移试剂与王冠化合物相互作用的报道^[1,2]。其中 Kaifer^[1] 用 ^{13}C NMR 研究了带侧臂的王冠化合物与 $\text{Yb}(\text{fod})_3$ 的相互作用。并研究了配位效应。本文作者曾对 18-冠-6 与 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 体系作过深入的研究^[3], 由于 18-冠-6 分子属于 D_{6h} 群, 六个氧原子完全等价, 显示出相同的配位性能。本文选择了属于 C_{2v} 群的二苯并-18-冠-6 与 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 相互作用, 研究溶液中的配位平衡以及不同氧原子在配位性能上的差异。

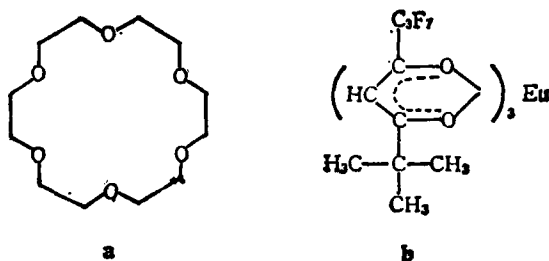


图 1 18-冠-6 及 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 的结构式

实 验

本实验在 FT-80 A NMR 谱仪上进行, 质子共振频率为 79.54 MHz, 溶剂为 ODCl_3 优级纯, 且经 5 Å 分子筛脱水干燥。二苯并-18-冠-6 为分析纯, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 按文献[4]合成, 经真空干燥脱水, 其 NMR 谱未见杂质峰。探头自然温度 31°C。样品放入样品管内用称量法确定浓度, 且样品管封死以防水汽进入。

结 果 与 讨 论

二苯并-18-冠-6(其分子简写为 S)的 OCH_2 质子为核磁共振的 A_2B_2 体系, 近似为双峰。

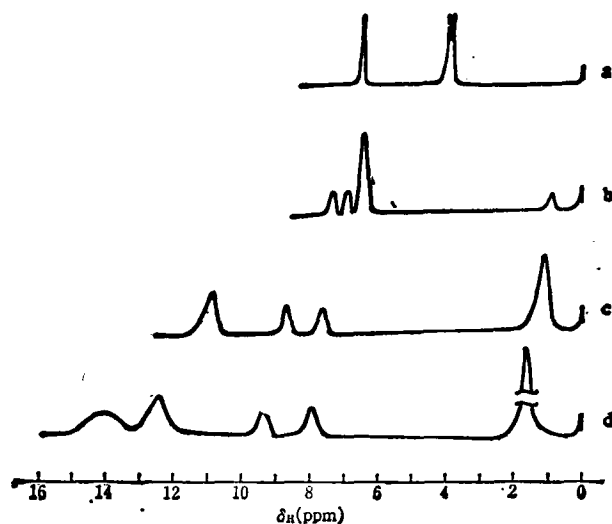


图2 二苯并-18-冠-6-Eu(fod)₃-CDCl₃体系的¹H NMR谱

a—纯二苯并-18-冠-6; b—[R₀]/[S₀]~0.45; c—[R₀]/[S₀]~1.72; d—[R₀]/[S₀]~4.5(δ_H=0处为TMS, δ_H=1~2 ppm为Eu(fod)₃中的特丁基峰)

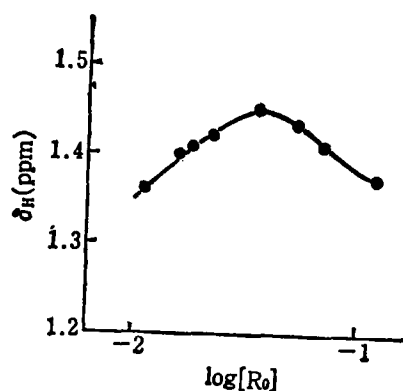


图3 Eu(fod)₃中特丁基化学位移值与log[R₀]的关系[纯Eu(fod)₃在CDCl₃中]

表1 二苯并-18-冠-6-Eu(fod)₃-CDCl₃体系的化学位移值

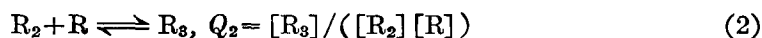
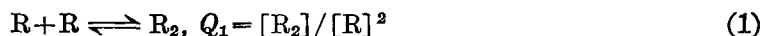
序号	[S ₀](mol·dm ⁻³)	[R ₀](mol·dm ⁻³)	[R ₀]/[S ₀]	δ _{OOH₂} (ppm)	δ _{苯环} (ppm)
1	0.1018	0	0	4.15	6.83
2	0.1058	0.008593	0.08122	4.55	6.96
3	0.1197	0.02304	0.1925	5.35	7.12
4	0.1092	0.03890	0.3562	6.45	7.16, 7.43
5	0.1137	0.05135	0.4516	6.88	7.18, 7.58
6	0.1149	0.07280	0.6336	8.08	7.35, 7.95
7	0.1077	0.1002	0.9304	9.55	7.50, 8.31
8	0.1103	0.1332	1.208	10.65	7.55, 8.49
9	0.1234	0.1651	1.338	10.95, 11.15	7.61, 8.71
10	0.1118	0.1927	1.724	11.38, 11.70	7.63, 8.82
11	0.1086	0.2393	2.204	11.58, 12.01	7.68, 8.95
12	0.1258	0.3281	2.608	11.75, 12.55	7.73, 9.05
13	0.1003	0.3147	3.138	12.08, 12.93	7.75, 9.12
14	0.07391	0.3327	4.501	12.62, 13.90	7.90, 9.40
15	0.07037	0.5165	7.340	12.71, 14.28	7.94, 9.43
16	0.05233	0.7483	14.30	12.72, 14.30	7.94, 9.47

高低场峰分别标识为 H_c 、 H_d ，平均化学位移为 4.15 ppm，两峰间距为 0.15 ppm。苯环质子为 AA'BB' 体系，近似为单峰，化学位移为 6.88 ppm。

在二苯并-18-冠-6 的 $CDCl_3$ 溶液中加入 $Eu(fod)_3$ (简称为 R)，苯环质子演变为 AA'XX' 体系，逐步变为两组峰，峰间距随 $[R_0]/[S_0]$ ($[R_0]$ 、 $[S_0]$ 分别为 $Eu(fod)_3$ 及二苯并-18-冠-6 的总浓度) 的增大而增大。当 $[R_0]/[S_0] > 4.5$ 时，分别趋于极限值 ($\delta_{H_c} = 9.48$ ppm, $\delta_{H_b} = 7.95$ ppm)，见图 2 及表 1，表 2。

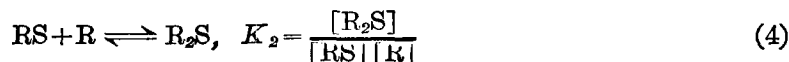
对于 OCH_2 的质子信号，当 $[R_0]/[S_0] < 1$ 时为较宽的对称性单峰 (峰宽小于 0.4 ppm)，未见分裂。当 $1 < [R_0]/[S_0] < 1.3$ 时，峰形逐渐呈不对称；当 $[R_0]/[S_0] \approx 1.33$ 时出现肩峰； $[R_0]/[S_0] > 1.33$ 时逐渐分裂成面积基本相等的两个峰，其中低场峰较宽。 $[R_0]/[S_0] > 4.5$ 时逐步趋于极限值 (14.31, 12.73 ppm)。

我们用文献 [3] 的方法，在 FT-80 A 谱仪上测定了 $Eu(fod)_3$ 在 $CDCl_3$ 中的特丁基质子化学位移随 $[R_0]$ 的变化关系 (图 3)，用最小二乘法求得了缔合常数。



计算结果为 $Q_1 = 2.0 \times 10^2$, $Q_2 = 8.0 \times 10^4$ ($t = 31^\circ C$) 与文献 [5] 用渗透压法测得的值接近。

二苯并-18-冠-6— $Eu(fod)_3$ — $CDCl_3$ 体系中存在以下平衡过程：



由于 Q_1 、 Q_2 均已求得，只剩下两个未知数 K_1 、 K_2 待求。

体系的质量平衡方程为

$$[R_0] - ([RS] + 2[R_2S] + [R] + 2[R_2] + 3[R_3]) = 0 \quad (5)$$

$$[S_0] - ([RS] + [R_2S] + [S]) = 0 \quad (6)$$

观察化学位移相对于纯二苯并-18-冠-6 的移动值为：

$$\Delta = (D_1[R_1S] + D_2[R_2S])/[S_0] \quad (7)$$

其中 D_1 、 D_2 分别为纯 RS 、 R_2S 中相应质子的化学位移对纯二苯并-18-冠-6 的移动值。把式 (7) 化为线性形式

$$y = Ax + B \quad (8)$$

其中

$$x = -[R_2S]/(\Delta \cdot [S_0]), \quad y = [RS]/(\Delta \cdot [S_0]). \quad (9)$$

$$A = D_2/D_1, \quad B = 1/D_1 \quad (10)$$

输入 K_1 、 K_2 、 Q_1 、 Q_2 以及实验化学位移值，用最小二乘法可以求出 D_1 、 D_2 ，回代式 (7) 可求得化学位移变化的计算值。其均方根误差

$$E_1 = SQR \left(\frac{\Delta_H - \Delta_*}{N-2} \right) \quad (11)$$

为优化目标函数， N 为实验点数目 ($N=16$)，当 E_1 为最小值时其 K_1 、 K_2 、 D_1 、 D_2 即为所求。其结果如表 2。

我们感兴趣的是，为什么苯环质子在加入 $Eu(fod)_3$ 后即分裂为两组峰，而 OCH_2 质子需 $[R_0]/[S_0] > 1.3$ 才逐渐分裂为两组峰？我们试图用配位几率的观点来说明这一现象。

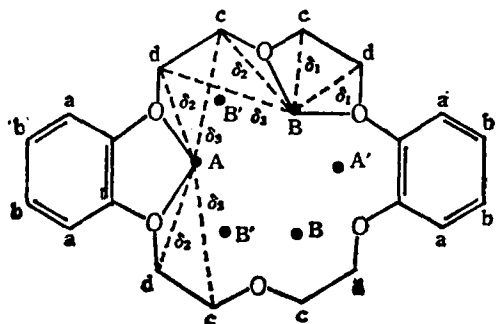
$Eu(fod)_3$ 引起的顺磁诱导化学位移对于相隔三个键的 OCH_2 质子，一般以假接触位移移

表2 平衡常数 K_1 、 K_2 , 纯组分化学位移(移动值) D_1 、 D_2 计算结果

K_1	K_2	$D_1(\text{ppm})$			$D_2(\text{ppm})$			
		a	b	c, d	a	b	c(d)	d(c)
5.0×10^3	4.8×10^1	1.70	0.84	6.80	2.60	1.07	8.58	10.16

动为主。它取决于配位空间的相互关系。

当 $[R_0]/[S_0] < 1$ 时, 基本形成一配位配合物 RS , Eu 的配位点可以在 A 位, 也可以在 B

图4 二苯并-18-冠-6 与 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 配位位置图

其中 δ_1 , δ_2 , δ_3 为在 B 位上的 Eu 相对应位置的质子引起的诱导化学位移。

若在 A 配位, c, d 质子的诱导化学位移 Δ_c^A , Δ_d^A 分别为

$$\Delta_c^A = \delta_3/2 \quad (14)$$

$$\Delta_d^A = \delta_2/2 \quad (15)$$

假定在 A 位的 Eu 对相应质子的诱导化学位移 δ_2, δ_3 同 B 位。

c, d 质子观察化学位移移动值

$$\Delta_c = \eta_B \cdot \Delta_c^B + \eta_A \Delta_c^A = \frac{1}{4} \eta_B (\delta_1 + \delta_2) + \frac{1}{2} \eta_A \cdot \delta_3 \quad (16)$$

$$\Delta_d = \eta_B \cdot \Delta_d^B + \eta_A \Delta_d^A = \frac{1}{4} \eta_B (\delta_1 + \delta_3) + \frac{1}{2} \eta_A \cdot \delta_2 \quad (17)$$

两峰间距

$$D = |\Delta_c - \Delta_d| = \left| \frac{1}{4} (\delta_2 - \delta_3) \cdot (\eta_A - 2\eta_B) \right| \quad (18)$$

由于未见分裂 $D \approx 0$, 而 $\delta_2 > \delta_3$,

$$\therefore \eta_B \approx 2\eta_A \quad (19)$$

因此在形成一配位配合物时, 六个配位点的配位几率大致是相等的。

当 $[R_0]/[S_0] > 1$ 时, 逐渐形成二配位配合物 R_2S , 配位方式有 AA' 配位及 BB' 配位 (A' 与 A, B' 与 B 在二苯并-18-冠-6 分子两面), 配位总几率分别为 $\eta_{AA'}$, $\eta_{BB'}$ ($\eta_{AA'} + \eta_{BB'} = 1$)。

对于 BB' 配位, 诱导化学位移值

$$\Delta_c^B = (\delta_1 + \delta_2)/2 \quad (20)$$

$$\Delta_d^B = (\delta_1 + \delta_3)/2 \quad (21)$$

对于 AA' 配位

$$\Delta_c^A = \delta_3 \quad (22)$$

$$\Delta_d^A = \delta_2 \quad (23)$$

观察化学位移变化值

$$\Delta_c = \eta_{BB'}(\delta_1 + \delta_2)/2 + \eta_{AA'}\delta_3 \quad (24)$$

$$\Delta_d = \eta_{BB'}(\delta_1 + \delta_3)/2 + \eta_{AA'}\delta_2 \quad (25)$$

两峰间距

$$D = |\Delta_c - \Delta_d| = |(\delta_2 - \delta_3)(\eta_{BB'} - 2\eta_{AA'})/2| \quad (26)$$

由于 $D > 0$, $\delta_2 - \delta_3 > 0$, 所以 $2\eta_{AA'} \neq \eta_{BB'}$.

因此, 当 $[R_0]/[S_0] > 1$ 且逐渐变大时, 二配位配合物逐渐变多, OCH_3 质子峰逐渐由对称转变为不对称, 继而出现肩峰, 最后分裂成两个峰, 且峰间距逐渐增大, 其原因是 AA' 位与 BB' 位配位几率存在差异. 考虑到 AA' 的位阻较小, $Eu(fod)_3$ 的“触角”——特丁基可以错过苯环, 而 BB' 则不能错过苯环, 而有较大的位阻(参见文献[3]). 因而我们认为可能 $2\eta_{AA'} > \eta_{BB'}$, 从而两个分裂的峰中低场峰标识为 d, 较高场峰标识为 c.

参 考 文 献

- [1] Kaifer, A.; Echegoyen, L.; Cokel, G. W., *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 3029.
- [2] Oakil E., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **1983**, *316*, 477.
- [3] 陆路德, 宋启泽, 杨绪杰, 汪 信, 维·符·雅斯特列勃夫, *无机化学*, **1983**, *4*, (4), 104.
- [4] Springer, C. S., Jr.; Mee k, D. W.; Sievers, R. E., *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, (4), 1105.
- [5] Bruder, A. H.; Tanny, S. R.; Rockefeller, H. A.; Springer, C. S., Jr., *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, (4), 880.

A 1H NMR Study on Interaction between Di-Benzo-18-Crown-6 and the Shift Reagent $Eu(fod)_3$

Lu, Lu-De* Yang, Xu-Jie Wang, Xin

Song, Qi-Ze Hua, Wan-Sheng

(Modern Chemistry Laboratory, East China Institute of Technology, Nanjing, 210014)

Abstract

Interaction between di-benzo-18-crown-6 and $Eu(fod)_3$ has been investigated. The coordination effect of di-benzo-18-crown-6 with $Eu(fod)_3$ is different from that of 18-c-6 because of the different symmestry and structure. The chemical shift of NMR of the system were measured as function of concentration. Analysis of shifts lead to values of the equilibrium constants. It is showed that each all coordination probablities of the six oxygen atoms of di-benzo-18-c-6 are close to each other in complex RS. In complex R_2S the coordination probablity of AA' site is different from that of BB' site.