

文章编号: 1000-4556(2008)03-0391-06

取代亚胺中亚胺基 ^{15}N NMR 化学位移规律的研究

李临生^{1,2*}, 张丽娜^{1,2}, 兰云军¹, 张昌辉²

(1. 温州大学 浙江省皮革重点实验室, 浙江 温州, 325027;

2. 陕西科技大学 应用化学研究所, 陕西 咸阳, 712081)

摘 要: 提出了计算苯甲醛亚胺、*N*-苯基亚胺、*N*-甲基亚胺、*N*-异丙基亚胺中亚胺基氮原子 ^{15}N NMR 化学位移的经验公式: $\delta_{\text{cal}} = \delta_{0n} + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma + c$. 按亚胺基氮原子和碳原子上两类取代基的不同分别结合最小二乘法通过线性回归各得到 5 种取代基参数, 计算结果分别以其化学位移数据为样本点作回归检验, 置信度为 99.5%, 最大误差 $\Delta\delta \leq 3.1$, 大约有 95% 的 ^{15}N NMR 化学位移计算值的计算误差小于 3.0(相对误差小于 0.3%). 初步分析了芳香族亚胺苯环上对位取代基对亚胺基氮原子化学位移的影响.

关键词: ^{15}N NMR; 化学位移; 取代基效应; 亚胺; 芳香族亚胺

中图分类号: O482.53 **文献标识码:** A

取代亚胺 $\text{RCH}=\text{N}-\text{X}$ 中亚胺氮原子 ^{15}N NMR 化学位移可以按下式计算:

$$\delta_{\text{cal}} = \delta_{0n} + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma + c \quad (1)$$

由于目前积累的亚胺化合物资料较少, 本文只取得了苯甲醛亚胺、*N*-苯基亚胺、*N*-甲基亚胺、*N*-异丙基亚胺四类取代亚胺的取代基参数. 按结构, 取代亚胺 $\text{RCH}=\text{N}-\text{X}$ 的取代基可分为与亚胺基碳原子相连的 R 和与亚胺基氮原子相连的 X 两大类, 下面分别讨论其亚胺基氮原子化学位移变化的规律.

收稿日期: 2008-01-02; 收修改稿日期: 2008-03-03

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2003B17).

作者简介: 李临生(1941-), 男, 山东曹县人, 教授. 电话: 029-33579577, E-mail: llsgg@sina.com.

* 通讯联系人.

1 部分取代亚胺中亚胺基氮原子化学位移变化的规律

1.1 *N*-取代苯甲醛亚胺 PhCH=N-X 中取代基 X 不同时, 氮原子化学位移的计算

不同取代基 X 的 *N*-取代苯甲醛亚胺 PhCH=N-X 类化合物中, 亚胺基氮原子的化学位移可按照下式公式计算:

$$\delta_{\text{cal}} = -70.2 + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma + c \quad (2)$$

式中: δ_{cal} 为待计算苯甲醛亚胺中亚胺基¹⁵N NMR 化学位移的计算值; $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ 分别表示氮原子上取代基 X 在待计算亚胺氮原子 α 、 β 、 γ -位取代时的影响参数, 具体数值见表 1, c 为校正参数, 见表 1 注。

本文中¹⁵N NMR 化学位移数据均采用硝基甲烷(CH₃NO₂)作为外标, 对于以其它物质作为标准的数据, 在计算和统计时已做相应的转换. 如果有多个数据, 则尽可能选取相同条件下测定的数据, 若数据不同则主要依据较新文献提供的校正过的数据或在较稀的惰性溶剂中测定的数据。

表 1 计算苯甲醛亚胺 PhCH=N-X 亚胺基氮¹⁵N NMR 化学位移时采用的取代基参数

Table 1 The Substituent Chemical Shifts for calculating ¹⁵N NMR chemical shift of phenyl imines PhCH=N-X

Substituent X	Substituent Chemical Shifts of X		
	$\Delta\alpha^{(1)}$	$\Delta\beta^{(1)}$	$\Delta\gamma^{(1)}$
-H	0.0	0.0	0.0
-CH ₃ (CH ₂ , CH, C)	8.1	15.3 ⁽²⁾	-2.3 ⁽³⁾
-C ₆ H ₅	18.0	- ⁽⁴⁾	-
-NHPh	16.3	-	-
-OH	43.9	-	-

说明:

(1) $\Delta\alpha$ 表示待计算苯甲醛亚胺基氮原子上直接相连取代基 X 的影响参数; $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$ 分别表示处于待计算氮原子的 α -和 β -位碳原子上取代基的影响参数;

(2) 亚胺氮原子 α 位碳原子上有一个支链时加校正参数 $c - 3.2$, 二个支链加 -10.6 ;

(3) 在同一 β -碳原子上有多烷基取代, 只计算一次 $\Delta\gamma$;

(4) “-”表示本文中尚未确定的取代基参数

以 14 个化合物的 14 个¹⁵N NMR 化学位移数据^[1-3]为样本点对公式(2)作回归检验, 公式的置信度为 99.5%, 计算值与实验值的平均偏差为 0.10, 与实验值的标准偏差为 0.32. 其中计算值与实验值的偏差 $\Delta\delta \leq 0.5$ 的¹⁵N NMR 化学位移数据有 13 个(占总数的 92.9%), 只有一个计算值与实验值的偏差为 -1.1 , 也就是说, 最大计算误差在 $\sim \delta 1$ 左右(对于氮谱谱宽 $\delta -400 \sim \delta 300$, 相对误差约 0.1%), 这说明公式(2)能够准确计算苯基亚胺中亚胺基氮原子的¹⁵N NMR 化学位移。

1.2 取代亚胺氮原子相连取代基确定时, 亚胺基氮原子化学位移的计算^[1-5]

当 *N*-取代亚胺 RCH=N-X 中氮原子上的取代基 X 确定时, 取代基 R 不同的 *N*-苯基亚胺、*N*-甲基亚胺、*N*-异丙基亚胺中亚胺基¹⁵N NMR 化学位移可按下式计算:

$$\delta_{\text{cal}} = \delta_{0n} + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma + c \quad (3)$$

式中: δ_{cal} 为待计算亚胺氮原子¹⁵N NMR 化学位移计算值; δ_{0n} 为基值($n=1\sim 3$, 分别表示取代的 *N*-苯基亚胺、*N*-甲基亚胺、*N*-异丙基亚胺, 数值见表 2); $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ 分别为取代基 R 在待计算亚胺基碳原子 α 、 β 、 γ 位取代时的影响参数, 计算取代的 *N*-甲基亚胺氮原子化学位移时, 取代基参数要乘以校正系数 2; c 为校正参数, 见表 3 注。

表 2 计算三类 *N*-取代亚胺 $\text{RCH}=\text{N-X}$ 中氮原子¹⁵N NMR 化学位移时采用的基值

Table 2 Initial values used for calculating ¹⁵N NMR chemical shifts of three kinds of *N*-substituent imines $\text{RCH}=\text{N-X}$

Imines structure (for short)	<i>N</i> -Phynyl imines $\text{RHC}=\text{NC}_6\text{H}_5$ (<i>N</i> -PhI)	<i>N</i> -Methyl imines $\text{RHC}=\text{NCH}_3$ (<i>N</i> -MI)	<i>N</i> -Isopropyl imines $\text{RHC}=\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7$ (<i>N</i> - <i>i</i> -PrI)
Initial values δ_{0n}	$\delta_{01} = -53.3$	$\delta_{02} = -60.6$	$\delta_{03} = -32.3$

表 3 计算 *N*-取代亚胺 $\text{RCH}=\text{N-X}$ 氮原子¹⁵N NMR 化学位移时采用的取代基参数

Table 3 The Substituent Chemical Shifts for calculating ¹⁵N NMR chemical shift of different kind of *N*-substituent Imines $\text{RCH}=\text{N-X}$

Substituent R	Substituent Chemical Shifts		
	$\Delta\alpha^{(1)}$	$\Delta\beta^{(1)}$	$\Delta\gamma^{(1)}$
-H	0.0	0.0	0.0
-CH ₃ (CH ₂ , CH, C)	-(2)	0.4 ⁽³⁾	0.3
-C ₆ H ₅	1.1	-	-
-CH=CH(PhCH=CH)	5.9	-	-
-N(CH ₃) ₂	-94.0	-	-

说明:

(1) $\Delta\alpha$ 表示与待计算亚胺中亚胺基碳原子直接相连取代基的影响参数; $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$ 分别表示亚胺基碳原子 α -位和 β -位碳原子上所连取代基的影响参数;

(2)“-”表示本文中尚未确定的取代基参数;

(3)R 为异丙基时, 计算后加校正参数 $c-3$ 。

以 20 个化合物的¹⁵N NMR 化学位移数据^[1-5] 为样本点对公式(3)作回归检验, 置信度为 99.5%, 计算值与实验值的平均偏差为 0.61, 计算值与实验值的标准偏差为 0.87, 其中计算值与实验值的偏差 $\Delta\delta \leq 0.5$ 的¹⁵N NMR 化学位移数据有 16 个(占总数的 80.0%); $\Delta\delta \leq 2.0$ 的¹⁵N NMR 化学位移数据有 17 个(占总数的 85.0%), $\Delta\delta \leq 3.0$ 的¹⁵N NMR 化学位移数据有 19 个(占总数的 95.0%), 最大误差 $\Delta\delta \leq 3.1$, 也就是说 95.0% 的计算误差在 $\delta 3.0$ (对于氮谱谱宽 $\delta -400 \sim \delta 300$, 相对误差约 0.4%) 的范围内, 这说明公式(3)能准确计算三类 *N*-取代亚胺亚胺基的¹⁵N NMR 化学位移。

2 结果与讨论

报道的亚胺化合物类型较少, ¹⁵N NMR 化学位移数据更少, 亚胺上所连取代基的情况也较为复杂, 因此, 本文提供的取代基参数还很不完善, 但是通过对所得的结果进行

比较分析, 仍可得到如下结论:

(1) 亚胺氮原子的¹⁵N NMR 化学位移基本在 $\delta -10 \sim -70$ 之间, 和脂肪胺以及芳香胺相比发生在较低场^[6], 这主要是因为亚胺氮原子具有典型的 sp^2 杂化结构, 其键级较高, 电子云变形较大。

(2) 由表 1 可以看出, *N*-取代苯甲醛亚胺氮原子上取代基的影响趋势与脂肪胺相似^[6], 如: 在苯基亚胺中亚胺基氮原子上的烃基、氨基和羟基取代基都有明显的去屏蔽作用, 苯基、氨基和羟基的 α 位取代和烷基的 β 位取代有更强的去屏蔽作用; α 位碳原子上的支链有明显的空间效应; 烷基 γ 位取代产生屏蔽作用等。

(3) 将 *N*-取代苯甲醛亚胺 $\text{PhCH}=\text{N}(\text{PhI})$ 和取代的 *N*-取代异丙基亚胺-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{N}(\text{i-PrI})$ 两类化合物中同一取代基所对应的¹⁵N NMR 化学位移进行比较, 结果如下:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{i-PrI}) = 2.569 + 1.094\delta^{15}\text{N}(\text{PhI}), r = 0.998 \quad 5 \text{ 个数据点}$$

将取代的 *N*-苯基亚胺(*N*-PhI)、取代的 *N*-甲基亚胺(*N*-MI)、取代的 *N*-异丙基亚胺(*N*-i-PrI) 这三类化合物中同一取代基所对应的¹⁵N NMR 化学位移进行比较, 结果如下:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{N-MI}) = 43.141 + 1.952\delta^{15}\text{N}(\text{N-PhI}), r = 0.998 \quad 6 \text{ 个数据点};$$

$$\delta^{15}\text{N}(\text{N-i-PrI}) = -21.650 + 0.995\delta^{15}\text{N}(\text{N-PhI}), r = 0.995 \quad 6 \text{ 个数据点}$$

可以看出, 在一侧有相同取代基的不同亚胺¹⁵N NMR 化学位移相关性较好. 这样, 在计算取代的 *N*-甲基亚胺、取代的 *N*-异丙基亚胺¹⁵N NMR 化学位移时, 以 *N*-苯基亚胺为基础, 只需要将表 3 中的取代基参数前分别乘以 1.952 和 0.995 即可, 本文作了简化处理。

(4) 比较表 1 和表 3, 可以看出亚胺基碳原子上的取代与氮上取代基的影响不同. 不难理解, 在亚胺基氮上取代的影响一般比在碳原子上取代的影响大; 除了二甲胺基外, 在亚胺基碳原子 α 位、 β 位和 γ 位取代基本都产生去屏蔽效应, 值得注意的是碳原子的 β 位相当于亚胺氮原子的 γ 位。

(5) 由表 2 可以看出, 计算 *N*-异丙基亚胺的基值(-32.3 , 就是 *N*-异丙基乙醛亚胺的化学位移) 远在低场, 而且计算取代的 *N*-甲基亚胺¹⁵N NMR 化学位移时, 取代基参数要乘以校正系数 2, 这说明 *N*-甲基对亚胺基氮原子有屏蔽作用, 且对另一侧取代基的影响有放大作用, 这可能是其空间作用较小的缘故; 如果进一步分析亚胺基 α 位碳原子上有支链取代的特点(参见表 1, 表 2 和注中的校正系数 c), 就可以发现 α 位碳原子上有支链取代时影响较大, 且都要进行校正; 异丙基与丙基相比在亚胺基碳原子上取代产生附加的屏蔽作用, 而在亚胺氮原子上取代产生去屏蔽作用, 这也是有特殊空间效应的表现, 很可能是氮原子 α 位取代碳原子上的支链增加了氮原子电子云的变形。

(6) 芳香族亚胺苯环上的取代基对亚胺基氮原子化学位移影响的资料较少, 只收集到 17 种苯环上对位取代的芳香亚胺亚胺基氮原子化学位移数据^[1,2,5,7,8], 对这些数据的分析表明, 苯环上对位取代基作用特殊. NMR 数据较多的芳香亚胺主要有 $\text{PhHC}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-X}$ (X 为甲基、甲氧基、氯、硝基) 型和 $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{HC}=\text{NR}$ 型两类化合物 (X 同上; R 表示 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、环己基、 $-\text{NHPh}$), 苯环上对位取代基对这两类化合物¹⁵N NMR 化学位移的影响见表 4。

表4 芳香亚胺中苯环上对位取代基对亚胺基氮原子化学位移的影响

Table 4 The substituent parameters for calculating ¹⁵N NMR chemical shift of different kind of aromatic imines substituted on the *para*-position of phenyl ring

Compounds	Substituent Chemical Shifts of <i>p</i> -Substituent X					
	-H	-CH ₃	-CH ₃ O	-F, -Cl	-NMe ₂	-NO ₂
PhHC=NC ₆ H ₄ -X	0.0	-1.5	-3.9	-, -4.5	-	-4.2
X-C ₆ H ₄ HC=NR	0.0	-4.0	-8.5	-1.4, +1.3	-18.8	+14.4

可以看出,在亚胺氮原子取代的苯环上,对位取代基对亚胺氮原子都产生屏蔽作用;而在亚胺碳原子取代的苯环上,对位硝基对亚胺氮原子产生去屏蔽作用;虽然,上面的分析表明,亚胺氮上的取代比在其碳原子上取代的影响大,但芳香亚胺 X-C₆H₄HC=NR 中苯环上对位的取代比 C₆H₅HC=NC₆H₄-X 中对位取代的影响大,且二者的硝基和氯取代的影响也相反,这大概是由于与亚胺氮原子直接相连的苯环对双键氮原子主要产生供电子效应,而在亚胺基碳原子取代的苯环基本表现出正常的电子共轭效应的缘故。

应用举例:

例1 (Z)-PhCH=Ncyclohexyl

$$\delta_{\text{cal}} = -70.2 + \Delta\alpha + 2\Delta\beta + \Delta\gamma + c = -70.2 + 8.1 + 2 \times 15.3 - 2 \times 2.3 = -36.1$$
 (文献值 -36.4)
例2 (Z)-*i*-C₃H₇CH=NPh
$$\delta_{\text{cal}} = -53.3 + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma + c = -53.3 + 0 + 2 \times 0.4 - 3 = -55.5$$
 (文献值 -55.1)
例3 (Z)-EtCH=N-*i*-C₃H₇

$$\delta_{\text{cal}} = -32.3 + \Delta\alpha + \Delta\beta + c = -32.3 + 0.4 = -31.9$$
 (文献值 -32.1)
例4 (Z)-C₃H₇CH=NMe
$$\delta_{\text{cal}} = -60.6 + 2(\Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma) + c = -60.6 + 2(0.4 + 0.3) = -60.6 + 1.4 = -59.2$$
 (文献值 -59.4)

参考文献:

- [1] Martin G J, Martin M L, Gouesnard J P. ¹⁵N NMR Spectroscopy[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1981.
- [2] Weaterman P W, Botto R E, Roberts J D. Substituent and medium effects on nitrogen-15 shieldings of compounds with >C=N bonds (Imines, Oximes, and phenylhydrazones)[J]. Org Chem, 1978, 43(11): 2 590-2 596.
- [3] Naulet N, Martin G J. Application de la resonance de l'azote 15 et du carbone 13 a l'etude de la transmission des effets electroniques dans les systemes C=N [J]. Tetrahedron Lett, 1979, 20(17): 1 493-1 496.
- [4] Janusz O, Iwona W, Manfred D. Amidines. Part 34. ¹⁵N NMR Spectra of trisubstituted amidines. Substituent effects[J]. Chem Soc Perkin Trans, 1995, 2: 1 127-1 131.
- [5] Armando A-C M, Angeles P-S, Rosalinda C. Stereochemical study of imines and their N-borane adducts by ¹H, ¹¹B, ¹³C and ¹⁵N NMR[J]. Magn Reson Chem, 1992, 30(6): 520-526.
- [6] Zhang Li-na(张丽娜), Li Lin-sheng(李临生), Lan Yun-jun(蓝云军), et al. Calculation of ¹⁵N NMR chemical

shifts of amino groups in aliphatic anilines(脂肪胺类化合物氨基 ^{15}N NMR 化学位移规律的研究)[J]. Chinese J Magn Reson (波谱学杂志), 2006, 23(2): 225–240.

- [7] Buchanan G W, Dawson B A. Aromatic imine stereochemistry as studied by ^{13}C and ^1H NMR of ^{15}N enriched materials [J]. Org Magn Reson, 1980, 13(4): 293–298.
- [8] José B, Miguel T, Alfredo B, *et al.* Complexes and α , β -unsaturated imine derivatives; synthesis of azepines and mechanistic NMR studies[J]. Chemistry - A European Journal, 1996, 2(1): 88–97.

Calculation of ^{15}N NMR Chemical Shifts of Imine Groups in Imines

LI Lin-sheng^{1,2*}, ZHANG Li-na^{1,2}, LAN Yun-jun¹, ZHANG Chang-hui²

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Leather Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China;

2. Institute of Applied Chemistry, Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, China)

Abstract: An equation: $\delta_{\text{cal}} = \delta_{\text{on}} + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma + c$, for the calculation of ^{15}N chemical shifts of substituted imines was provided. The five substituent parameters were obtained by linear least square regression analysis on the data from four different kinds of imines ($\text{PhCH}=\text{N-X}$, $\text{RHC}=\text{NC}_6\text{H}_5$, $\text{RHC}=\text{NCH}_3$ and $\text{RHC}=\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7$). The accuracy of the results calculated with the model was checked using 34 ^{15}N NMR chemical shifts in 34 substituted imines as a test set. The confidence limit was found to be 99.5%, and the calculating errors for about 95% of the compounds were less than 3.0 (with relative errors of 0.3%). The effects of *p*-substituent on the chemical shifts of the ^{15}N atoms of aromatic imines were also analyzed.

Key words: ^{15}N NMR, chemical shift, substituent effect, imines