

文章编号: 1000-4556(2007)02-0169-06

烯氢和烯碳化学位移的本质

李临生^{1,2*}

(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: 对乙烯、共轭二烯、叠烯、羰基、烯胺、亚胺双键中的 sp^2 杂化碳、氧、氮原子以及双键相连的质子或碳原子化学位移实验数据的分析表明, 目前化学位移理论中所采用的 π -键在磁场中产生环流的假说与实验结果有严重矛盾. 核周电子云变形模型可较好地解决这些矛盾.

关键词: NMR; 化学位移; 电子运动; 环流模型; 双键; 核周电子云变形模型

中图分类号: O482.53 **文献标识码:** A

我们已经指出在阐述化学位移的本质时, 国内外教科书和专著^[1-4]中采用的环流模型与烯氢和烯碳化学位移实验数据存在着严重的矛盾^[5], 现在进一步讨论双键的 sp^2 杂化原子以及与双键相连的质子或碳原子化学位移实验数据与环流模型的矛盾.

1 实验数据与分析

1.1 乙烯中环流假设的困难

乙烯质子的化学位移(δ 5.28)与苯环质子(芳氢)的化学位移(δ 7.26)接近, 烯碳原子化学位移(δ 123.3)与苯环碳原子化学位移(δ 128.5)接近, 为了说明乙烯的烯碳原子和与烯碳连接的质子(以下简称烯氢)的化学位移明显移向低场, 通常采用环流模型. 采用这一假说, 首先要明确在没有外磁场时分子中的电子是处于某种随机状态还是已经处于某种环流状态; 如果已经处于环流状态, 那么, 这种环流有几种形态, 环流的方向和强度如何, 由什么决定, 这种环流产生的感应磁场如何造成和影响化学位移以及外磁场

收稿日期: 2006-09-25; 收修改稿日期: 2006-11-08

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.

如何影响这种环流等问题,除此以外,实际上还需要假设:①在外磁场 H_0 中, π 键电子不能沿多种方向自由运动,环流只能沿一定方向流动,即沿平行于 π 键平面的平面内流动;

②在外磁场 H_0 中必须有多数乙烯分子 π 键平面(即环流平面或环流方向)与外磁场 H_0 (磁力线)方向垂直;

③在 π 键中产生的环流必须集中在 2 个烯碳原子之间,而不能围绕在烯碳原子周围,更不能在其之外,即如图 1 所示:

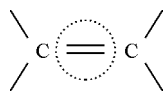


图 1 乙烯中的环流(用虚线表示)

Fig. 1 Schematic diagram for ring current in ethene (figured with broken line)

另外,还需要假设在磁场中乙烯保持其环流平面与磁力线垂直的状态稳定而不会受任何其他条件的影响.这些假设与实验事实有以下矛盾:

①大量实验事实和量子力学计算证明乙烯分子中烯碳原子周围的电子云分布(电荷密度)基本上是均匀的,而且在碳原子处电荷密度最高,认为乙烯碳原子必须在环流之外是有些勉强的.

②环流模型自然会要求含 π 键的溶剂在外磁场中也应定向排列产生环流和感应磁场.在一般情况下溶剂分子数量占绝对优势,含 π 键溶剂产生的感应磁场应与乙烯 π 键(以及任何分子)的环流相互作用应该影响自旋核的屏蔽状态;但 NMR 实验没有发现含 π 键溶剂的环流作用^[6].化学位移实验数据表明在一般情况下,不管是纯样品还是在溶剂中,样品表现出的分子间作用主要与其溶解度(包括缔合程度和溶剂化)、带电状况(包括质子化、电离程度和极化作用)、氢键和分子构型有关,而与 π 键的存在和数量无关;而且大多数溶剂的溶剂效应很小.实际上, n -烷烃在六氘代苯以及甲苯、氯苯中测定时,其碳原子的共振峰与在氘代氯仿中测定的位置相比反而移向低场.所以,在量子力学理论中对屏蔽张量进行计算时也不考虑分子之间环流的作用.

这样,只好假定“分子中形成的环流并产生的感应磁场只能在分子内作用,而不能影响其它分子”,这不仅有些勉强,而且实验数据也表明分子中 π 键对化学位移影响的距离可超过溶液中分子间距离.

③根据环流模型,原子中的电子越多或电子密度越大,在外磁场中产生的环流应当越强,屏蔽作用也应当越强.这样,被屏蔽较强的原子核应当越难受到周围环境的影响.由此,可以推测同一个取代基对含电子多的原子的化学位移的影响应当越小.实际上同一个取代基对复杂原子化学位移的影响往往更大,而氢原子的化学位移变化相对较小.

④热运动会导致乙烯分子无规则运动增加,而 NMR 实验表明温度变化对化学位移影响很小.这样,根据环流模型则要求温度提高不会导致乙烯分子规则排列状态的变化,或假设环流平面不与外磁场磁力线垂直时,环流应也产生同样的屏蔽作用等,这显然是不合理的.

看来,“在外磁场中乙烯碳原子必须在 π 键电子环流之外,而且除了外磁场 H_0 外,

其他任何条件都不影响乙烯中的环流作用”的论断是难以接受的。

其实,从物理学和量子力学的基本原理来看,即使分子中有环流,在高速旋转、结构复杂的分子中其作用也是十分复杂的,在分子中产生的环流也没有理由必须固定在某一方向流动。

1.2 环流假设不能解释 π -键相连质子和 α -碳的化学位移的变化程度

从氢谱的尺度看,烯氢与芳氢的化学位移接近,而与乙烷相差较大,环流模型认为烯氢受到乙烯环流的去屏蔽作用相当强,推测应该接近苯。

表 1 中化合物的烯氢和烯碳的化学位移也都很典型(环烯烯氢 δ 约为 5~8,环烯烯碳 δ 约为 108.7~137.2)^[6],由此,可以估计表 1 中化合物的 π -键环流的作用应当相当强,而且每个 π -键环流强度也应当大致相似。

但从碳谱化学位移范围看,这些数据表明:在分子骨架相同的分子中,双键 α -碳原子与相应的饱和烃碳原子化学位移接近,甚至甲苯的甲基碳原子 δ 也只有 21.4^[6], π -键环流的去屏蔽作用大致相当于烷基。这又似乎表明双键(π -键)、甚至苯环中环流都不明显。

表 1 烯烃 α -碳与相应的烷烃碳原子化学位移的比较

Table 1 Comparison of the chemical shifts between α -carbon of alkenes and corresponding alkyl carbon

烯烃 α -碳 (化学位移/ δ)	烷烃相应的碳 (化学位移/ δ)
丙烯 α -碳 (19.4)	丙烷甲基碳 (15.4)
环丙烯亚甲基碳 (0.92)	环丙烷亚甲基碳 (-2.8)
环丁烯亚甲基碳 (31.4)	环丁烷亚甲基碳 (23.1)
环戊烯 α -碳 (32.8)	环戊烷亚甲基碳 (26.3)
环己烯 α -碳 (25.4)	环己烷亚甲基碳 (27.1)
1,4-环己二烯 α -碳 (26.0)	环己烷亚甲基碳 (27.1)

1,4-环己二烯双键的 α -碳虽然受到两个双键的去屏蔽作用,但其化学位移 (δ 26.0^[6])反而在环己烷饱和碳的高场一侧,这似乎又说明两个 π -键产生的环流对 α -碳原子有屏蔽作用。

大量实验事实和量子力学(如采用 CNDO/2 法)对取代乙烯电子云密度计算的结果表明,随着烷基取代的增多, π -电子密度逐步增加,其环流和去屏蔽作用亦应增强,烯碳化学位移应移向低场,烯烃 α -碳也应移向低场;但实际上取代乙烯中 2 个烯碳中有一个移向低场,另一个移向高场, α -碳则变化不大,甚至移向高场,如丙烯 α -碳 δ 19.41,反丁烯 α -碳 δ 16.80,顺丁烯 α -碳 δ 11.42^[6]。

从氢谱的尺度看,烯氢的共振峰明显移向低场,双键对直接连接的氢表现出很强的去屏蔽作用,其程度相当于大约 20 个甲基的去屏蔽作用;而直接与双键(包括共轭体系 π -键和多个双键)连接的 α -碳尽管受到 π -键的影响,其作用也仅仅相当于 2 个甲基的去屏蔽作用,与相应的没有 π -键去屏蔽作用化合物的 α -碳的化学位移相差不大,这是一个普遍现象^[6]。

1.3 共轭二烯中环流假设的矛盾

环流假设很难说明共轭体系骨架碳,特别是共轭体系中间碳的化学位移。

为了说明 1,3-丁二烯等共轭体系的烯碳和与烯氢的化学位移明显移向低 δ ($\delta_{\text{端碳}} 118.9, 118.3; \delta_{\text{中间碳}} 126.5, 136.9^{[6]}$), 需要假设:

①在磁场中多数共轭二烯分子 π -键平面与磁力线垂直且不受任何其他条件的影响;

②在 1,3-丁二烯等共轭体系的 π -键中产生的环流必须围绕在所有共轭的烯碳原子之间,如图 2 所示,而不能分别集中在 2 个 π -键碳原子之间或 π -键之间,否则不符合共轭烯烃的键长和电子云分布平均化的事实:

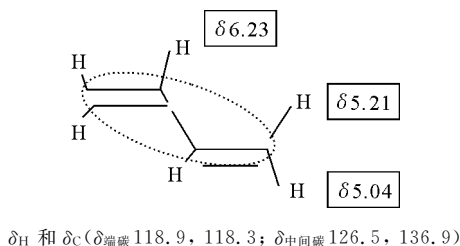


图 2 1,3-丁二烯中的环流(用虚线表示)

Fig. 2 Schematic diagram for ring current in butadiene (figured with broken line)

也只有这样假设,才能与导体中电流的基本物理规律一致,也才能与环流理论假设的“苯环中产生的环流是通过所有形成共轭的 sp^2 杂化碳原子之间”的说法一致。但是,这样围绕在所有共轭的烯碳原子之间的环流不可能同时处于所有烯碳原子之外,环流显然应该覆盖中间碳原子,并对之产生屏蔽作用,这显然不符合实验结果,特别是不能解释中间碳原去屏蔽作用很强的事实。

即使假设产生了分别集中在 2 个 π -键碳原子之间的多个环流,那末,在 2 个碳之间环流方向相反也会相互严重干扰或抵消。

1.4 环流模型解释叠烯中间碳原子化学位移的困难

叠烯中间碳原子的化学位移在很低场 ($\delta \sim 200^{[6]}$), 这要求环流必须在叠烯中间碳原子之外,而且至少一个 π -键中产生的环流去屏蔽必须极其强。实际上,实验和理论都证明叠烯中的 2 个 π -键都是 sp^2 杂化碳原子通过双键连接形成的同样结构体系,与一般 π -键没有根本的不同,如果产生环流,其大小也应当与一般 π -键相同,没有任何理由说,其去屏蔽作用相当于 2 个 π -键。另外,叠烯的 2 个 π -键相互垂直,这样,如果有环流,在外磁场中其分子难以采取一种取向,也不能保持一种稳定环流的存在。退一步说,即便是假设叠烯 π -键可以产生 2 个 π -键环流,2 个 π -键环流也会在叠烯中间碳原子处产生矛盾或相互抵消。

还可以举出更多的有关试验数据说明 π -键环流模型与实验事实的矛盾。

1.5 环流模型同样很难解释含杂原子 π -键中自旋核的化学位移

组成羰基碳氧双键中碳原子的化学位移 $\delta \sim 200$, 以醇或醚作为标准,表现出很强的去屏蔽作用,醛的 $^{17}\text{O-NMR}$ 化学位移范围为 $\delta 500 \sim 605$, 酮的 $^{17}\text{O-NMR}$ 化学位移范围为 $\delta 470 \sim 615^{[7,8]}$, 也表现出很强的去屏蔽作用,按环流模型,与碳氧单键相比,似乎也

应产生了很强的环流。

但我们知道氧原子束缚电子能力很强，应当限制环流的作用。另外，对碳原子共振峰向低场移动的起因，一般教科书则归结为碳原子严重缺电子，那么这时电子就应集中到氧原子处，氧原子应当被严重屏蔽，实际上恰恰相反。

类似地，烯胺($-C=C-N$)中 α - ^{15}N 的 δ 范围 $-300\sim-350$ ，与仲胺相似($\delta -300\sim-360$)^[9]，在这里 π -键也没有表现出比烷基更强的去屏蔽作用；而亚胺($-C=N-$)中 ^{15}N 的 δ 范围为 $-10\sim-70$ ^[9]，与 NH_3 和脂肪胺相比，表现出很强的去屏蔽作用，看来其 π -键电子也似乎没有集中到氮原子处。

$CH_3OCOOCH_3$ 羰基的 ^{17}O -NMR 共振吸收峰在 $\delta 238$ ，碳酸酯羰基氧的化学位移范围相当于单键氧的共振区是一个普遍现象，似乎这里的碳氧双键没有环流。

这些事实说明环流模型也很难解释含杂原子 π -键中自旋核的化学位移特点。

1.6 环流模型与化学反应规律的矛盾

对 π -键电子来说，其运动状态由某种无规则的随机状态变为环流，其能量应有显著的变化，也就是应进入新的较高能级，能级变化也应反映在其化学反应性能上。譬如，在前线轨道出现的环流应导致外磁场对化学反应中的反应物、分子过渡态、反应速度、反应方向和产物都有影响，共轭体系受外磁场的影响应当更强，如丁二烯通过周环反应(协同反应)环合形成环丁烯时，随着外磁场的增强，逐步增强的环流应使反应物丁二烯逐步稳定而抑制反应；反之，在形成芳环时，环流应稳定过渡态和产物；其实，并没有这样的报道。

1.7 环流模型要求分子具有超导性导致的问题

环流模型实际假设了分子具有某种超导性，但根据迈斯纳(Meissner)效应，超导体在低于临界温度时会完全排除磁场，其内部的磁场强度应为 0。化学位移数据表明化学位移没有临界温度问题，自旋核始终处于一定的磁场当中，否则不会产生磁共振。显然，环流理论只能假设分子是一种没有迈斯纳态转变、也没有临界磁场的第二类超导体或一种特殊的超导体，这似乎也很勉强。

2 结论

化学位移环流模型是一种基于宏观导体电流现象的推测，没有摆脱经典物理学的观念，缺乏严格实验根据。采用“核周电子云变形”观点^[5]不仅可以解释炔和含双键化合物中自旋核的化学位移，避免“环流模型”导致的困难，而且由此观点导出的简单经验公式也可准确计算乙烷、乙烯、丁二烯、丙二烯、乙炔、苯、萘、蒽等的化学位移^[10]。“核周电子云变形”是分子与外磁场作用产生磁能级变化的另一种直观、简化的描述，也就是说，分子磁能级变化的一种明显的、可理解的外在表现是电子云空间几何形态的变化。“核周电子云变形”假说比“环流模型”能更好地揭示化学位移的本质^[5]。

参考文献：

- [1] Pal Sohar. Nuclear magnetic resonance spectroscopy[M]. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc, 1983.
- [2] Ando I, Webb G A. Theory of NMR parameters[M]. London: Academic Press Inc Ltd, 1983.

- [3] Zhao Tian-zeng(赵天增). ^1H NMR spectroscopy(核磁共振氢谱)[M]. Peking(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1983.
- [4] Shen Qi-feng(沈其丰). ^{13}C NMR spectroscopy(核磁共振碳谱)[M]. Peking(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1988.
- [5] Li Lin-sheng(李临生). The nature of the chemical shifts of acetylenic protons and carbons(炔氢和炔碳化学位移的本质)[J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 1998, 15(6): 533—538.
- [6] Yu De-quan(于德泉), Yang Jun-shan(杨峻山), Xie Jing-xi(谢晶曦). Analytical chemistry handbook, fifth fascicule, nuclear magnetic resonance spectroscopy(分析化学手册, 第五分册, 核磁共振波谱分析)[M]. Peking(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1989.
- [7] Li Li-dong(李利东), Li Lin-sheng(李临生). A method for calculating ^{17}O -NMR chemical shifts of carbonyls of aldehydes and formic acid(一般醛和甲酸羰基 ^{17}O -NMR 化学位移的研究)[J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 2005, 22(2): 181—186.
- [8] Li Li-dong(李利东), Li Lin-sheng(李临生), LAN Yun-jun(兰云军), *et al.* Study of ^{17}O -NMR chemical shifts of carbonyl groups in aliphatic ketones and acylhalide(脂肪酮和脂肪酰卤羰基 ^{17}O -NMR 化学位移的研究)[J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 2005, 22(3): 285—292.
- [9] Li Lin-sheng(李临生), Zhang Li-na(张丽娜), Lan Yun-jun(蓝云军), *et al.* Calculation of ^{15}N -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): 71—85.
- [10] Li Lin-sheng(李临生). Computation of basic values in calculation formula of ^{13}C NMR chemical shift(碳谱化学位移计算式中基值的估算)[J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 1998, 15(1): 83—87.

The Nature of NMR Chemical Shifts of Proton and Carbon in Alkenes

LI Lin-sheng^{1, 2*}

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

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

Abstract: The ring current model is often used to interpret the chemical shifts of alkene containing proton and carbon nuclei. However, theoretical interpretation using these models leads to notable inconsistencies with the experimental data. In this paper, the pitfalls of using the p-electron circulation model are discussed. It is also shown that the model of deformation and variation of density of electron clouds around nuclei is a better model for interpreting the chemical shifts of alkene.

Key words: NMR, chemical shift, electron cloud, alkene, ring current model

* Corresponding author; Li Lin-sheng, Tel:029-33579577, E-mail:llsgg@sina.com.