

## 苏丹 I—锂配合物的 $^{15}\text{N}$ 核磁共振研究

王绮文\* 陈朝环 赵恩谊 陈耀焕 盛怀禹

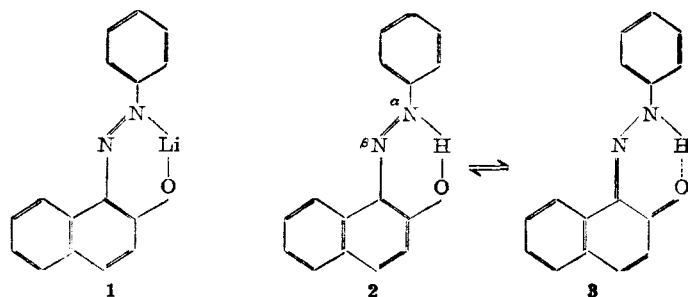
(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

由于锂离子的惰性气体电子结构特征, 因而迄今有关锂配合物的研究报道甚少. 若干含氮配位体的锂配合物红外光谱<sup>[1]</sup>和激光拉曼光谱研究<sup>[2]</sup>都未能找到指定  $\text{N—Li}$  配位键的特征吸收频率, 无法从光谱上获得锂配合物结构的直接证明. 我们在锂的萃取分离研究中曾发现1-苯基偶氮-2-萘酚(简称苏丹 I)可作为锂的有效螯合剂, 能与多种中性配位体协同形成可萃配合物<sup>[3]</sup>. 这类苏丹 I—锂配合物的光谱研究中, 我们利用  $^6\text{Li}$  和  $^7\text{Li}$  的同位素效应, 在远红外区可看到配合物中  $\text{O—Li}$  键的特征吸收, 但对  $\text{N—Li}$  是否配位成键, 形成如 **1** 所示的螯合结构在实验上同样未能找到确切证据<sup>[4]</sup>. 为此我们试图通过  $^{15}\text{N}$ —苏丹 I 及其锂配合物的  $^{15}\text{N}$  NMR 研究, 以证实此类配合物中螯合内锂键结构的存在.

已知氮上的孤对电子对  $^{15}\text{N}$  NMR 的化学位移产生很强的顺磁屏蔽. 当氮被质子化或与金属离子配位后, 削弱了孤对电子的顺磁屏蔽效应, 则导致  $^{15}\text{N}$  的共振移向高场. 例如反式偶氮苯在质子化后, 化学位移往高场移 150 ppm<sup>[5]</sup>.

Roberts 等曾将这一规律推广到  $\text{Pt}$  与  $\text{N}$  的配合成键. 他们发现 5'-胞嘧啶核苷酸与“顺铂”(抗癌药物)配合后, 3-N 的化学位移向高场移 75.8 ppm, 而 1-N 仅变化 0.1 ppm, 说明  $\text{Pt}$  与 3-N 配合成键<sup>[6]</sup>. 我们认为此规律同样可能应用于研究锂和氮的配位.

苏丹 I 在溶液中是以偶氮式 **2** 和醌腈式 **3** 的互变异构形式存在, 在极性溶剂中以醌腈式为主<sup>[7]</sup>. 因此苏丹 I 在溶液中测得的化学位移和偶合常数是两种异构体的权重结果. 我们按文献[8, 9]合成了  $\alpha\text{--}^{15}\text{N}$ —苏丹 I, 并测得  $\alpha\text{--}^{15}\text{N}$  的化学位移为  $-126.85\text{ ppm}$ . 从苏丹 I 与其它金属离子如铜离子等配合<sup>[10]</sup>一般呈偶氮式结构, 因而推测锂配合物亦应呈 **1** 的结构<sup>[3]</sup>, 为此有必要求得偶氮式苏丹 I 的  $\alpha\text{--N}$  的化学位移. Bekarek 等<sup>[11]</sup>曾测得苏丹 I 的  $^{14}\text{N}$  谱, 从表观偶合常数求得异构体的比例为: 当醌腈式含量为 79% 时,  $\alpha\text{--}^{14}\text{N}$  的化学位移为  $-115 \pm 15\text{ ppm}$ ; 当醌腈式含量为 38% 时,  $\alpha\text{--}^{14}\text{N}$  的化学位移为  $100 \pm 15\text{ ppm}$  (折算到以  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  为外标, 低场为正). 我们从这些数据算得醌腈式  $\alpha\text{--}^{14}\text{N}$  的化学位移为  $-180 \pm 15\text{ ppm}$ , 偶氮式的  $\alpha\text{--}^{14}\text{N}$  为  $130 \pm 15\text{ ppm}$ . 由于化学位移不随同位素改变, 可以将  $^{14}\text{N}$  与  $^{15}\text{N}$  的化学位移进行比较<sup>[12]</sup>. 我们由  $^{15}\text{N}$ —苏丹 I 的萃锂有机相用分步添加石油醚的方法分离得结晶  $^{15}\text{N}$ —苏丹 I—锂配合物, 并测得它的  $\alpha\text{--}^{15}\text{N}$  化学位移为  $8.78\text{ ppm}$ , 即配合物比纯苏丹 I 的偶氮式  $\alpha\text{--}^{15}\text{N}$  化学位移向高场位移 121 ppm. 结果有力表明苏丹 I—锂配合物中,  $\alpha\text{--N}$  与  $\text{Li}$  配合成键, 形成 **1** 所示的螯合结构. 此外, 比较 **2** 和 **1**, 两者差别在于  $\text{Li}$  代替  $\text{H}$ , 已知 **2** 具有很强螯合内氢键结构<sup>[13]</sup>, 当 **2** 中  $\text{H}$  被  $\text{Li}$  置换形成 **1** 后, 导致 **1** 的  $\alpha\text{--}^{15}\text{N}$  化学位移移向高场至  $8.78\text{ ppm}$ , 表明  $\text{N}$  上孤对电子对锂配合形成内锂键要比配合于氢形成内氢键更强些, 这就说明苏丹 I 是  $\text{Li}^+$  离子有效的螯合剂, 也是苏丹 I 具有优异的萃锂选择性<sup>[3]</sup>原因所在.



有关  $^{15}\text{N}$  标记苏丹 I 同位素异构体和其它  $^{15}\text{N}$ -邻羟基偶氮整合剂合成, 以及它们对锂配合物的  $^{15}\text{N}$  NMR 我们正在作深入研究。

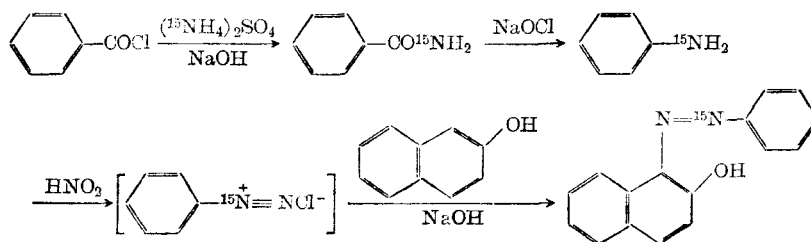
## 实 验

**试剂** 合成所用的  $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  系从上海化工研究院购得,  $^{15}\text{N}$  丰度为 95.17 原子%。其它合成用试剂和溶剂均经纯化处理。

**测量方法**  $^{15}\text{N}$  丰度<sup>[14]</sup>:  $^{15}\text{N}$  标记物经 Dumas 法燃烧分解转化为氮气后, 由 CH-4 型同位素质谱计测定。  $^{15}\text{N}$  NMR 用 Varian-200 型仪测定, 20.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$  作溶剂 (处理过),  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  为外标, 温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

### $\alpha$ - $^{15}\text{N}$ -苏丹 I 合成及其锂配合物分离

$\alpha$ - $^{15}\text{N}$ -苏丹 I 的合成按文献[8, 9]方法 合成元素分析结果符合  $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}^{15}\text{NO})$ ;  $^{15}\text{N}$  丰



度测定为 95.00 原子%<sup>[14]</sup>。

**$\alpha$ - $^{15}\text{N}$ -苏丹 I-锂配合物分离**  $\alpha$ - $^{15}\text{N}$ -苏丹 I 和胺协萃剂  $(\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{NCl})$  以摩尔比 2:1 溶于苯中配成有机相, 用  $\sim 3\text{M}$  LiOH 水溶液多次平衡达到饱和萃取, 分离有机相并用滤纸过滤。然后分步添加石油醚到此有机相内, 室温放置, 逐渐析出深红棕色锂配合物结晶。过滤, 结晶用少许苯-石油醚洗涤, 室温真空干燥。m. p.  $146 \sim 147^\circ\text{C}$ 。元素分析符合分子式为  $\text{C}_{57}\text{H}_{76}\text{N}_5\text{O}_2\text{Li}$ 。

## 参 考 文 献

- [1] Kosaka Shobatake; Kazuo Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 4792.
- [2] Amos, D. W.; Russell, N. R., *Spectrochim. Acta.*, **1979**, 35A, 981.
- [3] 严金英, 陈耀焕, 叶伟贞, 冯涵真, 赵恩谊, 孙桂云, 盛怀禹, *有机化学* **1981**, (1), 23.
- [4] 陈耀焕, 严金英, 李永坤, 冯涵真, 姚蓓莉, 盛怀禹, *有机化学*, **1982**, (4), 257.
- [5] Levy, G. C.; Licher, R. L., "<sup>15</sup>N NMR Spectroscopy" John Wiley, New York. **1980**. p. 23.
- [6] Nee, M.; Roberts, J. D., *Biochem.*, **1982**, 21, 4920.
- [7] Berrie, A. H.; Hampson, P.; Longwoch, S. W.; Mathias, A., *J. Chem. Soc.*, (B), **1968**, 1308.
- [8] Lewis, E. S.; Holliday, R. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 426.
- [9] Cadogan, J. I. G.; Murray, D.; Sharp, J. T., *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1975**, 546.
- [10] Price, R., in "The Chemistry of Synthetic Dyes" vol. III. ed. by Venkataraman, K., Academic Press, New York. **1970**, p. 303.
- [11] Bekarek, V.; Rothscheim, K.; Vetesnik, P.; Vecera, M., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3711.
- [12] Becker, E. D.; Bradley, R. B.; Axenrod, T., *J. Magn. Reson*, **1971**, 4, 136.
- [13] 李树森, 冯涵真, 金慕军, 陈耀焕, 盛怀禹, *化学学报*, **1982**, 40, 577.
- [14] 赵恩谊, 陈有洪, **1981** 年全国稳定同位素学术讨论会论文集.

## STUDY ON <sup>15</sup>N NMR OF LITHIUM SUDAN I COMPLEX

WANG QI-WEN\* CHEN CHAO-HUAN ZHAO EN-YI

CHEN YAO-HUAN SHENG HUAI-YU

(Shanghai Institute of Organic Chemistry Academia Sinica, Shanghai)

### ABSTRACT

The <sup>15</sup>N chemical shift have been measured for α-<sup>15</sup>N-labelled phenylazo-2-naphthol and its lithium complex. The change of <sup>15</sup>N chemical shift on coordination of the azo nitrogen to lithium appear to be related to those of protonation of the same nitrogen. The chemical shift of azo form and hydrazone form have been calculated according to the weighted δ<sub>N</sub> and <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> of different fractions. It concluded that there is bond formation between Li and N atoms.