

表1 配合物的元素分析结果(%，计算值按 TTTAP = C₂₄H₁₆N₈S₈)Table 1 Elemental Analysis of Title Compounds (%，calcd. from TTTAP = C₂₄H₁₆N₈S₈)

coord. compds.	C	H	N
VO ⁺ TTTAP · H ₂ O	38.13(38.04)	2.21(2.39)	14.46(14.78)
Mn ²⁺ TTTAP · 2H ₂ O	37.96(37.74)	2.27(2.64)	14.83(14.67)
(Mo ⁶⁺ OTTTAP) ₂ O	36.96(36.36)	2.35(2.34)	14.03(14.13)

二. 红外光谱: 原料 DCDT 的特征谱带 $\nu_{C=N}$ (2221cm⁻¹, s), $\nu_{C=C}$ (1496cm⁻¹, s), $\nu_{C=C}+\nu_{C-S}$ (1164cm⁻¹, vs)和 π_{C-CN} (1106cm⁻¹, m), 在配合物谱中或基本消失、或强度减弱并稍有位移; 配合物在 750, 870, 1070, 1120, 1285 和 1335cm⁻¹ 处显示出四氮杂卟啉骨骼的特征吸收。这表明二腈 DCDT 已经吡咯化而缩聚成共轭大环。DCDT 谱带 2910cm⁻¹(ν_{CH})和 840cm⁻¹(ν_{C-S})在配合物谱中频率略增大、强度稍减弱。锰、钒配合物在 3400cm⁻¹ 处显示出水峰 ν_{OH} , 在 560cm⁻¹ 附近呈现配位水分子的 ρ_w (H₂O)振动吸收, 表明水分子可能参与轴向配位。

三. 电子光谱: 配合物的电子光谱同金属酞菁的极为相似, 均属四氮杂卟啉大环的 $\pi^b \rightarrow \pi^*$ 跃迁⁽²⁾。在浓硫酸介质中, 钒、锰和钼配合物的带 I (B 带) 分别位于 697(4.49)、708(4.73)和 670nm(4.34), 带 IV (Q 带) 分别位于 320(4.41)、360(4.34)和 300nm(4.72)。此二带的 λ_{max} 按金属离子排序均为 Mn²⁺ > VO²⁺ > MoO³⁺。但在 DMSO、DMF、 α -氯萘等有机介质中却为 Mn²⁺ > MoO³⁺ > VO²⁺, 且钼配合物带 I 与 IV 的间距随介质极性的降低而明显减小。这表明 (Mo⁶⁺OTTTAP)₂O 在有机介质中可能仍以二聚体存在。

四. EPR 波谱: 如表 2 所示, 钒和钼配合物的 EPR 谱显示出了轴对称性, 这同预期大环中四个吡咯氮原子与金属离子成平面正方形配位, 另有氧原子沿 Z 轴参与配位相吻合。从合成条件及 EPR 谱可以推断, 在配合物中钼为正 5 价。

表 2 配合物粉末样品的自旋 Hamiltonian 参量

Table 2 Spin Hamiltonian Parameters from the Powder EPR Spectra of Coordination Compounds at Room Temperature

parameter	VO ⁺ TTTAP · H ₂ O	(Mo ⁶⁺ OTTTAP) ₂ O	Mn ²⁺ TTTAP · 2H ₂ O
$g_{ }$	1.954 ± 0.002	1.962 ± 0.002	
g_{\perp}	1.957 ± 0.002	1.963 ± 0.002	
$A_{ }$	0.0066 ± 0.0002 cm ⁻¹	0.0041 ± 0.0002 cm ⁻¹	$g_{av} = 1.963 \pm 0.002$
A_{\perp}	0.0047 ± 0.0002 cm ⁻¹	0.0026 ± 0.0002 cm ⁻¹	

参 考 文 献

- [1] Schramm, C.J., Hoffman, B.M., *Inorg. Chem.*, **19**, 383(1980).
- [2] 秦子斌、彭正合等, 武汉大学学报(自然科学版), **2**, 65(1985); **1**, 81(1989).
- [3] Yasumasa, Sud et al., JP 01,130,979; JP 01,130,980; JP 01,130,982; JP 01,130,986(1986).
- [4] Simmons, H.E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4756(1962).

TRANSITION METAL COORDINATION COMPOUNDS OF MACROCYCLIC LIGAND

VI. SYNTHESSES AND CHARACTERIZATION OF TETRA

(1,4-DITHIACYCLOHEXENE)TETRAAZAPORPHYRIN

COORDINATION COMPOUNDS WITH V(IV), Mn(II), AND Mo(V) IONS

Wu Gefei Chen Xiaogui Yao Shengpen Peng Zhonghe Qin Zibin

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

In the basis of reference ⁽⁶⁾ and ⁽⁷⁾, the title compounds VCl_2TTTAP , $MnTTTAP$, and $MoO(OH)TTTAP$ have been synthesized according to the solid reaction method from prepared 2,3-dicyano-1,4-dithiacyclohexene and metal acetate. Study has been made of the infrared and electronic spectra for the transition metal coordination compounds of this ligand in combination with reference ⁽⁶⁾. The TTTAP system is similar to Pc and TAP (tetraazaporphyrin) et al. systems in infrared and electronic spectra.

Keywords: thio-tetraazaporphyrin coordination compound synthesis IR spectrum
UV spectrum EPR spectra vanadium manganese molybdenum