

Me₄Bzo₂[14]六烯(2-)_N₄ 金属配合物的结构和反应性研究

II. ML 和 MLX_n 型配合物的电子吸收光谱研究

申泮文 周永洽 魏文燕 车云霞

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文研究了 ML 及 MLX_n 型配合物电子吸收光谱的电荷转移谱带, 求得了所用 N₄ 大环配体的光学电负性值, 证实金属的形式 D_q 值与成键有关, 对阐明有关化合物的结构提供了新的证据。

关键词: 电子吸收光谱 光学电负性 溴碘加成物 金属大环配合物

M(C₂₂H₂₂N₄)和 M(C₂₂H₂₂N₄)X_n 型配合物(M = Co(II)、Ni(II)、Cu(II); X = Br、I)的电子吸收光谱不能用简单的晶体场理论处理, 而必须用分子轨道理论⁽¹⁾, 至今在文献上均无详细研究。但这类体系各种感兴趣的性质无不与电子结构有密切关系, 寻找实用的处理其电子吸收光谱的方法是重要的。本文在最早 Jorgensen⁽²⁾ 发展的方法的基础上, 引进若干简化假设, 研究了上述体系的电荷转移谱带, 取得了有意义的结果。

实验部分

用 UV-240 型电子吸收光谱仪, 在 200~700nm 间扫描。自由配体以二甲基甲酰胺(DMF) 为溶剂和参比。配合物的溶剂仍为 DMF, 以同浓度自由配体为参比。实验结果见表 1 和表 2。

表 1 自由配体电子吸收光谱数据*

Table 1 Electronic Absorption Spectral

Data of Free Ligand			
C ₂₂ H ₂₄ N ₄	nm	cm ⁻¹	data of ref. (3)
v ₁	256 (19400)	39100	255nm(18400)
v ₂	272 (25100)	36800	269nm(15100)
v ₃	343 (52300)	29200	340nm(39700)

Note: * Data in parentheses are mole absorbance

表 2 配合物电子吸收光谱数据*

Table 2 Electronic Absorption Spectral

Data of Complexes					
complexes	v ₁ (cm ⁻¹)	v ₂ (cm ⁻¹)	v ₃ (cm ⁻¹)	v ₄ (cm ⁻¹)	v ₅ (cm ⁻¹)
CoL	36800 (13700)	33900 (10300)	21300 (1200)		
CoLI _{3,22}	38500	35100	21700 (2000)		
CoLBr _{7,90}	37900 (14000)	35700 (12800)	23300 (3600)		
NiL	37500 (12000)	35600 (8600)	25500** (28600)	23700** (8600)	17100** (5100)
NiLI _{2,22}	37900 (6000)	35100 (6600)	25200 (8600)	23100 (8000)	16800 (4000)
NiLBr _{3,09}	38500	35500	25100 (7100)	23000 (4300)	16400 (2300)
CuL	37900 (14800)	35100 (17100)	26300** (43300)	24200** (16000)	15750** (1700)
CuLI _{3,57}	38000 (10300)	35000 (10000)	25400 (11800)	23200 (7600)	
CuLBr _{4,47}	37900 (16300)	35000 (16900)	24000 (10600)		

Note: * Data in parentheses are mole absorbance.

** These bands have been reported in reference.

数据分析

轨道能级图和跃迁

上文我们确定化合物有 D_{2h} 对称性。电子吸收光谱对于分子对称性一般不如振动光谱那么敏感, 为简化处理, 我们按 D_{4h} 分析。图 1(a)和(b)就是我们建议

的有和没有 π 成键时以生色基 MN_4 为中心的定性 MO 能级图(参看文献[5])。参照上文 Co(II) 化合物 π 成键可忽略, 适用图 1(b)的一套轨道; Ni(II)和 Cu(II)化合物有 π 成键, 适用图 1(a)。由此 Co(II)、Ni(II)、Cu(II)物种的基态应分别为 ${}^2B_{2g}$ 、 ${}^1A_{1g}$ 和 ${}^2B_{1g}$, 观察到的谱带可作如下归属:

Co(II)(d^7 组态)化合物

- v_1 ${}^2B_{2g} \longrightarrow {}^2E_u$
 $[(a_{1g})^2(b_{2g})^1 \longrightarrow (a_{1g})^2(b_{2g})^1(e_u)^1]$
- v_2 ${}^2B_{2g} \longrightarrow {}^2E_u$
 $[(e_g)^2(b_{2g})^1 \longrightarrow (a_{1g})^2(e_u)^1]$
- v_3 ${}^2B_{2g} \longrightarrow {}^2E_u$
 $[(e_u)^4 \cdots (b_{2g})^1 \longrightarrow (e_u)^3 \cdots (b_{2g})^2]$

Ni(II)(d^8 组态)化合物

- v_1 ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2u}$
 $[(e_g)^4(b_{2g})^2 \longrightarrow (e_g)^3(b_{2g})^2(e_u)^1]$
- v_2 ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u$
 $[(e_g)^4(b_{2g})^2 \longrightarrow (e_g)^3(b_{2g})^2(a_{2u})^1]$
- v_3 ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u$
 $[(b_{2g})^2 \longrightarrow (b_{2g})^1(e_u)^1]$
- v_4 ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u$
 $[(e_u)^4 \cdots (b_{2g})^2 \longrightarrow (e_u)^3 \cdots (b_{2g})^2(b_{1g})^1]$
- v_5 $d-d$ 型

Cu(II)(d^9 组态)化合物

- v_1 ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2u}$
 $[(e_g)^4(b_{2g})^2(b_{1g})^1 \longrightarrow (e_g)^3(b_{2g})^2(b_{1g})^1(e_u)^1]$
- v_2 ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_u$
 $[(e_g)^4(b_{2g})^2(b_{1g})^1 \longrightarrow (e_g)^3(b_{2g})^2(b_{1g})^1(a_{2u})^1]$
- v_3 ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_u$
 $\left\{ \begin{aligned} &[(b_{1g})^1 \longrightarrow (e_u)^1] \\ &[(b_{2g})^2(b_{1g})^1 \longrightarrow (b_{2g})^1(b_{1g})^1(e_u)^1] \end{aligned} \right.$
- v_4 ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_u$
 $[(e_u)^4 \cdots (b_{1g})^1 \longrightarrow (e_u)^3 \cdots (b_{1g})^2]$
- v_5 $d-d$ 型

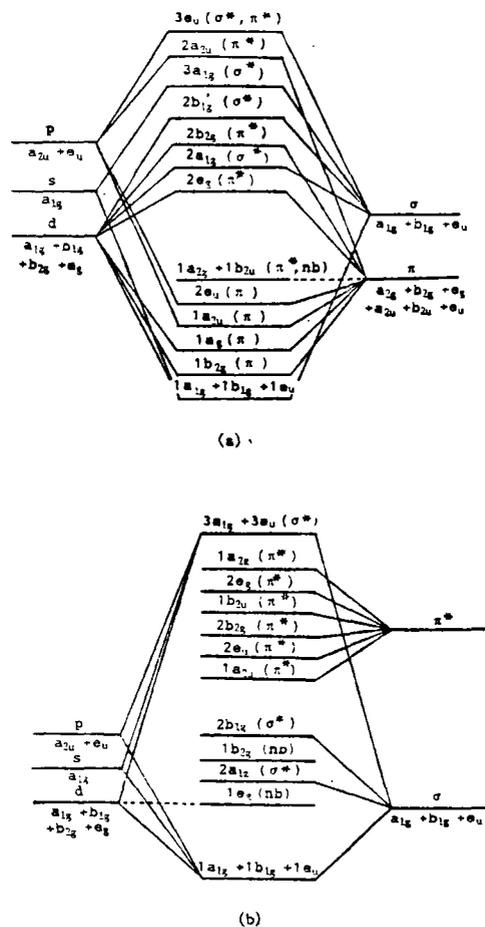


图 1 生色基 MN_4 的 MO 能级图
 (a)有 π 成键; (b)没有 π 成键

Fig.1 MO energy level scheme of chromophore MN_4
 (a) with π bonding
 (b) without π bonding

据此, Co(II)物种的 v_1 、 v_2 谱带是 MLCT 型的, v_3 为 LMCT 型。Ni(II)和 Cu(II)物种的 v_1 、 v_2 、 v_3 为 MLCT 型, v_4 为 LMCT 型, v_5 仍属 $d-d$ 跃迁类型。这两条 v_5 谱带的位置仍在四方平面 Ni(II)、Cu(II)化合物的常见范围内, 虽其 ϵ 值高达 $10^3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 显然是因轨道广泛混合使宇称禁阻有效解除的缘故。本文对 v_5 将不再作进一步讨论。

MLCT 谱带的分析

最早由 Jorgensen 提出的一种半经验方法认为^[2,5], 电荷转移跃迁与金属和配体轨道的光学电负性、金属轨道间隔以及电子成对能 D 有关。如统一比较向 e_u 轨道的跃迁, 对我们的体

系适用如下公式:

$$\text{Co(II)化合物: } \nu_1 \quad 30000[\chi(\text{M})-\chi(\text{L})]-0.86Dq+D$$

$$\nu_2 \quad 30000[\chi(\text{M})-\chi(\text{L})]-7.42Dq+D$$

$$\text{Ni(II)化合物: } \nu_1 \quad 30000[\chi(\text{M})-\chi(\text{L})]-\frac{1}{3}D$$

$$\nu_3 \quad 30000[\chi(\text{M})-\chi(\text{L})]-7.42Dq-\frac{1}{3}D$$

$$\text{Cu(II)化合物: } \nu_1 \quad 30000[\chi(\text{M})-\chi(\text{L})]-\frac{2}{3}D$$

$$\nu_3 \quad 30000[\chi(\text{M})-\chi(\text{L})]-17.42Dq-\frac{4}{3}D$$

这里的 $\chi(\text{M})$ 和 $\chi(\text{L})$ 分别是金属和配体轨道(即 e_u 轨道)的光学电负性, Co(II)、Ni(II)、Cu(II) 的 $\chi(\text{M})$ 可分别取值 1.9、2.2 和 2.3^[5]。D 是电子成对能参数, 对 d 电子近似有 $D=7B$, B 是 Racah 参数, 可近似取 $B=1000\text{cm}^{-1}$ 。公式中 D 前面的系数取决于跃迁前后的 d 电子组态和总自旋量子数^[5]。如跃迁不从最低的 d 轨道开始, 还要减去跃迁起始轨道相对于最低 d 轨道的能量。公式中的这一项是借用晶体场理论的处理结果^[6]和参照图 1 得到的。现在, 每个化合物都有 2 条可用谱带, 公式中实际上只有 Dq(可称形式 Dq)和配体作为 π 接受体的光学电负性 $\chi(\text{L}_\pi)$ 两个待定参数, 计算结果见表 3 和表 4。

表3 计算的形式 Dq 值

Table 3 Calculated Formal Dq Values

compounds	Dq(cm ⁻¹)	compounds	Dq(cm ⁻¹)	compounds	Dq(cm ⁻¹)
CoL	442	NiL	1617	CuL	1470
CoLI _{3,22}	518	NiLI _{2,22}	1712	CuLI _{3,57}	1527
CoLBr _{7,90}	335	NiLBr _{3,09}	1806	CuLBr _{4,47}	1602

表4 配体的光学电负性 $\chi(\text{L}_\pi)$

Table 4 Optical Electronegativity Data $\chi(\text{L}_\pi)$ of Ligand

compounds	calcd.	calcd.	compounds	calcd.	calcd.	compounds	calcd.	calcd.
	from ν_1	from ν_2		from ν_1	from ν_3		from ν_1	from ν_3
CoL	0.89	0.89	NiL	0.87	0.87	CuL	0.88	0.88
CoLI _{3,22}	0.84	0.84	NiLI _{2,22}	0.86	0.86	CuLI _{3,57}	0.88	0.88
CoLBr _{7,90}	0.86	0.86	NiLBr _{3,09}	0.84	0.84	CuLBr _{4,47}	0.88	0.88

LMCT 谱带的分析

按上述类似方法推得适用于各个化合物的公式:

$$\text{Co(II)} \quad \nu_3 \quad 30000[\chi(\text{L})-\chi(\text{M})]+7.42Dq+\frac{1}{3}D$$

$$\text{Ni(II)} \quad \nu_4 \quad 30000[\chi(\text{L})-\chi(\text{M})]+17.42Dq-\frac{4}{3}D$$

$$\text{Cu(II)} \quad \nu_4 \quad 30000[\chi(\text{L})-\chi(\text{M})]+17.42Dq$$

现在公式中只有 $\chi(L)$ 是待定的, 它是配体 σ 轨道的光学电负性, 可写作 $\chi(L_\sigma)$, 计算结果见表 5.

表 5 配体的光学电负性 $\chi(L_\sigma)$ Table 5 Optical Electronegativity Data $\chi(L_\sigma)$ of Ligand

compounds	$\chi(L_\sigma)$	compounds	$\chi(L_\sigma)$	compounds	$\chi(L_\sigma)$
CoL	2.42	NiL	2.36	CuL	2.56
CoLi _{3.22}	2.42	NiLi _{2.22}	2.29	CuLi _{3.57}	2.50
CoLBr _{7.90}	2.52	NiLBr _{3.09}	2.23	CuLBr _{4.47}	2.48

讨 论

本文多处引入了近似假设, 而引人注目的是, 表 4 由每个化合物各 2 条谱带以及表 5 得到的 $\chi(L_\pi)$ 和 $\chi(L_\sigma)$ 却对 9 个试样都十分一致, $\chi(L_\pi)=0.84\sim 0.89$, $\chi(L_\sigma)=2.23\sim 2.56$. 这一结果有力地支持了本文所用的方法. 有关大环配体的光学电负性值尚属首次报道.

表 3 的形式 Dq 值因计算方法近似性而预计会有误差. 但是 Cu(II) 的形式 Dq 仍接近于八面体场的常见值, 这显然与铜离子较难被氧化有关. Ni(II) 的高于八面体场的常见值, 这也许与镍离子较易被氧化有关. Co(II) 的低于四面体场的常见值, 这是尚难解释的一个问题. Ni(II)、Cu(II) 化合物可通过模板反应直接合成, 而 Co(II) 化合物只能用钴盐与自由配体反应合成, 这就提示了 Co(II) 化合物的特殊性.

本文研究的试样同时显示 MLCT 和 LMCT 两类跃迁, 其中允许的 MLCT 跃迁有多个, 谱带一般也较强. 系统地研究这类光谱对于探讨 D-A 型配合物的结构和形成条件可能是重要的.

参 考 文 献

- [1] Hall, G.S., Soderberg, R.H., *Inorg. Chem.*, **7**, 2300(1968).
- [2] Jorgensen, C.K., *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 101(1970).
- [3] 陈声昌等译, “无机合成”, 科学出版社, **20** 卷, 314 页(1986).
- [4] L'Eplattenier, F.A., Pugin, A., *Helv. Chim. Acta.*, **58**, 917(1975).
- [5] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., 218(1984).
- [6] Krishnamurthy, R., Schaap, W.B., *J. Chem. Educ.*, **46**, 799(1969).

**RESEARCH ON THE STRUCTURE AND REACTIVITY OF
Me₄Bzo₂[14] HEXAENATO(2-)N₄ METAL COMPLEXES
II. STUDY ON THE ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF ML
AND MLX_n TYPE COORDINATION COMPLEXES**

Shen Panwen Zhou Yongqia Wei Wenyan Che Yunxia

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

In this paper, the charge transfer bands in electronic absorption spectra of ML and MLX_n type coordination complexes were studied by semiempirical method. Optical electronegativity values of ligand in each complex were obtained. It confirmed that formal *Dq* value of metal ion is relevant to the bonding. The new evidence that explains the structure of relevant compounds was presented. A kind of possible method for researching the spectrum of the system that can't be dealt with by simple crystal field theory was given.

Keywords: electronic absorption spectra bromic and iodic addition compounds
 metallomacrocyclic complexes