第 16卷 无 锡 轻 工 大 学 学 报 Vol. 16
第 1期 JOURNAL OF WUXI UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY 1997 No. 1

核磁共振氢谱在“棉酚制品”一组分结构研究中的应用

貂东 陶冠军 祝耀初

(无锡轻工大学中央研究设计所,无锡,214036)

摘要 为了确定“棉酚制品”中一组分的分子结构,用化学法证明该组分是一种有机氮化合物。用核磁共振氢谱(^{1}HNMR)研究该组分时,以纯棉酚作模型化合物,在实验指认该模型化合物^{1}HNMR谱线的基础上,解析了上述组分的^{1}HNMR谱,并推出它可能的分子结构,最后用标样双苯胺棉酚得到证实。

关键词 核磁共振氢谱(^{1}HNMR);棉酚;双苯胺棉酚

中图分类号 O641.13

0 前 言

从一份抗氧化性能良好的“棉酚制品”中分离精制得一黄色粉末组分(简称 B). 为了确证该组分是否就是棉酚还是别的化合物,做了必要的化学法鉴定试验,而后用核磁共振氢谱(^{1}HNMR)法鉴定,实验设计中用纯棉酚作模型化合物,做 B与棉酚同样实验条件下的^{1}HNMR,试图从比较图谱来确认。

对于棉酚的^{1}HNMR,文献[1,2]虽有报道,但在一些信号的归属上还不够明确,有些基团偶合的 J值还欠缺。作者对棉酚的^{1}HNMR作了必要的讨论,确立了信号和结构间的关系,目的旨在为 B的结构确证提供可循的依据。

1 实 验

用 WL-型显微熔点测定仪(厦门教学仪器厂)测熔点,^{1}HNMR谱由日本 JEOL FX-90Q核磁共振仪获得,样品溶于 $CDCl_3$,TMS作内标,D_2O做氢交换,共振频率 89.55MHz,谱宽 1.80KHz,脉冲宽 1μs,脉冲延迟 5s. 化学实验操作见文献[3,4],所用试剂均为二级。

2 结果和讨论

2.1 棉酚的^{1}HNMR

棉酚的分子结构见图 1,它的^{1}HNMR数据见表 1,由于分子对称,下面只讨论一个萘环

收稿日期: 1996-10-24

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

上的 ^{1}H位移,其中 W在 15. 17(1H, S)出现的信号 (D_2O交换可消失)归属于 $C_{7,7'}-OH$,因为它与邻位的羰基形成分子内氢键,共振在低场. W11. 13(1H, S)的信号为醛质子信号,主要因羰基及芳环的磁各向异性造成了它强烈的去屏蔽,使得其 W低至 11. 13. W7. 78 (1H, S)归属于 $C_{4,4'}-H$,它是棉酚萘环唯一未被取代的体现,它的 W比简单苯质子大,这一方面是具有萘环的缘故,另外,醛基是吸电子基,也有可能通过环使 $C_{4,4'}-H$质子的电子云密度降低,减弱屏蔽,使它的质子 W偏向低场[5]。环上的 $C_{3,3'}-CH_3$, W2. 15(3H, S). 环上的异丙基裂分符合 n+ 1规律 (A_6X体系)[6],两个等价的 CH_3信号重叠, CH3和 CH偶合出双峰, W1. 54(6H, d, J= 7. 0Hz), CH基裂分成多重峰, W3. 85(1H, m, J= 7. 0Hz),结合积分比 (2CH3: CH= 6 1)不难识别这两个基团。W5. 78(1H, S)和 W 6. 42(1H, S)两个信号, D_2O交换都可消失,系 $C_{1,1'}-OH$和 $C_{6,6'}-OH$. 文献 [1]对哪个 OH对应哪个 W没有明确指认。作者认为, $C_{1,1}-OH$处在另一苯环邻位[7],它又比 $C_{6,6}-OH$距醛基近,醛基要吸电子,所以 $C_{1,1}-OH$上质子的电子云密度比 $C_{6,6}-OH$的要低,屏蔽弱,于是可以判定 W6. 42的信号是 $C_{1,1}-OH$,而 W5. 78的信号为 $C_{6,6}-OH$.

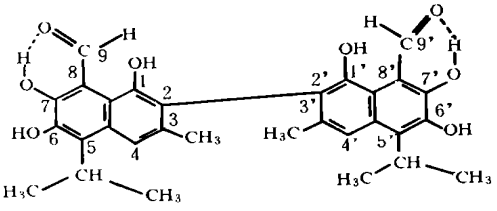

图 1 棉酚的分子结构

表 1 棉酚的 ^{1}HNMR数据

^{1}HNMR(W, CDCl3, TMS)	^{1} HNMR(W, CDCl3, TMS)
15. 17(1H, S, $C_{7,7'}-OH$)	5. 78(1H, S, $C_{6,6}-OH$)
11. 13(1H, S, -CHO)	3. 85(1H, m, J_{CH-CH_3}= 7. 0Hz, $C_{5,5}-(Me)_2CH$)
7. 78(1H, S, $C_{4,4'}-H$)	2. 15(3H, S, $C_{3,3'}-CH_3$)
6. 42(1H, S, $C_{1,1}-OH$)	1. 54(6H, d, J_{CH_3-CH}= 7. 0Hz, $C_{5,5}-(CH_3)_2C$)

2. 2 B的结构确证

2. 2. 1 化学法试验 结果列于表 2.

表 2 化学法检验 B

实验项目	结 果
熔 点	> 250℃
灼 烧	烧尽,放出碱性臭气,示有机胺。
消化液氮检验	放出碱性臭气,示有氮。
0. 01% $KMnO_4$	迅速褪色,示具二元酚羟基。
2, 4- 二硝基苯肼	棕红色沉淀,示有醛或胺。

表 2中 2, 4- 二硝基苯肼试剂呈酸性,成 SHIFF碱形式的亚胺类化合物在此介质中会水解成醛和胺,结果呈正反应。棉酚是不含氮的化合物,所以 B不可能是棉酚, 很可能是一种 SHIFF碱形式的亚胺类化合物。

2. 2. 2 B的 ^{1}HNMR鉴定 B的 ^{1}HNMR数据见表 3,比较表 1和表 3数据可以发现, B的部分共振信号与棉酚不同,但 W1. 54, W2. 16, W3. 85, W5. 80和 W7. 62这些信号与棉酚中某些信号类似,积分质子数与棉酚的某些信号也相同。这些结果说明: 1) B的分子不是棉酚分子; 2) B的分子在骨架及有关基团上与棉酚分子有某些一致,其中 W7. 62(1H, S)这个信号很值得注意,它同棉酚的 W7. 78信号实际是属同一位置的氢,积分也为 1H,说明 B分子像棉酚分子那样具萘环并也在同一位没接上取代基, B在 W7. 28的一个大峰像是苯的信号 (溶剂氯仿在 W7. 22),所以推测 B很可能是棉酚与一个含苯环的化合物化合而成的,且此苯环为单取代,因其积分与甲基和单个质子基本成比例 (5H, S).

因 B的化学位移数据中在 W15. 17和 W11. 13处均未见信号,而出了 W14. 75(1H, S)和 W10. 15(1H, S)两个峰,这是含苯环化合物和棉酚起反应 (主要是与棉酚分子中的醛基起反应)生成新化合物引起的,这会是苯的什么化合物呢?从化学法试验中得知 B是一种有机氮

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

化合物,所以猜想这可能是一种苯胺化合物。因为苯胺能与棉酚醛基起反应生成一种SHIFF碱形式的新化合物双苯胺棉酚[8](以下简称DAGP)。假定上面的讨论成立,再观察DAGP的分子结构(图2),发现$C_{7,7'}-OH$和N之间也能形成分子内氢键,如O-H··N,但它比氢键O-H··O弱。这样在DAGP中$C_{7,7'}-OH$质子上电子云的屏蔽作用反比棉酚的$C_{7,7'}-OH$强,于是其W就可以向高场移到14.75,这个信号扁而宽(积分却十分明显),这正是弱氢键和具电四极矩的N核对$C_{7,7'}-OH$直接影响的证明[9,10]。

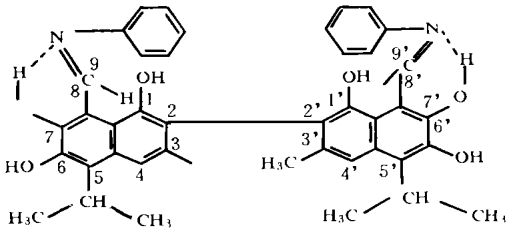

图2 双苯胺棉酚(**DAGP**)的分子结构

DAGP中的$C_{9,9'}-H$,不像在棉酚中那样受羰基磁各向异性的影响和受氧原子吸电子的影响,所以它的电荷密度要比棉酚的$C_{9,9'}-H$高,屏蔽强,其W10.15,比棉酚的11.13向高场位移了0.98是有可能的。另外,实验发现此峰形不尖,这是由于和$C_{1,1'}-OH$的质子之间存在跨越空间偶合的缘故[5],通过加重水作验证,由于此时OH不复存在,$C_{9,9'}-H$即呈尖锐的单峰出现。

DAGP分子不像棉酚分子有吸电子醛基,加上苯胺基的引入,使得环上电子云密度比棉酚高,这样同是$C_{4,4'}-H$,在DAGP中,质子的电子云屏蔽就比棉酚中的高,所以DAGP中$C_{4,4'}-H$的化学位移要向高场位移抵7.62,比棉酚同位质子7.78向高场位移0.16。

关于棉酚改性成DAGP后$C_{1,1'}-OH$和$C_{6,6'}-OH$的归属。$C_{1,1'}-OH$处在另一苯环邻位[7],距引入的苯胺基团比$C_{6,6'}-OH$近,原先棉酚的$C_{1,1'}-OH$周围空间比较松散,改性成DAGP后,松散的空间变得拥挤而产生位阻,结果使$C_{1,1'}-OH$质子上的电子受邻近基团(主要是$C_{9,9'}-H$)的排斥,净的效应是降低$C_{1,1'}-OH$的逆磁屏蔽[5],于是使得DAGP中$C_{1,1'}-OH$的W从棉酚分子的6.42向低场移动到7.5~8.5,峰扁而宽,而$C_{6,6'}-OH$不管是在棉酚中还是在DAGP中,其周围化学环境变化都不大,所以W基本稳定在5.80附近。

为了验证上面提出B可能是DAGP的推测和对B的^{1}HNMR的解析,实验中寻觅到双苯胺棉酚标样,做它与B同样实验条件的^{1}HNMR试验,结果同列于表3。比较表3中B和双苯胺棉酚(DAGP)的^{1}HNMR数据,结果相符。

表3 **B**和**DAGP**的^1**HNMR**数据

化合物	^{1}HNMR(W, $CDCl_3$, TMS)	化合物	^{1}HNMR(W, $CDCl_3$, TMS)
DAGP	14.80(1H, S, $C_{7,7'}-OH$)	B*	14.75(1H, S, $C_{7,7'}-OH$)
	10.18(1H, S, $C_{9,9'}-H$)		10.15(1H, S, $C_{9,9'}-H$)
	7.5~8.5(1H, S, $C_{1,1'}-OH$)		7.5~8.5(1H, S, $C_{1,1'}-OH$)
	7.62(1H, S, $C_{4,4'}-H$)		7.62(1H, S, $C_{4,4'}-H$)
	7.28(5H, S, Ar-H)		7.28(5H, S, Ar-H)
	5.78(1H, S, $C_{6,6'}-OH$)		5.80(1H, S, $C_{6,6'}-OH$)
	3.82(1H, m, $J_{(CH-CH_3)}$=7.0Hz, $C_{5,5'}-(Me)_2CH$)		3.85(1H, m, $J_{(CH-CH_3)}$=7.0Hz, $C_{5,5'}-(Me)_2CH$)
	2.14(3H, S, $C_{3,3'}-CH_3$)		2.16(3H, S, $C_{3,3'}-CH_3$)
	1.54(6H, d, $J_{(CH_3-CH)}$=7.0Hz, $C_{5,5'}-(CH_3)_2C$)		1.54(6H, d, $J_{(CH_3-CH)}$=7.0Hz, $C_{5,5'}-(CH_3)_2C$)

* 表中划横线的基团是根据B不同化学环境H的化学位移,偶合常数、质子数和裂分的峰数与标样DAGP比较后确定的。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

3 结 论

1) 由于 B和双苯胺棉酚 (DAGP)的^{1}HNMR数据一致,所以可以说明“棉酚制品”中使用的一组分实际不是棉酚而是一种棉酚经改性了的化合物双苯胺棉酚 (DAGP),“棉酚制品”中其他组分的分子结构已由红外光谱确证,也均未发现有棉酚存在。

2) 实验证实 B就是双苯胺棉酚,它具有 SHIFF碱形式的亚胺基,在硫酸溶液中水解后可以形成胺和含醛基的棉酚,这正好印证化学法的实验结果。

致 谢

感谢科研处周俊康老师对该研究工作的支持。华聘聘、张大煜两位老师为本实验提供标样,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

1 Stipanovic R D, et al. J Am Oil Chem Soc, 1973, 50(11): 462
2 杨薇曼等. 波谱学杂志, 1989, 6(2): 209
3 洪少良. 有机化合物剖析技术基础. 北京: 化学工业出版社, 1983
4 [英]威廉·凯勃著,黄宪等译. 有机定性分析. 浙江科技出版社, 1985
5 易大年等. 核磁共振波谱 - 在药物分析中的应用. 上海科技出版社, 1985
6 杨文火等. 核磁共振原理及其在结构化学中的应用. 福建科技出版社, 1988
7 赵天增. 核磁共振氢谱. 北京大学出版社, 1983. 273
8 毕震等. 医药工业, 1980, 10: 8
9 彭勤纪等. 波谱学杂志, 1989, 6(2): 169
10 包明等. 波谱学杂志, 1996, 13(1): 81

Application of ^{1}HNMR on Structure Study of a Component In "Gossypol Product"

Ding Shaodong Tao Guanjan Zhu Yaochu
(Center Research Institure, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Abstract In order to determine the molecular structure of a component in "Gossypol product", the chemical tests proved that this Component was an Organonitrogeous Compound, In this paper, the ^{1}HNMR Spectral of mould compound gossypol was assigned. Based on this, the component's possible molecular structure was deduced from its ^{1}HNMR spcetral lines. The structure was confirmed by the test using dianiline gossypol as a standard sample.

Key-words ^{1}HNMR; gossypol; dianiline gossypol

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww