

对氨基偶氮苯—顺、反式光异构反应的 DNMR 研究

詹克明 袁建明 蒋晓马

(中国科学院上海原子核研究所, 上海)

摘要 本文籍助于 ^1H NMR 波谱解析技术, 确认了在对氨基偶氮苯分子里氨基苯环上四个氢原子构成一个典型的 $\text{AA}'\text{XX}'$ 四旋系统。而且光异构反应以后生成的产物仍构成一个新的 $[\text{AA}'\text{XX}']^*$ 四旋系统。根据 ^1H NMR 谱图中反应物 $[\text{AA}'\text{XX}']$ 系统和产物 $[\text{AA}'\text{XX}']^*$ 系统积分高度比测定了不同照射时间的产物与反应物比值, 从而了解整个异构反应的动力学过程。以及用动态核磁共振(DNMR)研究了对氨基偶氮苯在 $2537 \times 10^{-10}\text{m}$ 紫外光照射下的顺、反式异构反应。从 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱线可以了解到光异构反应对分子中每一个基团乃至每一个原子化学位移的影响。

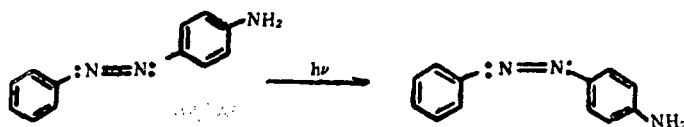
关键词 DNMR, 光异构化, 对氨基偶氮苯

核磁共振对分子异构现象十分敏感。在 DNMR 谱图上, 转变过程中的两种异构体谱线分立得十分清晰, 利用积分曲线可以准确地得出它们之间的含量比。这是某些其它手段(如紫外光谱)所难以奏效的。因此用动态核磁共振(DNMR)研究有机分子光异构反应有其独特的优点^[1]。

但由于一些化合物的质子 NMR 谱比较复杂, 用 DNMR 方法研究这些化合物的异构反应必须籍助于波谱解析方法。偶氮化合物有顺、反式两种异构体。John Olmsted III^[2], H. Langbein^[3] 等人曾系统地研究了一系列用于光化学储能的偶氮化合物。王艳乔等人^[4]的试验证明了对氨基偶氮苯通常以反式结构存在, 在紫外线照射受激后向顺式结构转化。

本文籍助于质子核磁共振波谱解析研究了反式-对氨基偶氮苯在 $2537 \times 10^{-10}\text{m}$ 紫外灯照射下向顺式异构的动力学过程。

反式-对氨基偶氮苯在紫外光照射下发生光异构反应, 成为顺式-对氨基偶氮苯。



顺式产物在常温和可见光条件下保持稳定状态。

对氨基偶氮苯的 ^1H -NMR 谱很复杂(见图 3 未反应时谱图), 但从谱图解上可以证明反式-对氨基偶氮苯分子中氨基苯环上四个氢构成一个 $\text{AA}'\text{XX}'$ 四旋系统^[5]。典型的 $\text{AA}'\text{XX}'$ 系统中 A 与 X 各由 6 根谱线组成, 而且两组谱线外形完全对称(见图 1)。它有四个偶合常数: $J_{\text{AA}'}$ 、 $J_{\text{XX}'}$ 、 J_{AX} 和 $J_{\text{AX}'}$ 。每组谱线最高两个峰 L 与 L' 之间的距离 Q_1 , K 与 M(或 K' 与 M') 之间裂距 Q_1 , 它们与偶合常数有如下关系:

$$Q_1 = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'} \quad Q_1 = J_{\text{AA}'} + J_{\text{XX}'}$$

反式-对氨基偶氮苯经 $2537 \times 10^{-10}\text{m}$ 紫外灯照射后异构成顺式化合物。从图 2 中可以看到顺

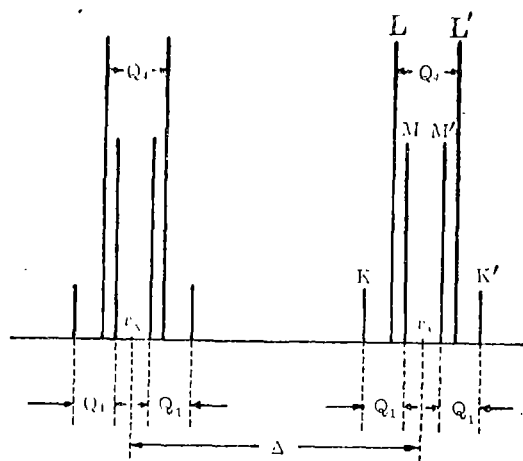
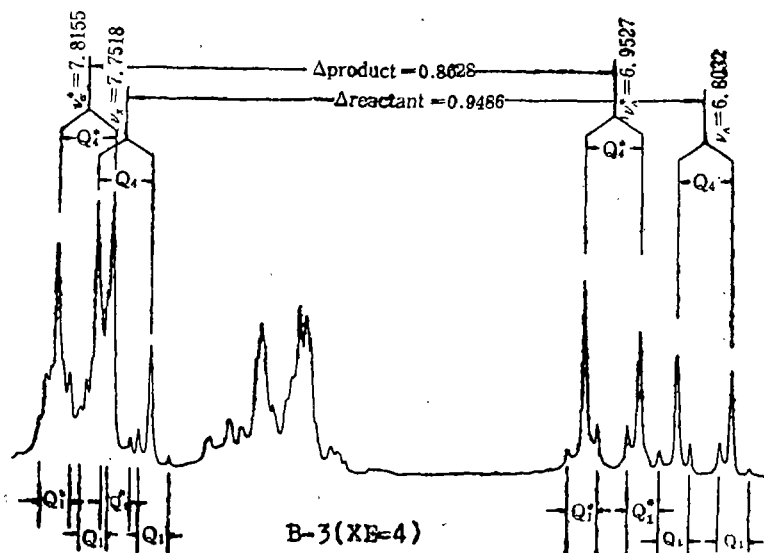


Fig 1. The schematic AA'XX'-type spectrum

Fig 2. The analyses of the ^1H NMR spectrum of irradiated p-aminoazobenzene

$$Q_1 = 0.0490; Q_1^* = 0.0490; Q_4 = 0.0907; Q_4^* = 0.0907;$$

式与反式化合物A组谱线的积分高度得到产物与反应物含量的相对比值。此点正是用动态核磁共振这一光异构反应的实验依据。

光照实验与 ^1H NMR 测量

光照反应在石英反应器中进行。2537 $\times 10^{-10}\text{m}$ 紫外灯(复旦大学研制)距反应器上液面 25 mm。

对氨基偶氮苯(化学纯,上海试剂总厂第三分厂出品)约 50 mg 溶解于 0.5 ml 氘化丙酮- d_6 (核磁试剂)中。

采用间歇照射方式,每隔 6 min 取样测量一次。为了保持整个实验过程中反应器中样品厚度不变,样品经 NMR 测量后仍返回到反应器中。条件实验业已证明样品离开照射条件时保持状态

式-对氨基偶氮苯与反式不同但仍构成一个新的 $[\text{AA}'\text{XX}']^*$ 系统。顺式 A、X 原子的化学位移 ν_A^* 、 ν_X^* 均比反式 ν_A 、 ν_X 为大,谱图向左移动。实验测得 A、X 化学位移, A 与 X 化学位移差 Δ 以及裂距 Q_1 、 Q_4 数据如下:(单位 ppm)

反式反应物:

$$\nu_A = 6.803 \quad \nu_X = 7.752$$

$$\Delta = \nu_X - \nu_A = 0.949$$

$$Q_1 = 0.0907, \quad Q_4 = 0.0490$$

顺式产物:

$$\nu_A^* = 6.953, \quad \nu_X^* = 7.816$$

$$\Delta^* = \nu_X^* - \nu_A^* = 0.863$$

$$Q_1^* = 0.0907, \quad Q_4^* = 0.0490$$

由图 2 可见:顺式与反式虽然化学位移、A 与 X 化学位移差均不相同,但 $[\text{AA}'\text{XX}']_{\text{反式}}$ 与 $[\text{AA}'\text{XX}']_{\text{顺式}}^*$ 系统的 4 个 Q_1 裂距和 2 个 Q_4 裂距却完全相等。由此可以推知顺式与反式的 4 个偶合常数也完全相等。

顺式与反式-对氨基偶氮苯 ^1H -NMR 谱都具有 AA'XX' 四旋系统谱线特征,因此 A 与 X 两组谱线是完全对称的。从全谱上看, X 组谱线混杂在对氨基偶氮苯其它氢原子的谱线当中,但凭借着上面的谱析知识,我们仍然可以通过测量顺

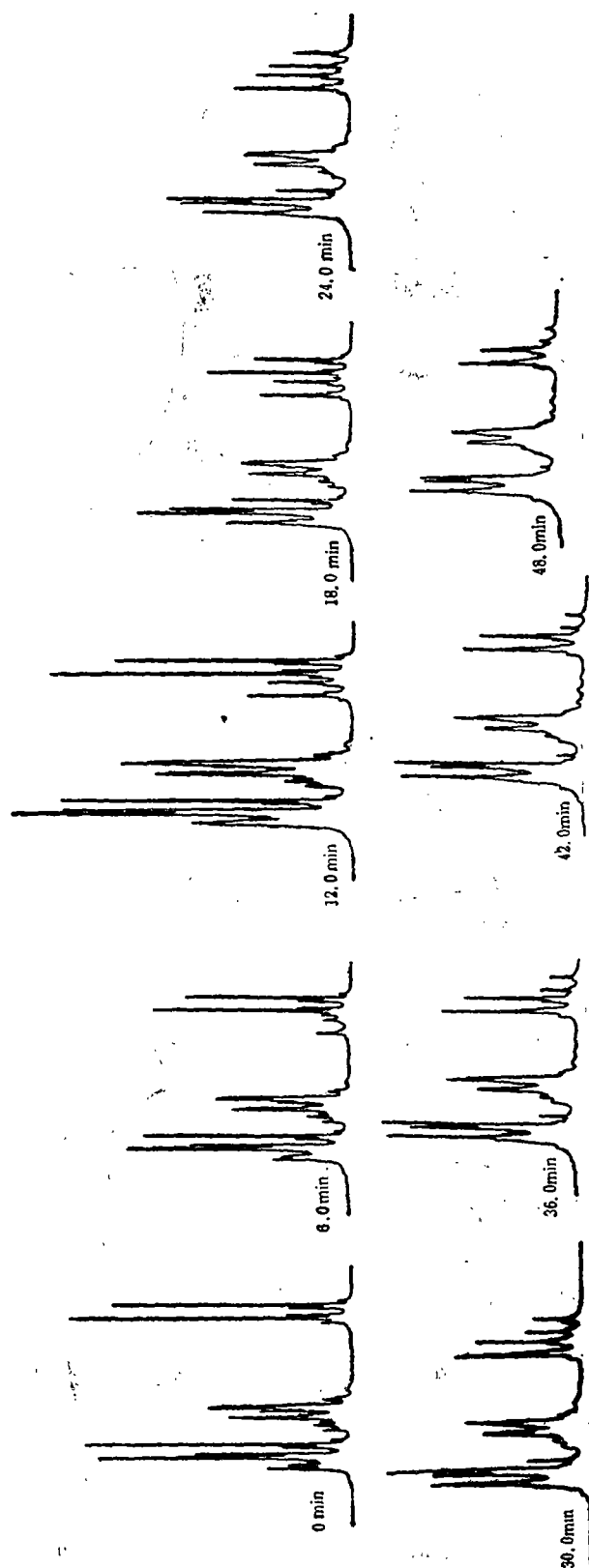


Fig 3. The ^1H NMR spectra of p-aminoazobenzene at the different irradiation time

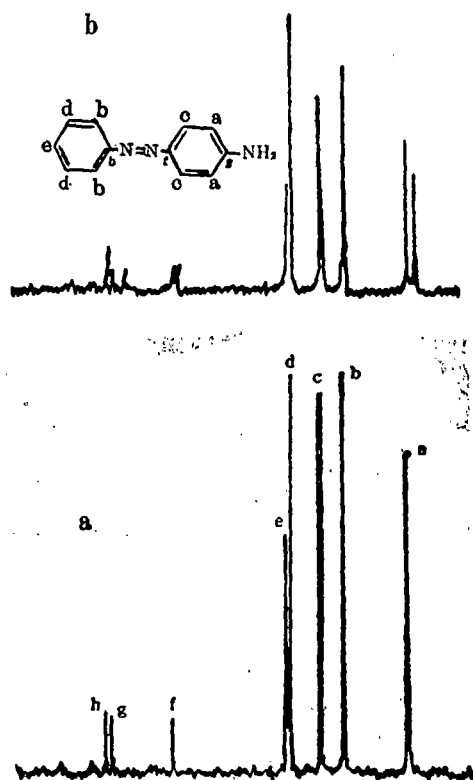


Fig 5. The ^{13}C NMR spectra of p-aminoazobenzene
a. Before the reaction, b. after the reaction

恒定。

反应温度为室温($25 \pm 1^\circ\text{C}$)， $2537 \times 10^{-10}\text{m}$ 紫外灯基本上不发热。

^1H NMR 测量采用本所 FX-100 核磁共振谱仪。使用 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 双探头， $\phi 5\text{ mm}$ 测量管。 ^1H 共振频率 99.6 MHz ， 90° 脉宽 $33\text{ }\mu\text{s}$ ，谱宽 1000 Hz 。 ^{13}C NMR 测量与 ^1H NMR 测量使用同一探头，同一 $\phi 5\text{ mm}$ 测量管。 ^{13}C 共振频率 25.1 MHz ， 90° 脉冲 $20\text{ }\mu\text{s}$ ，谱宽 5000 Hz 。

反应开始后按不同照射时间取样做 ^1H NMR 测量(图 3)，并对顺式产物和反应物 A 组谱线做积分测量。计算不同照射时间的 $[\text{反式}]/([\text{反式}]+[\text{顺式}])$ 比值，并进一步取对数 $\ln\{[\text{反式}]/([\text{反式}]+[\text{顺式}])\}$ ，然后对时间 t 作图(图 4)。

Tab 1. The radiation time and ratio of $[\text{trans-}]/([\text{trans-}]+[\text{Cis-}])$

Irradiated time(min)	0.0	6.0	12.0	18.0	24.0	30.0	36.0	42.0	48.0
$[\text{trans-}]/([\text{trans-}]+[\text{Cis-}])$	1.000	0.855	0.714	0.556	0.420	0.298	0.226	0.167	0.123
$\ln\{[\text{trans-}]/([\text{trans-}]+[\text{Cis-}])\}$	0.000	-0.157	-0.337	-0.587	-0.868	-1.211	-1.487	-1.790	-2.096

结 论

(1) 籍助于波谱解析方法，对一些谱图较为复杂的分子异构反应也可以用动态核磁共振

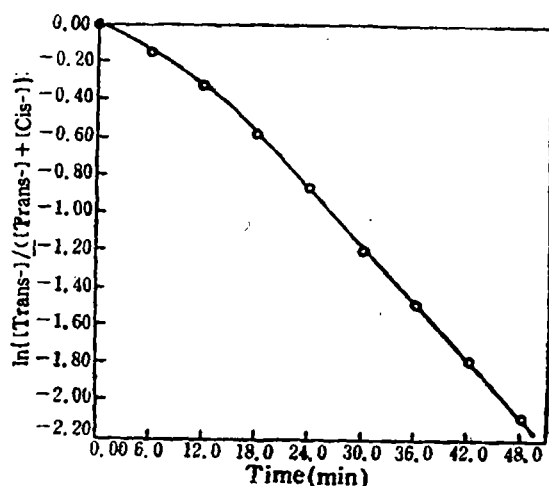


Fig 4. $\ln\{[\text{trans-}]/([\text{trans-}]+[\text{Cis-}])\}$ values of NMR 和 ^1H NMR 谱图中还可以观察到顺、反式异构对分子中每个碳、氢原子或基团的影响

程度。一般说来，某一核周围电子云所构成的化学环境变化越多，这个核的化学位移变化越大。从碳谱及氢谱上都可以看到，异构反应对分子影响最大的部位出现在靠近 $-\text{NH}_2$ 基团的碳、氢原子上。 ^{13}C NMR 谱图表明紧靠近 $-\text{NH}_2$ 基团的碳原子 a 和碳原子 g 化学位移变化最大(分别为 -1.2 ppm 和 -1.7 ppm)，其次是碳原子 f ($+0.4\text{ ppm}$)。而 h、b、c、d、e 位碳原子未见明显变化。

参 考 文 献

- [1] 詹克明、袁建明、蒋晓马, 核技术, 6, 345(1989).
- [2] J. Olmsted, III, *Solar Energy*, 30(3), 271(1983).
- [3] H. Langbein, *J. Photochem.*, 20, 163 (1982).
- [4] 王艳乔等, 感光科学与光化学, 2, 23(1986).
- [5] Pa'l Sohar, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, CRC Press, 1, 129(1983).

(稿件收到日期: 1988 年 10 月 2 日)

THE DNMR RESEARCH ON THE CIS-, TRANS-PHOTOISOMERIZATION REACTION OF P-AMINOAZOBENZENE

Zhan Keming, Yuan Jianming, and Jiang Xiaoma

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT The storage of the solar energy by the isomerization of molecular is a new developing direction. The dynamic NMR (DNMR) is a effective means to study the reaction of isomerization. With the help of the interprization of ^1H NMR spectra, it can be recognized that in a p-aminoazobenzene molecular the four hydrogen atoms of the benzene with a amino constitute a typical AA'XX' spin system, which has four coupling constants. And the product of the photo-isomerization reaction exhibits another (AA'XX')* spin system.

According to the integral ratio of the (AA'XX')* system to the (AA'XX') system, we measured the ratio of the the product to the reactant under the different UV irradiation time at $2537 \times 10^{-10}\text{m}$ and knew the whole dynamic course.

From ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra, the influence of photo-isomerization reaction on the chemical shifts of every group or atom of the molecular can be understood.

KEY WORDS DNMR, Photoisomerization, p-aminoazobenzene