

钒酰—亚胺配合物的 ESR 波谱研究

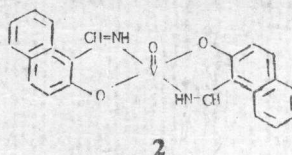
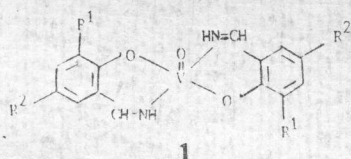
孟庆金 步修仁 孙守恒 钱钺 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京)

本文研究了二(邻羟亚苄基胺)钒酰配合物在一系列有机溶剂中的 ESR 波谱。室温下, g 值在不同溶剂中的变化有如下次序: $\text{CHCl}_3 > \text{py} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{THF} > \text{CH}_3\text{OH}$ 。 a 值的趋势为: $\text{THF} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{CHCl}_3 > \text{py} \approx \text{CH}_3\text{OH}$ 。通过在 THF 及 py 溶剂中的低温 ESR 波谱得到的 $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ 、 $A_{\parallel}$ 、 $A_{\perp}$ 计算出了 $\beta_2'^2$ 、 K 、 $\beta_1'^2$ 、 $\beta_1'^*$ 、 ϵ_{π}' 、 $\epsilon_{\pi}'^*$ 等键参数, 并讨论了溶剂对配合物电子结构的影响。

关键词: 顺磁共振 钒酰配合物

钒酰离子 $\text{VO}(\text{II})$ 的 ESR 波谱已得到广泛的研究。由于它含一个 $3d$ 电子, 形成配合物后, 往往可以从它的 ESR 波谱中获得许多有意义的结构信息, 特别是在石油和生物化学的应用分析中更为重要。但是溶剂分子往往易于轴向配位而产生微扰作用。钒酰离子与四齿配体一般形成正方锥构型, 与 $\text{V}=\text{O}$ 相反的轴向易于接受溶剂分子, 轴向加合成六配位结构, 使得 ESR 参数与溶剂密切相关。Bernal 等报道过乙酰丙酮— $\text{VO}(\text{II})$ 配合物受溶剂影响的效应^[1], Kivelson 等对该配合物作了有关的理论处理^[2]。与这些个别例子相比较, 有必要提供更多的模型化合物, 以深入地研究不同类型配合物受溶剂影响的规律以及波谱的特点。我们结合一些新配体^[3]与 $\text{VO}(\text{II})$ 反应后的水解产物, 研究了二(邻羟亚苄基胺)钒酰这类配合物的 ESR 以及溶剂效应的微扰作用。



实 验

N, N' —二(2-羟基取代苄基)芳甲二胺(3)采用我们所报道的方法合成^[3], 它们分别与 $\text{VO}(\text{II})$ 反应后得到 1 和 2。一般步骤如下: 0.255g (1.45mmol) 抗坏血酸溶于 15ml 乙醇后, 加入 0.14g (1.2mmol) NH_4VO_3 和 3ml $3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的盐酸溶液。加热沸腾至原料完全溶解后进行反应, 形成兰色的 $\text{VO}(\text{II})$ 溶液 A。另取化合物 3 (1.0mmol) 分别溶解在热的乙醇或乙腈溶剂中, 搅拌下趁热将溶液 A 快速加入, 再回流半小时。冷却下, 再加二滴浓氨水, 产物渐渐沉析出来。收集到的产物用乙醇 (60%) 洗涤, 于 $1 \times 10^{-3} \text{mmHg}$ 真空下干燥十小时, 1 和 2 的结构与元素分析、IR、UV 结果吻合。

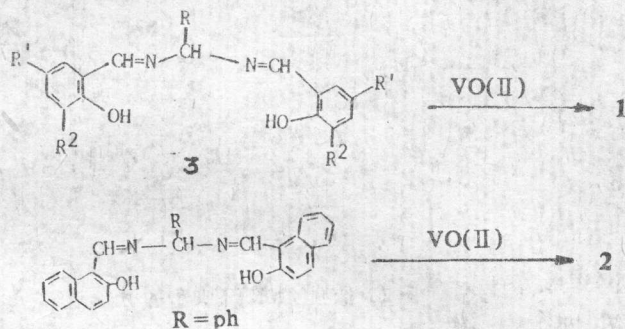
本文于1988年1月25日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

ESR 波谱分别于室温和低温(120K)下,用 JES-FE1 XG 型仪在 X 波段测定.所用的溶剂均为 A.R.级,在氩气保护下除氧后使用.磁场由 Mn^{++}/MgO 标准样品作标样.UV 光谱由 Shimadzu UV-240 型仪测定.固体的反射吸收光谱由 MgO 标准物作参照. IR 光谱由岛津 IR-408 型仪测定, KBr 压片.

结果和讨论

1 和 2 分别由 3 与 VO(II) 反应得到:



这个合成方法方便地利用这类新型配体易于水解反应的特点而实现,收率高,处理方便.

固态的反射吸收电子光谱中,可见区有二个分别约在 16000 和 18000cm^{-1} 左右的吸收峰.溶液的可见区出现三个吸收峰(表 1).在 THF 中,分别位于 $13000, 17000, 18000\text{cm}^{-1}$ 左右.在 py 中发生了一些位移,分别为 $12000, 14000, 18000\text{cm}^{-1}$ 左右.这三个带被指认为 ν_1, ν_2 和 ν_3 [4]. 室温下,测定了 1 和 2 在 CHCl_3 、py、 CH_3CN 、THF、 CH_3OH 等溶剂中的 ESR 波谱(图 1).虽然观察到了很好的超精细分裂,但有明显的线型变化和增宽效应,因此一级近似处理已不够合理,必须考虑二级近似.对于 M 和 $-M$ 线来说,各向同性超精细分裂常数 $A_{M,-M}$ 在二级近似中表示为 [5]:

$$A_{M,-M} = -g\beta(B_M - B_{-M})/2Mh \quad \dots(1)$$

各向同性的 $g_{M,-M}$ 值表示为:

$$g_{M,-M} - g_s = g_s \left\{ [B_s - \frac{1}{2}(B_M + B_{-M})] / \frac{1}{2}(B_M + B_{-M}) \right\} - 2A_{M,-M}^2 h^2 [I(I+1) - M^2] / g_s \beta^2 (B_M + B_{-M})^2 \quad \dots(2)$$

g_s, B_s 是标准已知样品的各向同性 g 值和共振磁场.反复运用(1)和(2)两式,将从每对 M 和 $-M$ 中求出的 $A_{M,-M}$ 和 $g_{M,-M}$ 加以平均,即得 a 和 g 值,结果列于表 1.

实验得出的 g 值与溶剂有关.虽然变化的幅度不大,但有如下的次序 $\text{CHCl}_3 > \text{py} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{THF} > \text{CH}_3\text{OH}$.还测定了 VO(Sal-Cl)在硝基苯中的 g 为 1.9783,它比 CHCl_3 中的 g 值还大,以上结果与乙酰丙酮钒酰在溶剂中 g 值的变化趋势相吻合 [1].

在 THF 中配合物 1 和 2 的 a 值在 $89.62 \sim 90.87 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 之间,其大小正好落在 VO(acac)₂(乙酰丙酮钒酰)和 VO(porph)(卟啉钒酰)中间.VO(acac)₂ 和 VO(porph)的 a 值分别为 97.5×10^{-4} 和 $88.7 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ (THF 中) [2]. 对于 a 值的变化,曾经用组态相互作用进行解释 [2]. 配体场的增强与 A 值的减小相关,因此对于 VO(N_4)[VO(porph)], VO(N_2O_2)[VO(Sal-X)]到

$\text{VO}(\text{O}_4)[\text{VO}(\text{acac})_2]$, 由于配位原子的变化使得配体场及共价性改变。对于同一类配合物, a 值的微小变化实际上反映了溶剂的效应。因为第六个位置上加合配位分子, 导致配体场增强而引起 a 值的减小。因此, a 值的变化依附于溶剂分子配位能力的大小。1 和 2 在 py 中, 或是在 CH_3OH 中一般 a 值为最小。这个实验结果与理论解释相吻合, 前者吡啶有公认的强配位能力, 而后者甲醇除了考虑配位能力外, 还有氢键的贡献^[6]。在氯仿中也考虑到了氢键的贡献^[6]。

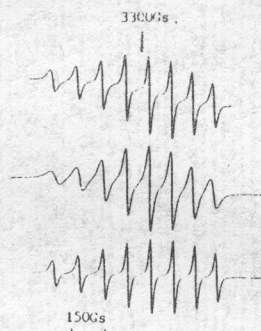


图1 室温下钒酰配合物的 ESR 波谱

Fig. 1 ESR spectra of vanadyl

complexes at r.t.

solvents: a. THF, b. py,

c. CHCl_3

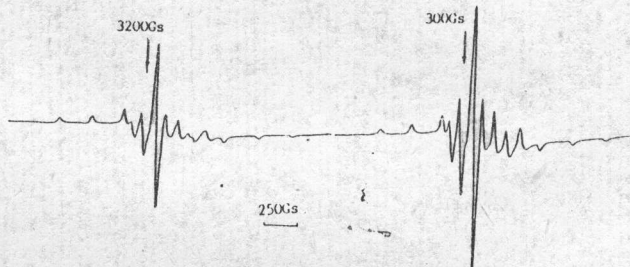


图2 低温(120K)下典型的 ESR 图谱

Fig. 2 Typical ESR spectra in low

temperature(120K)

solvents: a. THF, b. py

低温下(120K) 1 和 2 的 ESR 波谱表明(图 2), 除了 $\text{VO}(\text{Sal-Br})$ 在 py 中能分辨出 g_x 、 g_y 、 g_z 外, 其他在 py 和 THF 中只有 $g_{\parallel}$ 和 $g_{\perp}$ 。 $g_{\parallel}$ 在 $1.9540 \sim 1.9580$ 之间, $g_{\perp}$ 在 $1.9835 \sim 1.9865$ 之间。在 py 溶剂中 $g_{\parallel}$ 值总是比 THF 中 $g_{\parallel}$ 值大。各向异性超精细分裂常数 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 分别在 $152.93 \sim 160.17 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ 、 $52.09 \sim 56.07 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ 之间。二者在 THF 中的值比在 py 中的大。低温自旋哈密顿参数列于表 2。

为了从自旋哈密顿参数中近似地估价键参数, 这类配合物可以看成 C_{4v} 受到微扰后而降低 C_{2v} , 因此仍应用 C_{4v} 的 LCAO-MO 来处理^[2]:

$$B_{2g} = \beta_2 d_{xy} + \frac{1}{2} \beta'_2 (p_{y1} + p_{x2} - p_{y3} - p_{x4}) \quad \dots(3)$$

$$B_{1g} = \beta_1 d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} \beta'_1 (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4) \quad \dots(4)$$

$$E_{\pi x} = \varepsilon_{\pi} d_{xz} + \varepsilon'_{\pi} p_{x5} + \frac{1}{\sqrt{2}} \varepsilon''_{\pi} (p_{x1} - p_{x2}) \quad \dots(5)$$

$$A_{\perp} = \alpha_{\perp} (d_{x^2} + S_o) + \alpha'_{\perp} \sigma_5$$

$$A_{\parallel} = \alpha_{\parallel} (d_{x^2} - S_o) - \frac{1}{2} \alpha'_{\parallel} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \quad \dots(6)$$

其中, α 、 β 、 ε 分别是 $\text{VO}(\text{II})$ 波函数系数。 α' 、 β' 、 ε' 和 ε'' 分别是配体波函数系数。 α^* 、 $-\alpha'^*$ 、 β^* 、 $-\beta'^*$ 、 ε^* 、 $-\varepsilon'^*$ 、 ε''^* 分别为相应的反键轨道系数。未成对电子位于 B_{2g}^* 反键轨道上。

表 1 室温下配合物的 ESR 及电子光谱数据

Table 1 ESR and Electronic Spectra Data for the Complexes at r.t.						
complex	solvent	$a(10^{-4}\text{cm}^{-1})$	g	$\lambda_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$		
VO(Sal-Cl)	solid			16129	18518	
	CHCl ₃	89.34	1.9756			
	pyridine	86.94	1.9752	12195	14084	18700
	CH ₃ CN	91.43	1.9751	13158	16667	19380
	THF	90.87	1.9750	12987	17000	18790
	CH ₃ OH	87.42	1.9748			
VO(Sal-Br)	solid			16025	18656	
	CHCl ₃	89.58	1.9756			
	pyridine	88.61	1.9749	12195	14045	18800
	CH ₃ CN	90.38	1.9745	13158	16667	19380
	THF	90.87	1.9740	12987	16950	18800
	CH ₃ OH	86.64	1.9739			
VO(Sal-Ph)	solid			15200	18520	
	CHCl ₃	89.35	1.9766			
	pyridine	87.28	1.9765	12190	13900	18520
	CH ₃ CN	90.08	1.9760			
	THF	90.34	1.9758	12987	16720	18870
	CH ₃ OH					
VO(Sal-Dibr)	solid			16077	18520	
	CHCl ₃	90.00	1.9762			
	pyridine	86.30	1.9760	12190	13900	18315
	CH ₃ CN	90.56	1.9760	13158	16667	19380
	THF	90.60	1.9747	12987	16890	18870
	CH ₃ OH	87.46	1.9734			
VO(Nap-H)	solid			15530	18180	
	CHCl ₃	87.63	1.9771			
	pyridine	87.00	1.9750	12000	13900	17240
	CH ₃ CN	89.00	1.9771	15625		
	THF	89.62	1.9762	13020	16900	18250
	CH ₃ OH					

联系以上的分子轨道, 自旋哈密顿参数可进一步表示为^[2,7]:

$$A_{11} = -K + P\left[-\frac{4}{7}\beta_2^{*2} + (g_{11} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e)\right] \quad \dots(7)$$

$$A_{\perp} = -K + P\left[\frac{2}{7}\beta_2^{*2} + \frac{11}{14}(g_{\perp} - g_e)\right] \quad \dots(8)$$

$$g_{11} - g_e = -\frac{8\lambda\beta_1^{*2}\beta_2^{*2}}{\Delta E_{11}}\left[1 - \frac{\beta_1^{*2}}{\beta_1^{*2}}S\right] \quad (9)$$

$$g_{\perp} - g_e = -\frac{2\lambda\varepsilon_{\pi}^{*}\beta_2^{*2}}{\Delta E_{\perp}}\left[1 - \frac{\varepsilon_{\pi}^{*}}{\varepsilon_{\pi}^{*}}\pi_o\right] \quad \dots(10)$$

表 2 低温下自旋哈密顿参数

Table 2 Spin Hamiltonian Parameters at Low Temperature

complex	solvent	$g_{ }$	$g_{\perp}$	$A_{ } \times 10^4$ (cm^{-1})	$A_{\perp} \times 10^4$ (cm^{-1})
VO(Sal-Cl)	py	1.9545	1.9849	157.04	52.09
	THF	1.9540	1.9844	158.78	56.29
VO(Sal-Br)	THF	1.9558	1.9831	155.88	52.68
VO(Sal-Ph)	Py	1.9585	1.9855	156.11	52.23
	THF	1.9558	1.9858	163.49	53.53
VO(Sal-Dibr)	Py	1.9553	1.9863	152.93	52.45
	THF	1.9551	1.9845	158.61	56.07
VO(Nap-H)	Py	1.9580	1.9835	154.28	52.90
	THF	1.9556	1.9865	160.17	53.78

表 3 从 ESR 波谱得出的分子轨道参数

Table 3 MO Parameters Obtained from ESR

complex	solvent	K	β_2^{*2}	β_1^*	$\beta_1'^*$	ε_{π}^*	$\varepsilon_{\pi}'^*$
VO(Sal-Cl)	py	0.0084	1.00	0.852	0.778	0.879	0.598
	THF	0.0087	0.970	0.938	0.653	0.938	0.482
VO(Sal-Ph)	py	0.0083	0.994	0.825	0.808	0.870	0.613
	THF	0.0087	1.05	0.867	0.760	0.846	0.648
VO(Sal-Br)	THF	0.0084	0.980	0.918	0.688	0.957	0.431
VO(Sal-Dibr)	py	0.0083	0.950	0.876	0.749	0.886	0.587
	THF	0.0087	0.970	0.928	0.670	0.936	0.487
VO(Nap-H)	py	0.0084	0.970	0.843	0.788	0.926	0.509
	THF	0.0086	1.01	0.898	0.719	0.860	0.628

式中 λ 是钒离子的旋轨耦合常数,一般取 $\lambda = 150\text{cm}^{-1}$ [8], K 是 Fermi 接触因子, P 是自由离子的偶极因子,取值为 0.00117cm^{-1} [8]。

再取 $S = 0.25$, $\pi_o = 0.124$ [2] 以及表 1 中相应的电子光谱实验值,结合归一化条件:

$$\beta_1^{*2} + \beta_1'^{*2} - 2\beta_1^* \beta_1'^* S = 1$$

和

$$\varepsilon_{\pi}^{*2} + \varepsilon_{\pi}'^{*2} - 2\varepsilon_{\pi}^* \varepsilon_{\pi}'^* \pi_o = 1$$

近似解出的 β_1^* 、 $\beta_1'^*$ 、 ε_{π}^* 、 $\varepsilon_{\pi}'^*$ 列于表 3

从以上的分子轨道可知, B_{2g} 能级主要由 $3d_{xy}$ 轨道的贡献, β_2^{*2} 是分子平面内 π 键的特征系数, 从表 3 中看到, 所有化合物的 β_2^{*2} 都接近 1, 与溶剂几乎无关, 表明体系内 π 键几乎不存在, 未成对电子主要定域在钒原子上。 β_1^{*2} 是平面 σ 键的特征系数, 根据计算结果, 这个键具有一定的共价特性并依决于溶剂而变化。在 THF 中 β_1^{*2} 值总是要比在 py 中的大, 说明平面内 σ 键在 py 中要比在 THF 中强, 很可能 py 是强配位溶剂分子之故。 ϵ_π^{*2} 是平面外的 π 键特征系数。 ϵ_π^{*2} 减小, 平面外 π 键就增强。表 3 中的计算结果也表明, 所有配合物都有较强的平面外 π 键, 并随溶剂而变化。

参 考 文 献

- [1] Bernal, I. and Rieger, P. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 256 (1963).
- [2] Kivelson, D. and Lee, S. K., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1896 (1964).
- [3] Bu Xiuren, Meng Qingjin, Wang Reixue, You Xiaozeng, Dai Anbang, Book of Abstracts, XXV ICCS, Nanjing, China, 1987.
- [4] Sacconi, L. and Campagli, U., *Inorg. Chem.*, **5**, 606 (1966).
- [5] Wilson, R. and Kivelson, D., *J. Chem. Phys.*, **44**, 154 (1966).
- [6] Walker, F. A., Carlin, R. L., Rieger, P. H., *J. Chem. Phys.*, **45**, 4181 (1966).
- [7] Ballhausen, C. J. and Gray, H. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
- [8] Lau, P. W. and Lin, W. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2389 (1975).

ESR STUDIES ON IMINATO-VO(II) COMPLEXES

Meng Qingjin, Bu Xiuren, Sun Shouheng

Qian Yue You Xiaozeng

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing)

Oxovanadium(IV) salicylaldehydes have extensively been studied by ESR spectroscopy in a variety of organic solvents. At room temperature, g -value decreases in order: CHCl_3 , py, CH_3CN , THF, CH_3OH while a -value decreases in order: THF, CH_3CN , CHCl_3 , py, CH_3OH . From the spin Hamiltonian parameters obtained at low temperature, some bond parameters β_2^{*2} , κ , β_1^{*2} , β'^{*2} , ϵ_π^{*2} , ϵ'_π^{*2} have been calculated, and the effect of solvent on electron structures of the complexes has also been discussed.

Keywords: ESR Iminato-VO complex