苯丙烯酸衍生物的热力学特性研究

黄为钧 陈素明 谈 夫

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

杨祯祥

(中国药科大学药物化学研究室)

关键词: 苯丙烯酸衍生物, 差示扫描量热法, 阿魏酸, 熔化焓

激光染料分子——香豆素系列化合物^[1-3], 8-羟甲基香豆素衍生物^[4,5]的相变温度和相变焓分别与其母体 7-位、6-位取代基团特性有着相互依赖关系。

本文采用 DSC 法研究了 2、3 和 4-甲氧基苯丙烯酸及 4-羟基-3-甲氧基苯丙烯酸(它们分别简称为 I、II、III 和 IV) 在升温过程中的相变热力学特性, 并对它们的结构与其热力学参数之间的关系进行了简要地分析。苯丙烯酸 I、II、III 和 IV 的结构如下:

1 实验部分

1.1 试样来源

合成得到的试样, 经鉴定其结构与分子式相符, 并经元素分析测定, 测定值与理论值相一致, 表明试样具有较高纯度。

1.2 实验方法

Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热计, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 通高纯氮气, 流量 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 用纯度为 99.999% 的铜、锡和铅进行温度和热量标定。

JEOL.FX-100NMR 型核磁共振谱仪。

Heracus C.H.N-Rapid 分析仪和北京分析仪器厂 ST-02 元素分析仪。

北京第三光学仪器厂 X4 型显微熔点测定仪。

2 结果与讨论

2.1 化合物的元素分析

1992-06-08 收到初稿, 1992-10-07 收到修改稿, 联系人: 黄为钧。

四种化合物经元素分析, 每个化合物均测定二次, 测定值与理论值 (括弧中数据) 相符. 各化合物元素的质量分数分别为

- I - C: 68.24%、67.94(67.41)%; H: 5.76%、5.65(5.66)%; O: 26.97%、27.29(26.94)%.
- II - C: 67.93%、67.81(67.41)%; H: 5.79%、5.67(5.66)%; O: 26.92%、27.54(26.94)%.
- III - C: 67.07%、66.76(67.41)%; H: 5.37%、5.57(5.66)%; O: 26.60%、26.88(26.94)%.
- IV - C: 62.78%、62.49(61.58)%; H: 5.33%、5.34(5.19)%; O: 32.86%、33.34(32.96)%.

图 1 苯丙烯酸衍生物的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves for cinnamic acid derivatives

2.2 化合物 I ~ IV 的 DSC 曲线

如图 1 所示, 其中 I、II 和 IV 呈现吸热相变单峰, 直接由晶态转变成液态; 而化合物 III 在由晶态转变成液态过程中尚存在一中间态. 属向列型液晶物质, 173.4 °C 和 188.9 °C 分别为其熔点和清亮点 [6]. 用显微熔点仪观察化合物 III, 升温至 170 °C 试样由白色结晶变成色彩物质, 185 °C 变成无色圆形液珠, 这与上述 DSC 结果是一致的.

表 1 苯丙烯酸衍生物的热力学数据
Table 1 Thermodynamic data of cinnamic acid derivatives

Compds.	T_m/K					$\Delta H_m/kJ \cdot mol^{-1}$				ΔS_m $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	N1	N2	N3	N	L	N1	N2	N3	N	
I	458.8	458.8	458.7	458.7	456 459	32.39	32.74	32.50	32.54	0.07
II	390.6	390.5	390.5	390.5	389 392	22.66	22.58	22.49	22.58	0.06
(C-N)	446.2	446.7	446.4	446.4	446.5	24.64	24.63	24.98	24.75	0.06
III										
(N-L)*	461.9	461.4	462.4	461.9	463	2.45	2.51	2.51	2.49	0.01
IV	435.5	434.3	436.2	435.3	441 444	18.14	17.83	17.71	17.89	0.04

T_m : Temperatures of melting N1, N2, N3: Experimental values

ΔH_m : Enthalpies of melting or phase transition N: Average values

ΔS_m : Entropies of melting or phase transition L: Values of literature [6]

* T_m : Clearing points

从表 1 可见, 化合物 I、II 和 III 的熔点 (T_m) 或熔化焓 (ΔH_m) 的顺序是: $T_m^I > T_m^{III} > T_m^{II}$ 或 $\Delta H_m^I > \Delta H_m^{III} > \Delta H_m^{II}$. 由表 1 还可见, 化合物 IV 的熔点高于化合物 II, 而熔化焓却低于化合物 II.

假定各化合物由晶体熔化成液体时是处于平衡状态, 就可按照热力学公式 $\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m$ 分别计算出 I、II、III 与 IV 化合物 ΔS_m 值 (列于表 1 内), 式中 ΔG_m 为自由焓变化值 (在平衡时为零), ΔH_m 为熔化焓, T_m 为熔点, ΔS_m 为熔化熵. 由表 1 可见, 化合物 I、II 与 III 的熵值关系为 $\Delta S_m^I \geq \Delta S_m^{III} = \Delta S_m^{II}$ 以及化合物 II 与 IV 的熵值关系为 $\Delta S_m^{II} \geq \Delta S_m^{IV}$.

2.3 2、3、4 位三种异构体的 $^1\text{H-NMR}$ 结果与其熔点或熔化焓的关系

将化合物 I、II 和 III 分别溶解于氘丙酮中, 以 TMS 为溶剂, 测得的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 其 β - 氢的化学位移值, 随着甲氧基在苯环上的取代位置不同而变化, 即, 2 位、4 位和 3 位的化学位移值 (δ) 分别为 8.00、7.83、和 7.65ppm. 该三种异构体的 δ 值大小顺序是 $\delta^2 > \delta^4 > \delta^3$. 这些化合物 δ 值的变化规律与其熔点或熔化焓的变化趋向完全相对应.

参 考 文 献

- 1 张兴康、黄为钧、谈 夫等. 科学通报, 1989 (7):557
- 2 黄为钧、张兴康、马纫兰等. 化学通报, 1989 (11):38
- 3 张兴康、黄为钧、谈 夫等. 物理化学学报, 1991, 7(1):106
- 4 黄为钧、周砚珠、谈 夫等. 化学物理学报, 1990, 4(6):443
- 5 黄为钧、周砚珠、谈 夫等. 化学物理学报, 1992, 5(3):178
- 6 Aldrich Chemical Company, Inc. Catalog Handbook of Fine Chemicals, 1990-1991, p.730:12, 870-8; p. 834: M1, 340-8; M1,360-2; M1, 380-7

Study on Thermodynamic Characteristics of Cinnamic Acid Derivatives

Huang Weijun Chen Suming Tan Fu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Yang Zhenxiang

(Division of Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University)

Abstract The phase transitions of 2-methoxycinnamic acid, 3-methoxycinnamic acid, 4-methoxycinnamic acid and 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid were studied by DSC. The thermodynamic parameters of phase transitions for these compounds are reported in this paper. In addition, the $^1\text{H-NMR}$ spectra of compounds 2-methoxycinnamic acid, 3-methoxycinnamic acid and 4-methoxycinnamic acid have been measured, and the change of β -H chemical shifts is consistent with that of DSC data for these compounds.

Keywords: Cinnamic acid derivative, DSC(Differential Scanning Calorimetry), Ferulic acid, Enthalpy of fusion