

文章编号: 1000-4556(2006)04-0473-06

羧酸甲乙酯中羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移研究李临生<sup>1,2\*</sup>, 李利东<sup>2</sup>, 兰云军<sup>1</sup>, 熊 静<sup>1</sup>

(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:** 提出了计算羧酸甲乙酯中羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移的公式:  $\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 360.0 + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma$ , 通过线性回归法确定了 22 种取代基参数. 经回归检验表明该公式计算结果置信度为 99.5%, 与实验值的偏差  $\Delta\delta$  在 5.0 以内的羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移计算值  $\sim 100\%$ .

**关键词:**  $^{17}\text{O}$ -NMR; 化学位移; 取代基效应; 酯; 羰基

**中图分类号:** O482.53      **文献标识码:** A

早期的研究表明, 酯的单键氧的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移在 120~210 ppm 范围内变化, 羰基氧的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移在 290~380 ppm 范围内变化. 酯的羰基氧和单键氧的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移对电子效应和空间效应都比较敏感.

通过对 52 种羧酸甲乙酯的 52 个羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移的实验数据<sup>[1-8]</sup>的统计分析, 采用线性回归和最小二乘法<sup>[9,10]</sup>确定了适于计算羧酸甲乙酯中羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移的公式(1):

$$\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 360.0 + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma \quad (1)$$

式中  $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$  为取代基参数(见表 1).

以 52 种羧酸甲乙酯的 52 个羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移数据为样本点对公式(1)作回归检验, 置信度为 99.5%, 计算值与实验值的平均偏差为 0.05, 标准偏差为 1.59, 计算值与实验值的比较见附录. 其中计算值与实验值的偏差  $\Delta\delta \leq 1$  的羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移数据有 37 个(约占 71.2%),  $\Delta\delta \leq 2$  的 42 个(约占 80.8%),  $\Delta\delta \leq 3$  的 46 个(约占 88.5%),  $\Delta\delta \leq 4$  的 50 个(约占 96.2%),  $\Delta\delta \leq 5$  的 52 个(占 100%). 计算误差  $\Delta\delta$  在 5 以内(相对误差约在 0.5%以内)的羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移计算值在  $\sim 100\%$ , 说明公式(1)

收稿日期: 2005-07-15; 收修改稿日期: 2006-01-19



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.

能够比较准确地计算羧酸甲乙酯中羰基的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移。

表 1 计算羧酸甲乙酯中羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移时采用的取代基参数

Tab. 1 Substituent parameters adopted while calculating  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shifts of carbonyl groups in methyl and ethyl carboxylates

Substituents	substituent parameters		
	$\Delta\alpha^{(1)}$	$\Delta\beta^{(2)}$	$\Delta\gamma^{(3)}$
-CH <sub>3</sub>	-2.1	-4.2	1.8
-CCl <sub>3</sub>	-14.5	- <sup>(4)</sup>	-
-CF <sub>3</sub>	-7.2	-	-
-CH=CH <sub>2</sub>	-22.0	-	-
-CH=CHN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-65.2	-	-
-CH=CHCH <sub>3</sub>	-32.8	-	-
-CH=CH-N 	-66.0	-	-
-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-18.5	-	-
-CH=CH-  -X <sup>(5)</sup>	-18.5	-	-
-Ph	-20.0	-	-
1-naphthyl	1.0	-	-
2-naphthyl	-19.0	-	-
9-anthracyl	25.0	-	-
-COCH <sub>3</sub>	-27.0	-4.9	-5.7
-COOCH <sub>3</sub>	-	5.2	14.3
-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-5.0	-1.9	9.3
-Cl	-14.0	-1.5	-
-Br	-	3.0	-
-CN	-	4.0	-
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	2.6
-OCH <sub>3</sub>	-122.0	-5.5	2.6
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-122.0	-	-

(1)  $\Delta\alpha$  表示处于待计算羧酸甲乙酯中羰基 $\alpha$ -位的原子或取代基的影响参数；(2)  $\Delta\beta$  表示与待计算羧酸甲乙酯中羰基的 $\alpha$ -C 相连的原子或取代基的影响参数；(3)  $\Delta\gamma$  表示与待计算羧酸甲乙酯中羰基的 $\beta$ -C 相连的原子或取代基的影响参数；(4) “-”表示目前尚无法确定的取代基参数；(5) X 表示 CH<sub>3</sub>O、CH<sub>3</sub>、F、Cl、CF<sub>3</sub>、CN、NO<sub>2</sub> 等取代基。

## 1 讨论

尽管公式(1)中包含的取代基或某些取代位的取代基参数还不很完全，但从上面的分析可以看出，公式(1)的计算精度较高，基本上反映了羧酸甲乙酯中羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移影响的一般规律，现归纳如下：

(1) 羧酸酯中羰基的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移范围  $\delta$  值在 230-390 范围内变化，远在醛、

酮羰基的<sup>17</sup>O-NMR 化学位移( $\delta$  值 470~615)的高场一侧, 而与酰胺羰基的<sup>17</sup>O-NMR 化学位移范围( $\delta$  值 280~370)基本一致, 这说明其单键氧对羰基产生了较强的共轭屏蔽作用。

(2)  $\alpha$ -位的取代, 特别是可产生共轭效应的取代基会导致明显的屏蔽作用, 烷氧基取代物(如  $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ )的<sup>17</sup>O-NMR 共振吸收峰在  $\delta$  240 附近, 这相当于单键氧的共振区。

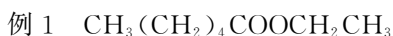
(3) 将羧酸甲酯(ME)和乙基酯(EE)中对应化合物的<sup>17</sup>O-NMR 化学位移比较, 可以发现如下规律:

$$\delta_{\text{EE}}(^{17}\text{O}) = 0.9646 \delta_{\text{ME}}(^{17}\text{O}) + 10.85, r = 0.9993, 7 \text{ 个数据点}$$

良好的相关性说明, 影响甲基酯和乙基酯中羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的因素是相同的。同时, 对比甲基酯和乙基酯中对应化合物的<sup>17</sup>O-NMR 化学位移发现, 它们之间的差别很小,  $\delta$  值差别约 0~3。所以, 在实验误差允许的范围内, 可以认为  $\beta$ -甲基取代( $\beta$ -表示与酯中单键氧的  $\alpha$ -饱和和碳原子相连的取代位)对甲基酯中羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的影响可以忽略。

初步对比研究表明, 正丙酯、异丙酯和叔丁酯羰基氧化学位移的相关性明显低于乙基酯与甲基酯的相关性。

## 2 应用举例



$$\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 360.0 + \Delta\alpha(\text{可用甲基参数代替}) + \Delta\beta(\text{可用甲基参数代替}) + \Delta\gamma(\text{可用甲基参数代替}) = 360.0 - 2.1 - 4.2 + 1.8 = 355.5(\text{文献值 } 355.0)$$



$$\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 360.0 + \Delta\alpha(\text{可用甲基参数代替}) + \Delta\beta(\text{可用甲基参数代替}) + 2 \times \Delta\gamma(\text{甲氧基}) = 360.0 - 2.1 - 4.2 + 2 \times 2.6 = 358.9(\text{文献值 } 359.1)$$





### 附录 羧酸甲酯羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移

#### Appendix <sup>17</sup>O-NMR chemical shifts of Carbonyl Groups in in Carboxylic Methyl and Ethyl Esters

No	Compounds	$\delta_{\text{exp}}^{(1)}$	Ref	$\delta_{\text{cal}}^{(2)}$	$\Delta\delta^{(3)}$
1	$\text{HCOOCH}_3$	361.0 <sup>a</sup> , 359.0 <sup>c</sup> , 364.0 <sup>c</sup>	[1-5]	360.0	1.0
2	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	359.0 <sup>a</sup> , 360.5 <sup>c</sup> , 364.0 <sup>c</sup>	[1, 2, 4, 5]	360.0	-1.0
3	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	361.0 <sup>b</sup> , 357.0 <sup>c</sup> , 355.0 <sup>a</sup>	[2-7]	357.9	3.1
4	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	359.5 <sup>c</sup> , 363.0 <sup>d</sup>	[4, 5]	357.9	1.6
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	353.5 <sup>b</sup> , 350.0 <sup>c</sup>	[2-5, 7]	353.7	-0.2
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	350.5 <sup>a</sup> , 351.5 <sup>c</sup>	[2, 4, 5]	353.7	-3.2
7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	355.5 <sup>b</sup> , 353.0 <sup>c</sup>	[4, 5, 7]	355.5	0.0
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	355.0 <sup>a</sup>	[2]	355.5	-0.5
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$	348.3 <sup>b</sup> , 347.0 <sup>c</sup> , 346.5 <sup>c</sup>	[3-5, 7]	349.5	-1.2
10	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$	346.0 <sup>c</sup>	[4, 5]	349.5	-3.5

## 续附录

## Continuation of the Appendix

No	Compounds	$\delta_{\text{exp}}^{(1)}$	Ref	$\delta_{\text{cal}}^{(2)}$	$\Delta\delta^{(3)}$
11	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_3$	347.6 <sup>b</sup> , 347.0 <sup>c</sup> , 347.5 <sup>c</sup>	[3—5, 7]	345.3	2.3
12	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$	348.0 <sup>c</sup>	[5]	345.3	2.7
13	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_3$	355.0 <sup>c</sup>	[4, 5]	357.3	-2.3
14	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOCH}_3$	361.0 <sup>c</sup>	[4, 5]	359.1	1.9
15	$\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_3$	346.0 <sup>a</sup>	[2]	346.0	0.0
16	$\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$	357.1 <sup>b</sup>	[5, 7]	356.4	0.7
17	$\text{Cl}_3\text{CCOOCH}_3$	345.5 <sup>b</sup>	[5, 7]	345.5	0.0
18	$\text{F}_3\text{CCOOCH}_3$	352.8 <sup>b</sup>	[5, 7]	352.8	0.0
19	$\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$	361.0 <sup>b</sup>	[5, 7]	360.9	0.1
20	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$	352.5 <sup>b</sup>	[5, 7]	352.4	0.0
21	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_3$	359.1 <sup>b</sup>	[5, 7]	358.9	0.2
22	$\text{NCCH}_2\text{COOCH}_3$	362.0 <sup>b</sup>	[5, 7]	361.9	0.1
23	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	356.3 <sup>b</sup>	[5, 7]	356.3	0.0
24	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{COOCH}_3$	363.1 <sup>b</sup> , 363.0 <sup>a</sup>	[2, 5, 7]	363.1	0.0
25	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	368.0 <sup>b</sup>	[2]	368.0	0.0
26	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	356.0 <sup>a</sup>	[2]	356.0	0.0
27	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	363.0 <sup>a</sup>	[2]	363.0	0.0
28	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	348.0 <sup>b</sup>	[2]	348.0	0.0
29	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	353.0 <sup>a</sup>	[2]	353.0	0.0
30	$\text{CH}_3\text{COCOOCH}_2\text{CH}_3$	333.0 <sup>a</sup>	[2]	333.0	0.0
31	$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$	238.0 <sup>c</sup>	[3]	238.0	0.0
32	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$	238.0 <sup>c</sup> , 240.0 <sup>a</sup>	[2, 3]	238.0	0.0
33	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCOOCH}_2\text{CH}_3$	355.0 <sup>a</sup>	[2]	355.0	0.0
34	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	338.0 <sup>a</sup>	[2]	338.0	0.0
35	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CHCOOCH}_3$	294.5 <sup>a</sup>	[8]	294.8	-0.3
36	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$	295.2 <sup>a</sup>	[8]	294.8	0.4
37	 -CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	294.0 <sup>a</sup>	[8]	294.0	0.0
38	 -CH=CHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	294.1 <sup>a</sup>	[8]	294.0	0.1
39	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	327.2 <sup>d</sup>	[5]	327.2	0.0
40	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$	341.5 <sup>d</sup>	[5]	341.5	0.0
41	 -CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	339.9 <sup>c</sup>	[5]	341.5	-1.6
42	$\text{CH}_3\text{O}-$  -CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	336.6 <sup>c</sup>	[5]	341.5	-4.9

## 续附录

## Continuation of the Appendix

No	Compounds	$\delta_{\text{exp}}^{(1)}$	Ref	$\delta_{\text{cal}}^{(2)}$	$\Delta\delta^{(3)}$
43		339.0 <sup>e</sup>	[5]	341.5	2.5
44		341.1 <sup>e</sup>	[5]	341.5	-0.4
45		341.3 <sup>e</sup>	[5]	341.5	-0.2
46		343.5 <sup>e</sup>	[5]	341.5	2.0
47		345.3 <sup>e</sup>	[5]	341.5	3.8
48		345.6 <sup>e</sup>	[5]	341.5	4.1
49		340.0 <sup>b</sup> , 337.3 <sup>a</sup> , 356.0 <sup>f</sup> , 341.3 <sup>e</sup>	[5, 11]	340.0	0.0
50		361.0 <sup>b</sup>	[5, 11]	361.0	0.0
51		341.0 <sup>b</sup>	[5, 11]	341.0	0.0
52		385.0 <sup>b</sup>	[5, 11]	385.0	0.0

(1)  $\delta_{\text{exp}}$  表示待计算羧酸甲乙酯中羰基<sup>17</sup>O 化学位移的测量值; (2)  $\delta_{\text{cal}}$  表示待计算羧酸甲乙酯中羰基<sup>17</sup>O 化学位移的计算值; (3)  $\Delta\delta$  表示待计算羧酸甲乙酯中羰基<sup>17</sup>O 化学位移的测量值与计算值的差值.

a. 乙腈溶液, 常温; b. 乙腈溶液, 75 °C; c. 纯液体, 常温; d. 氯仿溶液, 常温; e. 丙酮溶液, 常温; f. DMSO 溶液, 常温.

## 参考文献:

- [1] Dahn H, Pechy P. NMR of Oxygen. Part 7. <sup>17</sup>O NMR Spectra of Benzoyl Derivatives of Ge, Se, Te and I:  $\pi$ -Bond Order and Excitation Energy in Benzoyl Compounds [J]. J Chem Soc Perk T 2, 1991, 50(11): 1 721-1 723.
- [2] Christ H A, Diehl P, Schneider H R, *et al.* Chemische Verschiebungen in der kernmagnetischen Resonanz von <sup>17</sup>O in organischen Verbindungen [J]. Helv Chim Acta, 1961, 44(3): 865-880.
- [3] Kintzinger J P. Oxygen NMR Characteristic Parameter and Applications [A]. See Diehl P. NMR Basic Principles and Progress[C]. New York: Springer-Verlag, 1981, 17(1): 1-64.

- [4] Delseth C, Nguyen T T T, Kintzinger J P. Oxygen-17 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. Chemical Shifts of Unsaturated Carbonyl Compounds and Acyl Derivatives [J]. *Helv Chim Acta*, 1980, 63(2): 498—503.
- [5] Boykin D W.  $^{17}\text{O}$ -NMR Spectroscopy in Organic Chemistry[M]. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [6] Dahn H, Carrupt P A. The Origin of the Difference Between the  $^{13}\text{C}$  and  $^{17}\text{O}$  Shift Behaviour of Carbonyl Compounds RCOX: *Ab Initio* Calculation of the Shielding Tensors [J]. *Magn Reson Chem*, 1997, 35(9): 577—588.
- [7] Boykin D W, Subramanian T S, Baumstark A L. Natural Abundance  $^{17}\text{O}$  NMR Study of  $\alpha$ -Substituted Methyl Acetates [J]. *Spectrochim Acta*, 1989, 45A(3): 335—338.
- [8] Zhou Jin-cong.  $^{17}\text{O}$  NMR Spectroscopic Study of Tertiary Enaminones [J]. *Magn Reson Chem*, 1996, 34(8): 595—602.
- [9] Li Li-dong(李利东), Li Lin-sheng(李临生). Study of  $^{17}\text{O}$ -NMR Chemical Shifts of Hydroxy contained Compounds(含羟基化合物的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移研究) [J]. *Chinese J Magn Reson(波谱学杂志)*, 2002, 19(2): 115—123.
- [10] Li Li-dong(李利东), Li Lin-sheng(李临生). Study of  $^{17}\text{O}$ -NMR Chemical Shifts of Substituted Methylphenylether(取代苯甲醚的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移研究) [J]. *Chinese J Magn Reson(波谱学杂志)*, 2002, 19(3): 289—292.
- [11] Baumstark A L, Boykin D W.  $^{17}\text{O}$  NMR Spectroscopy: Applications to Structure Problems in Organic Chemistry[A]. See Baumstark A L. *Advances in Oxygenated Processes*[C]. Greenwich, Conn: JAI Press, 1991, 3(2): 141—176.

## Calculation of $^{17}\text{O}$ -NMR Chemical Shifts of Carbonyl Groups in Carboxylic Methyl and Ethyl Esters

LI Lin-sheng<sup>1,2\*</sup>, LI Li-dong<sup>2</sup>, LAN Yun-jun<sup>1</sup>, XIONG Jing<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** An equation;  $\delta_{\text{cal}} = 360.0 + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma$  for calculating  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shifts of carbonyls in carboxylic methyl and ethyl esters was provided. Twenty two substituent parameters for the equation were obtained with least-square linear regression. Experimentally measured  $^{17}\text{O}$  chemical shifts from 52 carboxylic esters were used as the test set to examine the accuracy of the calculated results. The confidence limit was found to be 99.5 % and the calculating errors for almost all the compounds were less than 5.0 (relative errors  $\leq 0.5\%$ ).

**Key words:**  $^{17}\text{O}$ -NMR, chemical shift, substituent effect, ester, carbonyl

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