

二(β -二酮)氧钒(IV)与含氮碱 加合物的合成和表征

诸葛卸梅 陈克 陶伟林

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

合成了一系列 $VO(\beta\text{-dik})_2L$ 类型加合物, 其中 $\beta\text{-dik}$ 分别为苯甲酰丙酮, 2-噻吩甲酰三氟丙酮, L 为吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、吗啉、异喹啉, $VO(\text{bza})_2\text{Mor}$ 、 $VO(\text{tta})_2\text{Mor}$ 、 $VO(\text{tta})_2\text{iso-q}$ 为首次合成, 并通过元素分析、摩尔电导、红外光谱、电子光谱、顺磁共振波谱等对加合物进行了较系统的表征工作。

关键词: 氧钒(IV) β -二酮 加合物

过渡金属- β -二酮配合物与不同含氮碱加合物的研究有助于认识 β -二酮配合物的催化活性以及用 β -二酮萃取金属时给予体的协同效应⁽¹⁾。我们合成了二(苯甲酰丙酮)氧钒(IV) ($VO(\text{bza})_2$)、二(2-噻吩甲酰三氟丙酮)氧钒(IV) ($VO(\text{tta})_2$)与吡啶(py)、3-甲基吡啶(3MP)、4-甲基吡啶(4MP)、吗啉(Mor)和异喹啉(iso-q)加合物, 并对它们进行了较系统的表征工作。

实验部份

1. 试剂

$VOSO_4$ 、bza、4MP 为 C.P. 级试剂, 其余均为 A.R. 级试剂。

2. 仪器

美国 Perkin Elemer 240C 元素分析仪, 国产 DD S-11A 型电导率仪, 美国 Nicolet 5DX 富里埃变换红外光谱仪, 日本岛津 UV-240 自动记录紫外可见光谱仪, 日本 JES-FEIXG 型顺磁仪。

3. 配合物的合成

配合物参照文献⁽²⁾方法合成。

结果和讨论

1. 配合物的组成

本文于1988年2月3日收到。

本课题为中科院科学基金资助项目。

本文曾参加第25届国际配位化学会议(XXVICCC.1987.7.南京)。

表1 配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of Coordination Compounds

element content % coord. compd.	C		H		N		V*	
	theor. value	exptl. value	theor. value	exptl. value	theor. value	exptl. value	theor. value	exptl. value
VO(bza) ₂	61.65	61.34	4.66	4.60	—	—	13.09	13.3
VO(bza) ₂ py	64.05	63.90	4.95	4.72	2.99	2.45	10.88	11.5
VO(bza) ₂ 3MP	64.67	64.59	5.18	5.36	2.90	2.86	10.56	11.2
VO(bza) ₂ 4MP	64.67	64.11	5.18	5.18	2.90	3.25	10.56	10.3
VO(bza) ₂ Mor	60.45	60.72	5.71	5.37	2.94	2.95	10.69	10.5
VO(bza) ₂ iso-q	67.12	66.75	2.38	2.31	2.70	2.69	9.82	10.4
VO(tta) ₂	37.58	37.32	1.98	1.65	—	—	10.00	9.6
VO(tta) ₂ py	42.83	42.31	2.23	2.43	2.38	2.28	8.66	8.0
VO(tta) ₂ 3MP	43.82	43.05	2.51	2.49	2.33	2.38	8.46	8.6
VO(tta) ₂ 4MP	43.82	43.98	2.51	2.85	2.33	2.68	8.46	7.8
VO(tta) ₂ Mor	40.24	40.15	2.42	2.91	2.35	2.58	8.54	8.7
VO(tta) ₂ iso-q	47.28	47.82	2.37	2.31	2.19	2.11	7.98	8.4

* determined by TG

配合物的元素分析数据列于表1。由表1可见，C、H、N、V元素含量实验值与理论值接近，说明合成的配合物与相应的化学式相符。

表2 VO(β -dik)₂L 加合物红外光谱数据Table 2 Infrared data of VO(β -dik)₂L adducts (cm⁻¹) (nujol)

assignment frequency coord. compd.	v(V=O)	v(V-O)	v(V-O) + v(C-CH ₃)	δ (O-V-O)	v(C=O)	v(C=C)
	VO(bza) ₂	1000vs	572s	460m	452m	1552vs
VO(bza) ₂ py	954s	572m 555w,sh	462w	452m 440	1558vs	1522vs
VO(bza) ₂ 3MP	955vs	570m 554m	460m	430m	1558vs	1515vs
VO(bza) ₂ 4MP	952vs	570m 558m	460w	434m	1560vs	1518vs
VO(bza) ₂ Mor	950s	556m 525w	460w	440m	1560vs	1522vs
VO(bza) ₂ iso-q	960s	570w,sh 555m	465w	448m	1562vs	1522vs
VO(tta) ₂	905vs	608s	559m	535w	1600vs	1585vs
VO(tta) ₂ py	972s	600m 585w,sh	550w	525m, sh	1615vs	1580vs
VO(tta) ₂ 3MP	972s	600m	545w	525w 510w	1616vs	1580vs
VO(tta) ₂ 4MP	972vs	598s	555m 545w,sh	525w	1612vs	1580vs
VO(tta) ₂ Mor	952s	598m	545w	525w 515w	1612vs	1580vs
VO(tta) ₂ iso-q	975vs	600s	546m	530w 490m	1610vs	1580vs

w:weak, m:medium, s:strong, vs:very strong, sh:shoulder, b:broad assigned ref.-2,9

2. 加合物的摩尔电导

加合物在丙酮溶液中的摩尔电导经测定为 $3-52(\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$, 表明均为非电解质。

3. 红外光谱

由表 2 二元配合物及其加合物的红外光谱数据可见, $\text{VO}(\text{bza})_2$ 的 $\nu(\text{V}=\text{O})$ 带为 1000cm^{-1} , 形成加合物后移向低频, 其范围为 $950-960\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{VO}(\text{tta})_2$ 固体配合物因 $\text{V}=\text{O}$ 间存在聚合链结构, $\nu(\text{V}=\text{O})$ 为 900cm^{-1} , 在二氯甲烷中因聚合链结构遭到破坏, $\nu(\text{V}=\text{O})$ 为 1015cm^{-1} (2)。形成加合物后, 和非聚合链结构的 $\text{VO}(\text{tta})_2$ 比较 $\nu(\text{V}=\text{O})$ 亦移向低频。一般认为 $\text{V}=\text{O}$ 键由一个 σ 键和一个 $p\pi-d\pi$ 配键(从氧钒的氧到钒原子)组成, 由于含氮碱的氮向钒原子提供电子, 增加了金属 d 轨道的电子云密度, 其结果主要减弱了 $\text{V}=\text{O}$ 键中的 $p\pi-d\pi$ 配键, 从而降低 $\nu(\text{V}=\text{O})$, 同时也在一定程度上减弱了有关 $\text{V}-\text{O}$ 键强度, 使在 $400-650\text{cm}^{-1}$ 范围的谱带有移向低频倾向。

4. 电子光谱

$\text{VO}(\text{bza})_2\text{L}$ 电子光谱分别在 $14760-14810\text{cm}^{-1}$ 和 $16800-17150\text{cm}^{-1}$ 范围显示两个配位场谱带, 即谱带 I 和谱带 II, 而 $\text{VO}(\text{tta})_2\text{L}$ 电子光谱在 $13410-13620\text{cm}^{-1}$ 、 $17200-17860\text{cm}^{-1}$ 和 $20030-20330\text{cm}^{-1}$ 显示三个配位场谱带, 即谱带 I、谱带 II、和谱带 III。对于氧钒(IV)配合物, 谱带可以按照 Ballhausen-Gray (BG) (7) 能级图归属, 谱带 I、II、III 分别归属于 $b_2(d_{xy} \rightarrow e(d_{xz}, d_{yz}), b_2(d_{xy}) \rightarrow b_1(d_{xz}, d_{yz})$ 和 $b_2(d_{xy}) \rightarrow a_1(d_z^2)$ 。从实验结果看, $\text{VO}(\text{bza})_2\text{L}$ 和 $\text{VO}(\text{tta})_2\text{L}$ 谱带 I 发生红移, 谱带 II 发生蓝移, $\text{VO}(\text{bza})_2\text{L}$ 的谱带 III 被宽的荷移谱带所掩盖。 $\text{VO}(\text{tta})_2\text{L}$ 的谱带 III 发生红移。

表 3 $\text{VO}(\beta\text{-dik})_2\text{L}$ 加合物电子光谱数据

Table 3 Electronic Spectra Data of $\text{VO}(\beta\text{-dik})_2\text{L}$ Adducts

coord. compd.	position of bands (extinction coefficient)		
	I (cm^{-1})	II (cm^{-1})	III (cm^{-1})
$\text{VO}(\text{bza})_2$	14820(43.3)	16530(42.8)	—
$\text{VO}(\text{bza})_2\text{py}$	14810(51.1)	16830(55.1)	—
$\text{VO}(\text{bza})_2\text{3MP}$	14790(50.5)	16880(44.9)	—
$\text{VO}(\text{bza})_2\text{4MP}$	14810(54.6)	16880(62.4)	—
$\text{VO}(\text{bza})_2\text{Mor}$	14760(39.0)	17150(66.8)	—
$\text{VO}(\text{bza})_2\text{iso-q}$	14800(46.7)	16800(50.8)	—
$\text{VO}(\text{tta})_2$	13740(35.8)	16800(39.2)	20960sh
$\text{VO}(\text{tta})_2\text{py}$	13560(39.8)	17700sh	20220(329)
$\text{VO}(\text{tta})_2\text{3MP}$	13500(37.2)	17240sh	20180(342)
$\text{VP}(\text{tta})_2\text{4MP}$	13410(34.6)	17700sh	20150(324)
$\text{VO}(\text{tta})_2\text{Mor}$	13620(36.8)	17860sh	20030(367)
$\text{VO}(\text{tta})_2\text{iso-q}$	13500(42.1)	17200sh	20330(346)

sh:shoulder (solvent: CHCl_3)

谱带移动与含氮碱碱度有一定的关系, 一般谱带移动程度随配体碱度增强而增大, 这是因为配体碱度越强, 给电子能力越强, 氧钒(IV)离子轨道能级受到的排斥作用越大, 能量升高越多, 能级差变化越大。这在 $\text{VO}(\text{tta})_2\text{L}$ 加合物的谱带 III 的红移和配体的碱性关系中表现

得尤为明显。

5. 顺磁共振波谱

表 4 为 VO(β -dik)₂ 二元配合物以及与含氮碱加合物在氯仿溶液中的各向同性 ESR 参数。

从电子光谱数据, 可以从理论上计算加合物的 g 值, 两个激发态 (b 、 c) 与基态 (b_2) 自旋轨道混合后得到各向异性 g 值, Ballhausen 和 Gray 发现 g 张量组分⁽⁷⁾ g_{\perp} 和 g_{\parallel} 的表达式, 从 g_{\perp} 、 g_{\parallel} 可以计算平均 g 值, 由电子光谱数据得出的计算值 $g(\text{calcd.})$ 和实验值 $g(\text{exp.})$ 符合较好, 一般认为超精细偶合常数越大, 共价性越小, 形成加合物后 A_0 值变小, 因此金属与配体共价性增大。

表 4 VO(β -dik)₂L 加合物 ESR 参数

Table 4 ESR Parameter of VO(β -dik)₂ Adducts

coord. compd.	$g_0(\text{exp.})$	$g_0(\text{calcd.})$	$A_0(\text{G})$	$A_0(\text{cm}^{-1} \times 10^4)^*$
VO(bza) ₂	1.977	1.971	110.1	101.6
VO(bza) ₂ py	1.975	1.971	105.8	97.6
VO(bza) ₂ 3MP	1.974	1.971	107.1	98.7
VO(bza) ₂ 4MP	1.975	1.971	107.2	98.9
VO(bza) ₂ Mor	1.975	1.971	105.6	97.4
VO(bza) ₂ iso-q	1.975	1.971	108.7	100.2
VO(tta) ₂	1.975	1.970	112.6	103.8
VO(tta) ₂ py	1.974	1.971	110.4	101.8
VO(tta) ₂ 3MP	1.975	1.971	111.5	102.8
VO(tta) ₂ 4MP	1.974	1.970	108.6	100.1
VO(tta) ₂ Mor	1.973	1.971	110.6	101.9
VO(tta) ₂ iso-q	1.975	1.971	107.9	99.4

* $A(\text{cm}) = 0.46688 \cdot 10^{-5} g A(\text{G})$

参 考 文 献

- (1) Kwiatkowski, E., Trojanowski, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 131 (1976).
- (2) Al-Niaimi, N. S., Al-Karaghoul, A. A., Aliwi, S. M. and Jalboon, M. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 283 (1974).
- (3) Isobe, K., Nakamura, Y., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 607 (1978).
- (4) Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- (5) Caira, M. R., Haigh, J. M., Nassimbemi, L. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3171 (1972).
- (6) Stoklosa, H. J., Wasson, J. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 677 (1976).
- (7) Ballhausen, C. J., Gray, H. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
- (8) Perrin, D. D., *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London (1965).
- (9) Pinchas, S., Silver, B. L., Laulich, I., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1506 (1967).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION FOR ADDUCTS OF BIS (β -DIKETONATO) OXOVANADIUM(IV) WITH NITROGEN BASES

Zhuge Xiemei Chen Ke Tao Weilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

A series of adducts of the type $VO(\beta\text{-dik})_2L$, where $\beta\text{-dik}$ = benzoylacetate anion(bza), thenoyltrifluoroacetate anion(tta), L = pyridine (py), 3-methylpyridine(3MP), 4-methylpyridine(4MP), morpholine(Mor), *iso*-quinoline(*iso*-q), have been prepared, while $VO(\text{bza})_2\text{Mor}$, $VO(\text{tta})_2\text{Mor}$, $VO(\text{tta})_2\text{iso-q}$ were first synthesized. All adducts were characterized by elemental analysis, molar conductivity, IR, UV and ESR spectra.

Keywords: oxovanadium(IV) β -diketone adducts