

VO(PMBP)₂ · nL 型加合物的合成和性质研究

诸葛卸梅 陈克 施恩惠*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

本文合成了四个 VO(PMBP)₂ · nL 型加合物, 元素分析确定其组成为 VO(PMBP)₂ · 2H₂O、VO(PMBP)₂ · py、VO(PMBP)₂ · β-MP · H₂O、VO(PMBP)₂ · γ-MP, 其中 PMBP、py、β-MP、γ-MP 分别为 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑酮-5, 吡啶, 3-甲基吡啶, 4-甲基吡啶。通过摩尔电导、差热热重分析、红外光谱、电子光谱、顺磁共振波谱等方法研究了加合物的性质。

关键词: 氧钒(IV) β-二酮 加合物

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑酮-5 (简称 PMBP) 是重要的整合萃取剂, 广泛地应用于金属离子的溶剂萃取^[1], 萃取体系中加入中性配体常发生协萃作用, 这种作用可以通过形成加合物来解释^[2]。本文合成了 VO(PMBP)₂ · nL 类型加合物, n 为 1 或 2 其中 L 为 H₂O、py (吡啶)、β-MP (3-甲基吡啶)、γ-MP (4-甲基吡啶), 并通过元素分析, 摩尔电导、热分析、红外光谱、电子光谱、顺磁共振波谱等对加合物进行了系统的研究。

实 验 部 分

1. 试剂

VO(SO₄)₂ · γ-MP 为 CP 级试剂, 其余均为 AR 级试剂。

2. 仪器

美国 Perkin Elmer 240 元素分析仪; 国产 DDS-11A 型电导率仪; TG、DTA 测定用北京光学仪器厂 PCT-1 差热天平; 美国 Nicolet 5 DX 富里埃变换红外光谱仪, 用 KBr 压片法; 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. 加合物合成

加合物参照文献^[3]方法合成, 元素分析数据列于表 1。

结 果 和 讨 论

1. 加合物的热分析

加合物 TG 曲线的第一台阶温度范围为 60-185℃, TG 计算 (表 2) 及对第一步热分解产物进行红外分析表明失去水或吡啶类碱, 该步骤为吸热过程, 第一台阶以后的 TG 和 DTA 曲

本文于1989年3月1日收到。

* 八七届本科毕业生。

表 1 加合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of Adducts $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot n\text{L}(\%)$

coord. compd.	element content	C		H		N	
		exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.
		value	value	value	value	value	value
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		61.47	62.10	4.21	4.60	8.49	8.52
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \text{py}$		66.32	66.86	4.50	4.46	9.92	10.00
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \beta\text{-MP} \cdot \text{H}_2\text{O}$		65.73	65.57	4.91	4.82	9.51	9.56
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \gamma\text{-MP}$		66.84	67.22	4.95	4.65	9.18	9.80

线均类似, 其分解过程可表示如下:

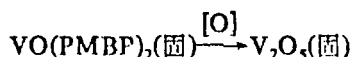
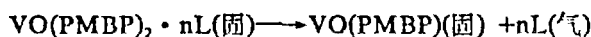


表 2 加合物热重分析数据

Table 2 Thermo-Gravimetric Analysis of Adducts $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot n\text{L}$

compound	temp. of first loss(°C)	first loss(%)		total loss(%)	
		exptl.	calcd.	exptl.	calcd.
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60-128	4.5	5.5	85.5	86.2
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \text{py}$	118-160	11.2	11.3	89.0	87.0
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \beta\text{-MP} \cdot \text{H}_2\text{O}$	125-185	15.3	15.1	87.0	87.6
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \gamma\text{-MP}$	116-170	13.3	13.0	86.7	87.3

2. 加合物的摩尔电导

在丙酮溶液中摩尔电导为 $5-13.5\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明加合物都是非电解质⁽⁴⁾。

3. 红外光谱

表 3 加合物红外光谱部分数据

Table 3 Infrared Data of Adducts $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot n\text{L}(\text{cm}^{-1})$

compound	$\nu_{(\text{V}-\text{O})}$	$\nu_{(\text{V}-\text{O})}$ sensitive modes
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	960s 900s	570m 518m 475m
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \text{py}$	960s,b	562m 515m 465m
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \beta\text{-MP} \cdot \text{H}_2\text{O}$	975s 956m	568m 510m 470m
$\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \gamma\text{-MP}$	969s 958m	560m 510m 498m 462m,b

m: medium, s: strong, b: broad

加合物红外光谱参照文献⁽³⁾归属, 红外光谱数据列于表 3。固体 $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱和文献⁽³⁾中 $\text{VO}(\text{PMBP})_2$ 的相似, 在 900cm^{-1} 处显示 $\nu_{\text{V}-\text{O}}$ 谱带, 在 $900-850\text{cm}^{-1}$ 范围显示较低 $\nu_{\text{V}-\text{O}}$ 谱带表明 $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物具有聚合链的结构。与文献⁽³⁾ $\text{VO}(\text{PMBP})_2$ IR 谱图不同之处, $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 960cm^{-1} 左右处谱带强度变大, 而 900cm^{-1} 处谱带强度变弱。对于 $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \text{py}$ 、 $\text{VO}(\text{PMBP})_2 \cdot \beta\text{-MP}$ 、

H₂O、VO(PMBP)₂· γ -MP 900cm⁻¹ 处谱带完全消失, 在 975-956cm⁻¹ 处显示强谱带, 表明不存在链状结构。

4. 电子光谱

表 4 加合物电子光谱数据

Table 4 Electronic Spectra Data of Adducts VO(PMBP)₂·nL

compound	position of bands(extinction coefficient)			
	B ₂ →E ₁		B ₂ →B ₁	
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon(1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon(1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
VO(PMBP) ₂ ·2H ₂ O	14205	60.5	16835	52.2
VO(PMBP) ₂ ·py	13228	45.4	16949	41.1
VO(PMBP) ₂ · β -MP·H ₂ O	13298	47.5	16892	43.0
VO(PMBP) ₂ · γ -MP	13263	44.7	16892	38.5

VO(PMBP)₂·nL 电子光谱分别在 13228-14205cm⁻¹ 和 16835-16949cm⁻¹ 范围显示两个配位场谱带(表 4), 即谱带 I 和谱带 II。按照 BG⁽⁶⁾ 能级图, 谱带 I、II 分别归属于 $b_2(dxz, dyz) \rightarrow e(dxz, dyz)$ 和 $b_2(dxy) \rightarrow b_1(dx^2-y^2)$, 与 H₂O 相比, 吡啶类谱带 I 红移较显著, 谱带 II 位移较小, 而谱带 III $b_2(dxy) \rightarrow a_1(dz^2)$ 完全被宽的荷移谱带所掩盖, 且谱带 I 很宽, 说明 dxz, dyz 发生了微小分裂。

5. 顺磁共振波谱

室温 VO(PMBP)₂·nL 在氯仿溶液中 EPR 谱具有八条超精细分裂谱线, 而在液氮温度下 VO(PMBP)₂·nL 氯仿溶液 EPR 谱显示 VO(II) 离子典型的各向异性特征, 利用 Mn²⁺ 定标并计算出波谱参数列于表 5。

表 5 加合物 EPR 参数和键参数

Table 5 EPR Parameters and Bonding Coefficients for Adducts VO(PMBP)₂·nL

compound	g_0	$A_0(\text{G})$	g_{11}	$g_{\perp}$	$A_{11}(\text{G})$	$A_{\perp}(\text{G})$	K	β_1^2	$\beta_{\perp}^2$	c_{π}^2
VO(PMBP) ₂ ·2H ₂ O	1.970	106.8	1.943	1.981	183.4	68.8	0.76	0.92	0.80	0.97
VO(PMBP) ₂ ·py	1.971	105.0	1.945	1.981	180.7	66.8	0.75	0.92	0.78	0.90
VO(PMBP) ₂ · β -MP·H ₂ O	1.971	104.6	1.944	1.980	181.1	66.4	0.75	0.92	0.78	0.95
VO(PMBP) ₂ · γ -MP	1.972	104.7	1.945	1.981	182.0	66.6	0.74	0.92	0.77	0.90

室温各向同性 EPR 参数 g_0 值均低于 $g_e(2.0023)$, g_0 值的降低与基态 $dx y$ 和低激发态间自旋-轨道耦合有关。超精细耦合常数 A_0 值随配合物共价性增大而降低, 相对于 H₂O, 吡啶类 A_0 值降低说明加合物共价性增大。

各向同性和各向异性 EPR 参数关系如下⁽⁷⁾:

$$A_0 = (A_{11} + 2A_{\perp}) / 3$$

$$g_0 = (g_{11} + 2g_{\perp}) / 3$$

偶合常数 A 与直接偶极项 p 和由 g 值各向异性引起的间接偶极相互作用有关⁽⁷⁾。

$$A_{11} = -pK - \frac{4}{7}\beta_1^2p - (g_e - g_{11})p - \frac{3}{7}(g_e - g_{\perp})p$$

$$A_{\perp} = -pK + \frac{4}{7}\beta_1^2p - \frac{11}{4}(g_e - g_{\perp})p$$

$$g_{\parallel} - g_{\perp} = 8\beta_1^2\beta_2^2\lambda / \Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2B_1)$$

$$g_{\parallel} - g_{\perp} = 2\beta_2^2c_{\pi}\lambda / \Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2E_1)$$

其中 β_2 、 β_1 和 c_{π} 分别为 d_{xy} 、 dx^2-y^2 和 d_{yz} 、 dxz 轨道系数, K 表示钒核处未偶电子密度费米接触项, λ 为钒自旋-轨道偶合常数, 取⁽⁸⁾ $p=136\text{G}$, $\lambda=170\text{cm}^{-1}$, 用各向异性 EPR 参数和电子光谱数据可计算出加合物的 K 、 β_1^2 、 β_2^2 、 c_{π} , 列于表 5。

由表可见, EPR 谱参数 g 、 A 值与 VO(IV) 配合物文献值⁽⁸⁾ 相近, 键参数 β_1^2 值接近于 1, 表明未偶电子主要定域在钒离子的 d_{xy} 轨道上。 β_1^2 是平面内 σ 键的量度, 通常遵循配体 σ 给予体强度, 即 β_1^2 随共价性的增加而降低, 而 $(c_{\pi})^2$ 可以作为平面外 π 键的量度, 表 5 $(c_{\pi})^2$ 数据说明吡啶类加合物中电子发生更大的离域。

参 考 文 献

- (1) 徐辉远, 金属络合物的溶剂萃取, 中国工业出版社, 北京, p.113 (1971)。
- (2) Akaiwa, H., Kawamoto, H., Izumi, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 65(1976).
- (3) Menzel, E.R., Lorenz, D.R., Wasson, J.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 993(1976).
- (4) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- (5) Caira, M.R., Haigh, J.M., Nassimbeni, L.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3171(1972).
- (6) Ballhausen, C.J., Gray, H.B., *Inorg. Chem.*, **1**, 111(1962).
- (7) Salagram, M., Satyanarayana, N., Radhakrishna, S., *Polyhedron*, **5**, 1171(1986).
- (8) Yen, T.F., *Electron Spin Resonance of Metal Complexes*, New York, P.111-130(1969).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION FOR VO(PMBP)₂ · nL ADDUCTS

Zhuge Xicmcu Chen Ke Shi Enhui

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Four adducts of the type VO(PMBP)₂ · nL having composition VO(PMBP)₂ · 2H₂O, VO(PMBP)₂ · py, VO(PMBP)₂ · β -MP · H₂O and VO(PMBP)₂ · γ -MP have been synthesized. All adducts are proved to be nonelectrolytes by conductance measurement. The TG and DTA curve of all these compounds show a first endothermic process corresponding to the loss of water or bases coordinated to vanadium. The assignment of stretching frequencies of V=O, V-O in these adducts were made. The UV spectra of VO(PMBP)₂ · nL exhibits two $d-d$ transition bands. The EPR parameters and bonding coefficients for these adducts are also reported.

Keywords: oxovanadium(IV) β -diketone adduct