Me₄Bzo₂[14]六烯(2-)N₄ 金属配合物

的结构和反应性研究

1.溴碘加成物的合成和振动光谱研究

中泮文 周永洽 魏文燕 车云霞

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文合成了 Co(II)、Ni(II)、Cu(II)大环配合物及其溴碘加成物,研究了运红外和 Raman 光谱,对 MN₄局部进行了伸缩振动的简正坐标分析,求得了各化合物的键角和伸缩力<u>营</u>。 通过 Raman 光谱初 步确定了溴碘的存在形式,对溴碘加成物的叠层结构和各化合物的成键进行了污论。

关键词: 大环金属配合物 溴碘加成物 振动光谱

60 年代以前,金属 N₄ 大环配合物研究主要限于若干天然 大环如卟啉、咕啉、酞菁。60 年代初,为合成和研究重要天 然产物的模型化合物,开始了合成的金属 N₄ 大环配合物的研 究⁽¹⁾。

本文研究的 Mc₄Bzo₂[14]六烯(2-)N₄ 金属配合物(图 1),与金属卟啉有许多类似性⁽²⁾,并可模拟某些金属蛋白的 活性位置⁽³⁾。与这类配体结合的金属离子的氧化还原性质有 引人注目的变化⁽⁴⁾。

本文按文献方法^(5,3), 合成了 Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ) 的已知化合物; 其中的 Co(Ⅱ)化合物是用 HCl 气处理 Ni(Ⅱ) 化合物得到自由配体后⁽⁶⁾, 再与醋酸钴反应得到的⁽⁴⁾。然 后,以苯为溶剂合成了 Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)的溴、碘加成物, 以氯 仿为溶剂合成了 Co(Ⅱ)的溴、碘加成物。合成方法举例如 下:

NiLl_x的合成 0.918g(0.0018mol)NiL・C₇H₈ 溶于 30ml 苯 中,加入 0.933g(0.0037mol)碘的 20ml 苯溶液,搅拌加热近

沸,回流 13hr,有粉状物析出。冷却数小时后抽滤,无水乙醚洗涤,真空干燥,得深绿色固体,分析为 NiLI₂₂₂,合成用试剂均为化学纯或分析纯,用 D-E 240C 型仪器进行元素分析、 原炉 560℃,氧化炉 940℃,分析结果见表 1。

本文研究了各试样的振动光谱,初步讨论了它们的结构。



图 1 Mc₄Bzo₂[14]六烯(2-)N₄ 金属配合物 Fig.1 Mc₄Bzo₂[14]hcxacnato (2-)N₄metal complexes

远红外光谱分析

大环金属配合物的远红外光谱历来较少研究。本文研究的试样都未见有完整的远红外数据 报道。我们用 170-SX 型红外光谱仪分析了远红外光谱;仪器分辨率 0.06cm⁻¹,结果见表 2。 按 *D*_{2h} 对 MN₄ 局部进行处理(参看图 1),应有 *b*_{2u}+*b*_{3u}IR 活性伸缩振动模式。*b*_{1u}+*b*_{2u}+*b*_{3u}IR 活性弯曲振动模式,应至少能观察到 5 个峰。我们在远红外谱上确实都至少分辨出 5 个峰。

表1 各化合物的元素分析结果

complexes	1	С		Н		N	
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	
CoLI _{3.22}	32.60	32.61	2.65	2.71	6.83	6.91	
CoLBr _{7 90}	25.54	25.56	1.71	2.12	5.47	5.42	
NiLI _{2.22}	38.70	38.68	3.71	3.22	7.89	8.20	
NiLBr _{3.09}	40.73	40.74	3.29	3.39	9.27	8.64	
CuLl _{3 57}	30.76	30.75	2.53	2.56	6.14	6.52	
CuLBr _{4 47}	34.60	34.59	2.49	2.88	7.68	7.34	

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

表 2 远红外光谱数据(cm⁻¹)

	Table 2	Data	of Far	Infrared	Spectra
--	---------	------	--------	----------	---------

Col	301(m),281(w,b),262(w,b),201(w,b),154(s)
CoLI _{3.22}	377.6(w),286(m),252(w),226(m),200(m),173.7(m),141(vs)
CoLBr _{7.90}	335.4(m),295.6(vs),233.5(m),225(w),184.6(vs),149(m)
NiL	337.9(vs),277(m),246(s),199.3(s),155.5(m)
NiLl _{2.22}	327(m),279(m),243(m),194(m),138.4(vs)
NiLBr _{3.09}	331(m),288(w),237(m),188(w),164(m)
CuL	332(vs),284(m),264(m),202(vs),168(m)
CuLI _{3.57}	329(m),279(m),264(w),228(m),212(w),177(w),163(sh),144(vs)
CuLBr _{4 47}	313(w),280(w),240(sh),227(m),194(w),169(m)

由于远红外光谱固有的复杂性,目前尚难对它进行完全的分析。但由于 X₃、X₅(X=I, Br)型碘链的伸缩频率不高于 145cm⁻¹, 溴链的不高于 200cm^{-1 (6,7)},晶格模式的频率一般较

低,把频率最高的 5 个峰归属于 MN₄ 振动模式是合理的,其中频率最高的 2 个峰理应属于伸 缩模式。在金属原子及卤素加成前后各试样的这 2 个峰均有明显频移,它们属于骨架变形模式 的可能性不大。对 MN₄ 局部的伸缩振动进行简正坐标分析,进一步证实了这些推断的合理 性。

首先按附图确定 4 个氦原子位移坐标, x 取两个苯环的方向(参看图 1)。不难写出 b₂ 伸 缩振动的势能函数。

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{2} + y_{4}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{2} + y_{4}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{2} + y_{4}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{2} + y_{4}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{2} + y_{4}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos^{2}\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{2} + y_{4}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos^{2}\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{2} + y_{4}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos^{2}\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin^{2}\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{2} + x_{4}) - \sin\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} \right\}$$

$$V - V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos^{2}\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin^{2}\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{1} + y_{3}) \right]^{2} \right\}$$

$$V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos^{2}\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin^{2}\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{1} + y_{3}) \right]^{2} \right\}$$

$$V_{e} = \frac{1}{2} k \left\{ \left[\cos^{2}\theta(x_{1} + x_{3}) + \sin^{2}\theta(y_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[-\cos^{2}\theta(x_{1} + y_{3}) \right]^{2} + \left[$$

这个行列式可以逐步展开并完全分解成: $(\cos^2 \theta - \lambda)^4 (\sin^2 \theta - \lambda)^4 = 0$,由此得到:

$$\cos^2\theta = \lambda \ (4\uparrow R); \ \sin^2\theta = \lambda \ (4\uparrow R)$$

得到的本征值 λ 是直接用位移坐标(未经质量加权)书写势能函数的解, 它与力常数 k 有如 **下关系**:

$$k = \frac{4\pi^2 v^2 m}{\lambda} = 826.3 \times 10^{-3} \times \frac{(\overline{v})^2}{\lambda}$$

上式中的 v 和 \overline{v} 分别以 Hz 和 cm⁻¹ 为单位, m 是氮原子的质量,可以假定 4 个 M-N 键有同 一个力常数,从而可由两个伸缩振动峰的位置计算得到两套 θ 和 k 值:

$$\frac{\overline{v}_1^2}{\cos^2\theta} = \frac{\overline{v}_2^2}{\sin^2\theta} \quad \text{if} \quad \frac{\overline{v}_1^2}{\sin^2\theta} = \frac{\overline{v}_2^2}{\cos^2\theta}$$

两套数值中的 θ 角互为余角,实际上仅与位移坐标系的取向有关。按我们规定的坐标系把金属 对两个苯环邻位氨张成的键角定义为 $\Phi = 20$,得到表 3 的结果。文献^(8,9)由 Fe(II)L 单晶得 到 $\Phi = 84.7^\circ$,Fe(II)和 Co(II)类似物单晶的 Φ 分别为 80.23 和 89.2°,与我们所得结果十分接 近。这表明我们的全部卤素加成物仍基本保持 ML 的平面结构,是一种叠层化合物。 比较各个 ML 型化合物的力常数 k, Co(II)的明显偏小,这可能表明,Co-L 间的成键较弱,最可能的是,Ni-L 和 Cu-L 间均有较强的 π 反馈,而 Co-L 间则较弱,但在加卤素后,Co(II)化合物的 k 显著增大,这表明 Co(II)被氧化成 Co(II)较多,使成键显著增强,而这种趋势是加 I₂ 强于加 Br₂。NiL 和 CuL 加卤素后的变化较复杂,这是金属部分氧化和 π 成键削弱两种倾向消长的结果。值得注意的是,三种金属化合物的 Φ 角,加 I₂ 后均趋向于 80°,加 Br₂ 后均趋向于 83°,键角的差别趋于变小。

表 3 键角和力常数计算结果

compounds	Φ(deg)	$k(10^{-2} \mathrm{Nm}^{-1})$	compunds	Φ(dcg)	$k(10^{-2} \mathrm{Nm}^{-1})$
Col	86.1	1.40	NiLBr _{3.09}	82.1	1.59
CoLI _{3.22}	74.3	1.86	CuL	81.1	1.58
CoLBr _{7.90}	82.8	1.65	CuLI _{3.57}	80.6	1.54
NiL	78.7	1.58	CuLBr _{4,47}	83.6	1.46
NiLI _{2 22}	80.9	1.53			

Table 3 Calculated Results of Bond Angles and Force Constants

Raman 光谱分析

Raman 光谱用 HRD-1 型光谱仪扫描, 室温, 激光波长 5145Å, 强度 100mW, 速度 100Å/min, 扫描范围 500-50cm⁻¹, 结果见表 4, 加 Br₂、加 I₂ 武样均能在甚低频处分辨出 2 个峰, 它们有时也显示在红外谱上。这 2 个峰均属于 X₃ 和 X₅^{-(6,7)}, (X = Br,I), 其中 X₃ 有 1 个 Raman 活性振动 (σ_g^1), X₅ 有 2 个 Raman 活性振动(σ_g^2), 新增的 1 个频率高些,这是因 为 X₃ 的最高已占轨道是反键的,导致键长增大、振动频率变小。X₅ 离子可以看作是 Lewis 碱 X⁻¹与 2 个 Lewis 酸 X₂的结合, X⁻反键轨道上的电子分布于 2 个 Lewis 酸上, 使振动频率 有所增大。

表 4 Raman 光谱数据

Table 4 Data of Raman Spectra

compounds	CoLl ₃₂₂	CoLBr _{7 90}	NILI _{2 22}	NiLBr _{3 09}	CuLI _{3.57}	CuLBr _{4 47}
peaks(cm ⁻¹)	107;150	170;230	108;152-161	150-160;208-212	108;152-162	118;152-162

试柱 MLI, 的 Raman 峰位置均与文献^(6,7) 报道的 I₃ 离子峰一致,表明碘主要以 I₃ 形式 存在。木属整阻的不对称伸缩也均显示为弱峰,可能表明加成物中碘链不再严格保持 D_{∞b} 对 称性。加 Br₂ 后金属发生部分氧化的 Co(II)和 Ni(II)化合物,Raman 峰的位置与 Br₃ 的一 致;金属没有明显氧化的 Cu(II)化合物,频率与 Br₃ 一致。Br₅ 反键轨道的能量比 Br₃ 的低 些,它存在于金属有明显氧化的化合物中是容易理解的。但因 Cu(II)化合物毕竟也发生了卤 素加成,更可能的是,在加卤素后金属都发生了部分氧化,只有程度不同;而碘链或溴链的被 还原可能也是不完全的,并不真正以 X;或 X;离子存在。

参考文献

- (1) Curtis, N.F., Coord. Chem. Rev., 3, 3 (1968); Thompson, M.C., Busch, D. H., J. Amer. Chem. Soc., 86, 3651(1964).
- (2) Woodruff, M. H. et al., J. Amer. Chem. Soc., 98,7999(1976).
- (3) Bailey, C. L. et al., Inorg. Chem., 23, 3956(1984).
- (4) Weiss, M. C. et al., J. Amer. Chem Soc., 98, 3389 (1976).
- (5) 陈声昌等译, 无机合成, 科学出版社, 20卷, 134页 (1986)
- (6) Tcitelbaum, R. C. et al. J. Amer. Chem. Soc., 100, 3215 (1978).
- (7) Cowie, M. et al., J. Amer. Chem. Soc., 101. 2921 (1979).
- (8) Goedken, V. L. et al., J. Amer. Chem. Soc., 98, 8014 (1976).
- (9) Weiss, M. C. et al., J. Amer. Chem. Soc., 98, 8021 (1976).

RESEARCH ON THE STRUCTURE AND REACTIVITY OF Me₄Bzo₂[14] HEXAENATO (2–) N₄ METAL COMPLEXES

I. SYNTHESIS OF BROMIC AND IODIC ADPITION COMPOUNDS AND STUDY OF VIBRATIONAL SPECTRA

Shen Panwen Zhou Yongqia Wei Wenyan Che Yunxia

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

In this paper, Co(II), Ni(II), Cu(II) macrocyclic complexes and their bromic and iodic addition compounds were synthesized. Their far infrared spectra and Raman spectra were studied. The bond angles and stretching force constants of each compound were obtained by conmal coordinate analysis of stretching vibration of MN_4 part. The existing form of bromin and odine was preliminarily determined. Stacked structure and bonding of each compound of bromic and iodic addition compounds were discussed.

Keywords: bromic and iodic addition compound vibrational spectra metallomacrocyclic complex