关于芳烃上 $\text{sp}^2\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 类似于氢键的分子内弱引力的探讨

再帕尔·阿不力孜*

(新疆大学化学系, 乌鲁木齐 830046)

森山广思 青木淳治

(东邦大学理学院化学系, 日本)

上田丰甫

(明星大学理工学院化学系, 日本)

摘要 在探讨吡啶并苯并蒽酮类化合物的 ^1H NMR 谱时, 发现邻近羰基并处在湾状部位的 H-1 质子峰出现在异常的低磁场区 (δ 值为 10). 对这一现象进行了分析和推测, 随后通过 EI-MS, MS/MS 和 IR 等测定以及 MNDO-PM3 分子轨道法的理论计算, 证明了这一现象的产生, 不仅仅只是因为芳香环的环电流和 $\text{C}=\text{O}$ 的磁各向异性所导致去屏蔽效应的影响, 还由于 $\text{C}=\text{O}$ 对此氢原子产生了空间静电引力所致. 根据这一研究结果, 提出了 $\text{sp}^2\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$, 即新型的类似于氢键的分子内弱引力-准氢键的存在.

关键词 稠环芳烃化合物 吡啶并苯并蒽酮 分子内弱引力 氢键 准氢键

稠环芳烃化合物 (PAH) 作为二元 π 电子共轭大分子, 从本世纪初开始首先在染料工业中被广泛应用. 接着 50 年代以后, 随着发现 PAH 具有半导体特性和光导性等特殊性质, 以及对于 PAH 的致癌性的研究在理论上取得的进展, 特别是 PAH 的湾状部位 (bay area) 与致癌性之间存在相关性等学说的建立, 促使人们对于 PAH 的电子结构, 平面结构以及结构与理化性质之间存在的相关性等问题进行了更深入的探讨. 从这一目的出发, 近几年来我们主要利用 EI-MS 并结合 MS/MS, NMR 谱等对 PAH (包括杂环) 的结构特征进行了一系列的研究.

此外, 鉴于氢键在化学和生命科学领域里具有的重要性以及氢键本质的复杂性, 曾吸引了许多化学家的注意和兴趣. 例如, 有关类似于氢键的弱引力的研究最早始于 60 年代, 对于 OH/π , NH/π 等进行了探讨, 后来又提出了 CH/π 以及 CH/n 有分子内弱引力的存在^[1, 2]. 近年来也有报道 $\text{CH}\cdots\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{Cl}, \text{S}$) 分子间弱引力的研究^[3]. 但是, 以上的 $\text{C}-\text{H}$ 键仅局限于脂肪烃即 $\text{sp}^3\text{C}-\text{H}$, 对于一般芳烃上的 $\text{sp}^2\text{C}-\text{H}/n$ 的研究尚未见报道. 本文根据 NMR, MS 和 IR 等测试结果和 MNDO-PM3 分子轨道法的理论计算, 探讨并证实了吡啶并苯并蒽酮类化合物中存在 $\text{sp}^2\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 这种类似于氢键的分子内弱引力-准氢键.

1 实验

本实验所用样品均为高纯度合成法而制成。其中由 2-氨基蒽醌与丙三醇的缩合反应得到化合物 **1**(9, 8-pyridinobenzanthrone, 9, 8-吡啶并苯并蒽酮, m.p. $250.0 \sim 250.5^\circ\text{C}$), 8-氨基蒽醌与丙三醇的缩合得到化合物 **2**(8, 9-pyridinobenzanthrone, 8, 9-吡啶并苯并蒽酮, m.p. $261.0 \sim 263.0^\circ\text{C}$)^[4]。而化合物 **3**(8, 9-benzobenzanthrone, 8, 9-苯并苯并蒽酮)是由苯并[a]蒽醌与丙三醇进行缩合制成^[5]。纯化得到的化合物通过测定 UV, 1D, 2D(^1H , ^{13}C) NMR 及 NOE 差谱和 MS 谱确定了结构。由于这类化合物在溶剂中的溶解性能差, 如在 0.5 mL DMSO- d_6 中只能溶 ≤ 1 mg, 因此对确定 ^{13}C 的 δ 值, 特别是叔碳的归属带来了相当的困难。我们采用 HMQC/HMBC 2D NMR (GE Omega-500 型) 有效地解决了这一问题。

UV 谱用 JASCO Ubest-250 型测定; IR 谱用 JASCO FTIR-5MP 型测定。 ^1H NMR 谱用 JEOL α -500 型 (^1H 500.14 MHz) 核磁共振仪上测定, 溶剂为 DMSO- d_6 , 内标是 TMS, 温度设为 90°C 。EI-MS 谱用 VG-70S 型质谱仪测定, 直接进样, DI 温度为 $60 \sim 300^\circ\text{C}$, 电离能 70 eV, 离子源温度设为 200°C , 电离电流强度是 $100\ \mu\text{A}$ 。MS/MS-CID 谱的测定是用 Fisions Instrument VG Biotech QUATTRO (四极型质谱仪) 进行, 条件为: 单位质量的分解能, 碰撞气体为 Ar, 碰撞能 50 eV。

2 结果与讨论

图 1 是化合物 **1**, **2**, **3** 上下对应的 ^1H NMR 谱, 图中峰上标有的数字是表示各个氢原子被归属的位置。由图中可以看出, 化合物 **1** 和 **3** 中湾状部位 (bay area) 氢原子 H-1 的质子峰出现在异常的低磁场区, δ 值分别为 10.23 和 9.92, 与同分子中其它氢原子的 δ 值相比至少大出 1.0~1.2。而 H-1 质子在化合物 **1** 与化合物 **3** 中 δ 相差为 0.3, 是氮原子对苯环上对位氢原子产生共轭效应的结果。

图 1 化合物 **1**, **2**, **3** 的 ^1H NMR 谱和结构式

一般芳烃化合物的 ^1H 化学位移 δ 值在 6~9 范围. 根据文献亦不难发现在稠环(包括杂环)芳烃化合物中, 与电负性较大的杂原子处在空间相近位置或处在湾状部位的氢原子的化学位移值是同分子中最大的. 例如, 菲 δ 值为 8.70, 苯并[f]喹啉 δ 值为 8.95, 苯并[h]喹啉 δ 值为 9.32, 4-羟基菲 δ 值为 9.64, 苯并[c]菲 δ 值为 9.13^[6]. 而 11-氯苯并蒽酮中与氯原子邻近的 H-1 的化学位移 δ 值出现在 9.62 处, 表明可能存在 $\text{Cl}\cdots\text{H}-1$ 相互作用^[7]. 另外, 从化合物 1 重氢交换 NMR 的测定结果来看, 当往体系内加入少量 D_2O ; ① 与温度设为 90℃, 立刻进行测定相比, ② 温度设为 120℃, 放置 5 h 后测定的结果表明, H-1 质子峰的积分值比其它氢原子质子峰的积分值减少 7%~37%. 此结果说明 H-1 具有比其它氢原子容易被交换的倾向. 综合上述实例和结果, 我们认为化合物 1 和 3 中 H-1 的化学位移 δ 值能够达到 ≥ 10 的程度, 除了因为受到芳香环的环电流和 $\text{C}=\text{O}$ 的磁各向异性的去屏蔽效应外, 重要的是还应该考虑 $\text{C}=\text{O}$ 对 H-1 产生空间静电引力作用使 $\text{C}-\text{H}-1$ 键发生极化的因素, 即形成了 $\text{C}-\text{H}(\delta^+)\cdots\text{O}(\delta^-)=\text{C}$ 类似于氢键的分子内弱引力.

对于芳香环的环电流和 $\text{C}=\text{O}$ 的磁各向异性的去屏蔽效应对 H-1 产生的影响程度, 我们做了以下分析: 首先从环电流效应来看, 因为 H-1 与 H-6 或 H-7 同处于湾状部位, 所受到的影响程度应近似相同, 而 H-12 与 H-10 或 H-9 应相近. H-12 的 δ 值比 H-10 或 H-9 的 δ 值大 0.2~0.4, 这个差值主要是 $\text{C}=\text{O}$ 的磁各向异性和氧原子的共轭效应对 H-12 产生影响的结果. 同样 H-1 亦将受到 $\text{C}=\text{O}$ 的磁各向异性效应的影响, 并考虑到 H-1 比 H-12 更接近于 $\text{C}=\text{O}$, 此影响程度可能会更大一些, 估计 δ 值为 0.5 左右.

化合物 1, 2, 3 以及同类异构体的 EI-MS 结果和讨论详见文献 [4 a, 8]. 其中, $[\text{M}-\text{H}]^+$ 与 $[\text{M}-\text{CO}]^+$ 离子的裂解反应表现出很有特征性和相关性. 例如, 化合物 1 和 3 的 $[\text{M}-\text{H}]^+$ 离子的相对丰度很强, 而 1 位无氢原子的化合物 2 则极弱 (1, ca. 17%; 2, ca. 2%; 3, ca. 75%). 对于这种失去一个氢原子的难易性通过 MS/MS-CID 谱证实, 并得到了与 EI-MS 相符合的结果 (见图 3). 对于上述结果用“吸引-排斥”作用来解释^[8], 如图 2 所示. 由于 $\text{C}=\text{O}$ 通过空间静电引力对 H-1 产生吸引作用, 使其被极化为 $\text{H}-1(\delta^+)$ 并向 $\text{O}(\delta^-)$ 靠近. 当分子被离子化后, 因正电荷 ($+\cdot$) 主要被局限在氧原子周围, 则 $\text{O}(+\cdot)$ 又对 $\text{H}-1(\delta^+)$ 产生排斥作用, 从而使得化合物 1 和 3 的 $[\text{M}-\text{H}]^+$ 离子的相对丰度增大. 另外, 被极化了的 H-1 亦有可能发生重排反应, 转移到氧原子上形成 $\text{H}-\text{O}^+=\text{C}$ 基, 从而产生 $[\text{M}-\text{COH}]^+$ 碎片离

图 2 由化合物 1 和 3 的 EI-MS, MS/MS 谱得到的裂解示意图

1 为 $\text{X}=\text{N}$, 3 为 $\text{X}=\text{C}$

图3 化合物1和2中 $[\text{M}]^{2+}$ 的MS/MS-CID谱

子。此过程与“McLafferty 重排”很相似^[9]。虽然,一般芳香环上的氢原子很难发生重排,但是,在这种 H-1 被活化的情况下完全有可能发生上述氢重排反应。此外,运用这种氢重排反应还可以有效地解释,化合物1比化合物2更容易产生 $[\text{M}-\text{HCN}]^{+}$ 碎片离子之故(见图2和3)以及 $[\text{M}]^{2+}$ 和 $[\text{M}-\text{CO}]^{2+}$ 二价离子丰度在化合物1和2中所表现的显著差异:

$[\text{M}]^{2+}$: 1, 18.5%, 2, 5.3%; $[\text{M}-\text{CO}]^{2+}$: 1, 1.5%, 2, 12.1%.

综合上述结果, H-1 容易失去和发生特有的重排反应是表明 H-1 与其它氢原子相比更持有正电荷, 或者具体地说因形成 $\text{C}-\text{H}-1(\delta+)\cdots\text{O}(\delta-)=\text{C}$ 弱相互作用使得 $\text{C}-\text{H}-1$ 键强度有所减弱。

表1 由 MNDO-PM3 法计算得到的化合物 1, 2, 3 的两中心键能 (E_{AB}/eV)^{a)} 和 (IR) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 测定值

键型	E_{AB}/eV		
	1	2	3
$\text{O}\cdots\text{H}-1$	-0.88	—	-0.85
$\text{C}-\text{H}-1^{\text{b)}$	-12.80	—	-12.85
$\text{C}=\text{O}$	-25.27	-25.80	-25.29
$\nu_{\text{C}=\text{O}}/\text{cm}^{-1}$	1 638.7	1 644.4	1 640.6

a) E_{AB} 表征直接成键的原子 AB 对键能贡献的大小, 此计算值大于键能实验值约 3 倍

b) 同分子中其它 $\text{C}-\text{H}$ 键的正常 E_{AB} 值为 $-13.1\sim-13.2\text{eV}$

表1列出了由 FT-IR 测得的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动频率 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 值。由于分子中各个 $\text{C}-\text{H}$ 键的差异微小, 而测定 IR 谱时, 所有的 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 被平均化, 从而无法测出 $\nu_{\text{C}-\text{H}-1}$ 与其它 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 的差值。但是, 由 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的测定结果可以看出, 参与成键的化合物1和3的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 值与化合物2的相比有一定的下降。本文为了从理论上评估 $\text{sp}^2\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$, 这种分子内弱引力的存在, 采用了适用于氢键之类弱引力的并能够给出可信的高精度

结果的半经验分子轨道法 MNDO-PM3, 对分子中两中心键能进行了计算^[10]。本方法的两中心键能 E_{AB} 表征直接参与成键的原子 AB 对键能贡献的大小。由表1可见, 化合物1和3中 $\text{O}\cdots\text{H}-1$ 之间的 E_{AB} 值分别为 -0.88 和 -0.85eV , $\text{C}-\text{H}-1$ 键的 E_{AB} 值比同一分子中其它 $\text{C}-\text{H}$ 键的 E_{AB} 值降低 $\sim 0.3\text{eV}$, 而在化合物1和3中因参与成键之故, $\text{C}=\text{O}$ 的 E_{AB} 值比化合物2的此值降低 $\sim 0.5\text{eV}$, 并得到与 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 值相符合的结果。从而通过理论计算证明了,

C—H $\cdots$ O=C 之间确有类似于氢键的分子内弱引力存在。

综上所述,本文通过测定稠杂环芳烃化合物的 ^1H NMR 谱,并考察其特有的氢质子峰出现在异常的低磁场区(δ 值 ~ 10)时,分析和推测了分子中 $\text{sp}^2\text{C—H}$ 与 O=C 之间可能形成弱静电引力。对此进一步结合 EI-MS, MS/MS 和 FT-IR 谱的测定以及 MNDO-PM3 法的计算结果给予了证实,并提出了 $\text{sp}^2\text{C—H}\cdots\text{O=C}$, 即新型的类似于氢键的分子内弱引力的存在。

致谢 承蒙日本东邦大学理学院 T. Oonishi 教授, S. Ohshima 博士, S. Fujisawa 博士和 M. Takekawa 先生对此工作给予了支持和帮助; 同时得到 Y. Sakamoto 女士, S. Iwashima 教授和 M. Oyabu 博士等在测试方面给予的协助; 谨表衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Kodama Y, Nishihata K, Nishio M *et al.* X-Ray study of (α S, SS/ α R, SR)-1-(*p*-bromophenyl) ethyl *t*-butyl sulphoxide. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 1976, 1490
- 2 a) Uzawa J, Zushi S, Kodama Y *et al.* The general occurrence of the attractive alkyl/phenyl interaction. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 53: 3 623
b) Zushi S, Kodama Y, Nishihata K *et al.* The possible importance of the CH/ π and CH/*n* interaction. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 53: 3 631
c) Tamura Y, Yamamoto G, Oki M. CH $\cdots$ O hydrogen bond. *Bull Chem Soc Jpn*, 1987, 60: 1 781
- 3 Taylor R, Kennard O. Crystallographic evidence for the existence of C—H $\cdots$ O, C—H $\cdots$ N, and C—H $\cdots$ Cl hydrogen bonds. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 5 064
- 4 a) 再帕尔·阿不力孜, 青木淳治, 竹川实. 吡啶并苯并蒽酮类化合物的合成和 EI 质谱研究. 见: 中国科协首届青年学术年会论文集, 理科分册. 北京: 中国科技出版社, 1992. 244
b) Aoki J, Takekawa M, Zeper A *et al.* Glycerol condensation products of 2-aminoanthraquinone. In: Abstracts presented at the 62nd and 63rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1991, 1992
- 5 Fujisawa S, Oonishi I, Aoki J *et al.* Improved synthesis and crystal structure of 7H-dibenz [*a, k*] anthracen-7-one. *Bull Chem Soc Jpn*, 1985, 58: 3 356
- 6 Yamamoto O. Spectral data bank system (SDBS) of national institute of materials and chemical research. *Anal Sci*, 1988, 4: 347, 455
- 7 Takekawa M, Aoki J, Iwashima S *et al.* Complete assignment of ^1H and ^{13}C NMR spectra of chlorobenzanthrones. *Magn Reson Chem*, 1994, 32: 87
- 8 Zeper A, Aoki J, Ueda T *et al.* Electron impact mass spectra of pyridino- and benzobenzanthrone skeletons. *Org Mass Spectrom*, 1993, 28: 607
- 9 a) McLafferty F W. Interpretation of Mass Spectra, 2nd ed. (日文版), 东京: 化学同人, 1978. 55
b) Smith S J, McLafferty F W. Evidence for a stepwise mechanism for the γ -hydrogen rearrangement. *Org Mass Spectrom*, 1971, 5: 483
- 10 Stewart P J J. MOPAC Ver. 6, QCPE#455, revised by Hirano T, Ochanomizu University, for HITAC Machine. *JCPE Newsletter*, 1991, 2(1): 26