邻位取代苯酚锂络合物的研究 及其红外光谱讨论

潘家来 袁 群 盛怀禹 陈国飞 刘 昶*

(中国科学院上海有机化学研究所)

前文^[1]我们曾简短报道了邻位取代苯酚锂络合物的研究。我们认为这类邻位取代苯酚锂络合物虽属碱金属化合物,但由于锂原子在周期表中所处的位置,具有与氢原子的某种相似性,因此在邻位具有给电子原子的取代基时,可与氧锂基间生成类似内氢键性质的“内锂键”。在这四种邻位取代苯酚锂化合物的红外光谱图中,除了观察到 Li—O 频率外,还可以看到各种取代基的吸收谱峰随着推、拉电子能力的不同而位移。由于这些邻位取代苯酚锂化合物的光谱研究尚不多见,因此我们参考了邻位取代苯酚的红外光谱作比较,并从相应制得的同位素 ^6Li 和 ^7Li 络合物的光谱图上,观察到了锂的同位素效应。我们讨论了这类化合物的成键特性、氧锂键伸展频率 ($\nu_{\text{Li-O}}$)、环伸展频率 ($\nu_{\text{C-C}}$)、面内碳氢弯曲频率 ($\delta_{\text{C-H}}$) 及面外碳氢弯曲频率 ($\gamma_{\text{C-H}}$), 计算了它们的同位素位移和力常数。

实 验 步 骤

1. 锂络合物制备

取 1 克邻位取代苯酚溶于 5 毫升苯中,加入 5 毫升氢氧化锂浓溶液(约 4N),经过剧烈搅拌后,即有大量固体结晶物质析出。将晶体滤出,抽干,再用苯和石油醚洗涤多次或经重结晶,产物干燥得到几乎定量产率的有机锂络合物结晶,产物经熔点、元素分析和红外光谱测定,证明含有一定量的结晶水。

按照上法分别合成了上述取代苯酚的同位素 ^6Li 和 ^7Li 络合物。

2. 红外光谱测定

红外光谱仪为 Perkin-Elmer 580 型红外光谱仪。该红外光谱仪为光栅型,波长范围为 $4000-180\text{ cm}^{-1}$,样品用碘化铯压片。这四种邻位取代苯酚锂的同位素 ^6Li 和 ^7Li 络合物红外光谱图见图 1, 2, 3 及 4。

讨 论

有关氢键的叙述已有很多学者作了较具体的说明。近来,有些学者逐渐注意到含锂化合物,1970 年 Kollman 等^[2]对氟化锂及氢氟酸的氟锂键作了研究,指出了锂与氢具有相似的本

本文 1979 年 6 月 12 日收到。1981 年 3 月 6 日收到修改稿。

* 上海环境保护研究所。

图1 邻硝基苯酚‘锂和’锂络合物红外光谱

图2 邻乙醛基苯酚‘锂和’锂络合物红外光谱

图3 邻氯基苯酚‘锂和’锂络合物红外光谱

图4 邻乙酰基苯酚‘锂和’锂络合物红外光谱

性,所以锂能够对氢键进行取代。

从有机锂络合物的报道来看,锂可能有 Sp 、 Sp^2 及 Sp^3 三种杂化键存在,这是因为锂具有 $2p$ 电子层,所以在形成内锂键时,可以生成二、三及四配价键。在有机锂络合物中,很多是四配价键。在我们研究的邻位取代苯酚锂络合物中,有下述可能形式,质谱研究证明它们是以聚合形式存在的^[3]。

从红外光谱图中看出, ^6Li 及 ^7Li 二种络合物除 $\text{Li}-\text{O}$ 伸展频率以外,其它均相同, $^6\text{Li}-\text{O}$ 及 $^7\text{Li}-\text{O}$ 峰位移规律和无机锂四面体规律 $500 \pm 100\text{cm}^{-1}$ 相近^[4-6], 而 $^6\text{Li}-\text{O}$ 峰要比 $^7\text{Li}-\text{O}$ 峰位置高 $10-30\text{cm}^{-1}$ 。我们也用邻位取代苯酚与其锂络合物作红外光谱对照,发现各谱线都有位移,但内锂键的频率不能在内氢键的频率范围 $3200-3500\text{cm}^{-1}$ 处出现,这主要是因为锂原子要比氢重 6—7 倍,而且内锂键又较内氢键弱得多。表 1 列举了四种锂络合物的 $\text{Li}-\text{O}$ 频率及其位移差。

表 1 邻位取代苯酚锂的氧锂键伸展频率及同位素位移差和力常数值 (F)

化 合 物	$\nu_{^6\text{Li}-\text{O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{^7\text{Li}-\text{O}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu = \nu_{^6\text{Li}-\text{O}} - \nu_{^7\text{Li}-\text{O}}$ (cm^{-1})	伸展频率的力常数(F) $\text{mdyn}/\text{\AA}$	
				$F_{(^6\text{Li}-\text{O})}$	$F_{(^7\text{Li}-\text{O})}$
	590	574	14	0.902	0.959
	525	516	9	0.714	0.760
	462	450	12	0.553	0.585
	340	325	15	0.299	0.305
	530	510	20	0.728	0.752
	431	420	11	0.479	0.510
	528	498	30	0.704	0.722
	452	416	36	0.495	0.529

运用下述公式计算了力常数 F : $\bar{\nu} = 1/2\pi c \sqrt{F/M}$ 。式中 c 为光速, M 为折合质量,可用 $\frac{m_{\text{O}}m_{\text{Li}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{Li}}}$ 表示, m_{O} 、 m_{Li} 分别为氧和锂原子质量,所得力常数见表 1。对很多有机锂化合物来说,所有力常数也都在这一范围内 ($F = 0.40 - 1.00\text{mdyn}/\text{\AA}$)^[4,7,8]。

四种邻位取代苯酚及其锂化合物的环伸展频率,面内 CH 弯曲频率及面外 CH 弯曲频率见表 2。对于邻位硝基苯酚锂来说,硝基不对称伸展频率是在 1556cm^{-1} 处,而对称频率是在 1141cm^{-1} 处,从红外光谱图看,在 $3550-3650\text{cm}^{-1}$ 谱区的锐峰,属于自由羟基及分子间羟基的。因此我们可以设想在任一个苯酚锂上均有一个 $\text{Li}\cdots\text{OH}$ 及 H_2O 的羟基结合(由于这种羟基的结合极弱,只可供红外光谱图的羟基结构参考)。

表 2 邻位取代苯酚及其锂化合物的环伸展频率 (ν_{C-C}), 面内 CH 弯曲频率 (δ_{C-H}) 及面外 CH 弯曲频率 (γ_{C-H})⁽¹⁾

化 合 物	环伸展频率 (ν_{C-C}) cm^{-1}	面内 CH 弯曲频率 (δ_{C-H}) cm^{-1}	面外 CH 弯曲频率 (γ_{C-H}) cm^{-1}
1620(s) {1590(m) {1577(m肩)}	— 1161(m) 1115(ω 肩) 1027(m)	950(ω) — 815(ω) {790(m) {752(m)}
1650(m) 1615(s) 1502(s宽) {1470(m) {1435(m)}	— 1274(s) 1236(ω) 1029(m)	1082(ω) — 882(ω) {775(ω) {742(m)}
{1620(s) {1590(m)} 1580(s) 1485(s) 1460(s)	— 1152(s) 1118(m) 1030(m)	948(ω) — {885(m) {865(ω)}
1598(m) {1515(s) {1530(s)} — {1449(s) {1410(m)}	— 1158(s) 1120(s) —	940(ω) — {897(m) {865(ω)}
1615(s) 1580(s) 1484(s) 1445(s)	— 1159(s) 1128(m) {1038(m) {1022(m)}	962(ω) — 866(m) {760(m) {737(m)}
1600(m) 1530(s) — {1460(s) {1445(s)}	— 1155(s) 1128(m) 1020(m)	960(ω) — 860(m) {760(m) {750(m)}
{1619(m肩) {1601(m)} — 1506(s) —	— {1174(m) {1150(ω)} — 1039(m)	915(ω) 835(ω) — {746(m) {755(m)}
1585(m) — 1490(s) —	— 1175(m) — {1040(m) {1028(m)}	896(ω) 846(ω) — {760(ω) {720(ω)}

s——强, m——中等, ω ——弱, b——宽.

在邻醛基苯酚锂及邻乙酰基苯酚锂的图谱上(图2及3),羰基($\nu_{\text{C=O}}$)的伸展频率都很相近,分别为 $\nu_{\text{C=O}}1652\text{cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}1640\text{cm}^{-1}$ 。从 $\nu_{\text{OH}}(3100\text{—}3500\text{cm}^{-1})$ 的水吸收情况,可观察到邻醛基苯酚锂及邻乙酰基苯酚锂中, H_2O 的含量要较邻醛基苯酚及邻乙酰基苯酚为高。这种锂盐的 $\nu_{\text{C=O}}$ 受到水分子的影响较小,它的醛基或酮基的红外频率与未络合的酚相较,往低波数位移不大。对另一种可能来说,由于形成“内锂键”,内锂环的强度与内氢环的强度是相近的,因此 $\nu_{\text{C=O}}$ 相差较小。从 $3100\text{—}3500\text{cm}^{-1}$ 的范围还能看见邻醛基苯酚和邻乙酰基苯酚稍有微量的吸收水份,而其锂盐在 $3400\text{—}3500\text{cm}^{-1}$ 上都有分子内的吸收水份。这似乎已形成了一种规律,即这时的内锂键往往含有水分子以满足它的 sp^3 杂化键。

邻甲氧基苯酚锂是特殊,它与上述三种锂化合物不同特性已在质谱研究中发现^[3]。在红外光谱研究中,其在 $3300\text{—}3550\text{cm}^{-1}$ 范围中羟基频率特别不明显,我们已通过对它的低温变温红外光谱研究,获得了它的桥键网状结构的分子。

由于邻位取代苯酚锂化合物极易溶剂化,因此用紫外光谱和核磁共振谱很难做准,因而对于这类化合物而言,用红外光谱测定进行研究是一种可靠的方法。从电子结构来说,锂是最接近于氢的,它们之间的差异在于锂的一个外层电子是在 $2s$ 层上,因此锂可以具有 s 键或 sp 杂化键的成键轨道。由于锂原子的这种 sp 杂化性质,致使相邻的官能团与四面体的氧锂键很易结合。例如,与羟基或胺基常常容易起溶剂化作用,因此从 $3200\text{—}3600\text{cm}^{-1}$ 的谱峰,必须考虑OH及NH伸展振动。故在 $3200\text{—}1800\text{cm}^{-1}$ 的谱区中也不可忽视锂的螯合物振动,如邻醛基苯酚锂及邻乙酰基苯酚锂的 $2000\text{—}2500\text{cm}^{-1}$ 均有螯合锂振动,氧锂键的伸展频率是在 $300\text{—}600\text{cm}^{-1}$ 范围内。

参 考 文 献

- [1] 袁群、盛怀禹、潘家来,自然杂志, 2(1979), 8:467.
- [2] Kollman, P. A., Liedman, J. E., Allen, L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970), 1142.
- [3] 傅桂香、徐永珍、袁群、潘家来,第二次全国质谱研究学术会议论文选编, 1978.
- [4] Funck, E., Sungermann, A., *Spectrochim Acta*, **30A** (1974), 1247.
- [5] Tarta, P., *Spectrochim Acta*, **20** (1964), 238.
- [6] Tarta, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1964), 915.
- [7] Shigorin, D. N., *Spectrochim Acta*, **14** (1959), 198.
- [8] Kosuke Shobatake, Kuzuo Nakamota, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 4492.
- [9] Katritzky, A. R., Jene, R. A., *J. Chem. Soc.*, 1959, 3670.