

邻苯二酚衍生物与稀土元素的配位反应

II. 铈(IV)配合物显现颜色机理的探讨

邓建成* 钟超凡 赵鸿斌 童珏*

(湘潭大学化学系, 湘潭 411105)

用实验与量子计算对邻苯二酚类衍生物与铈(IV)生成的配合物显现颜色的机理进行了探讨, 认为是由配体上大 π 键电子向中心金属离子跃迁所产生的 $L \rightarrow M$ 荷移所致。

关键词: 铈 邻苯二酚衍生物 机理

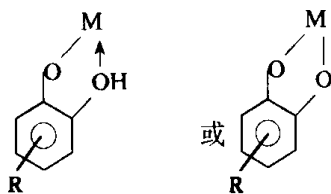
邻苯二酚类衍生物是一类十分重要的抗氧化剂和螯合剂, 能与多种金属离子发生配位反应。前文报道了该类化合物与铈(III)生成的无色配合物能在空气作用下氧化生成铈(IV)配合物并显现颜色^[1], 本文用实验与量子计算对其显色的成因进行了探讨。

1 铈(IV)配合物显现颜色的成因

根据配位场理论, 配合物显颜色往往是由于配体场使中心离子的 d 轨道或 f 轨道能级分裂而致使产生“ $d-d$ ”跃迁或“ $f-f$ ”跃迁的缘故^[2]。但 Ce^{4+} 离子的电子构型为 $4f^05d^0$, 不存在上述二种形式的电子跃迁, 而邻苯二酚类配体本身以及与铈(III)形成的配合物在可见区均无吸收^[1], 这表明铈(IV)配合物显颜色的原因也不是配体本身的光谱所致。

配合物显现颜色的另一重要原因是 $L \rightarrow M$, $M \rightarrow L$ 或 $M \rightarrow M$ 荷移跃迁。该类试剂的铈(IV)配合物不应有不同氧化态的同种金属离子之间的 $M \rightarrow M$ 跃迁; 又因 Ce^{4+} 离子有较强的氧化性, 配体有较强的还原性, 故也不应有 $M \rightarrow L$ 跃迁。初步认定, 铈(IV)配合物显现颜色只能由 $L \rightarrow M$ 跃迁引起。但铈(IV)配合物中的 $L \rightarrow M$ 荷移是配位原子与金属离子间的跃迁还是整个配体与金属离子间的跃迁? 我们作了进一步的探讨。

1976年, A. grawall, M. D 等认为邻苯二酚类试剂与金属离子配合物的结构为:



其中 R 为取代基^[3]。对铈配合物来说, 铈(III)配合物结构应为前一种形式, 铈(IV)配合物应为后一种结构。配体中, 二个酚羟基氧与铈(IV)配位成键有二种方式, 或是以 sp^3 杂化后与 Ce^{4+} 配位, 或是以 sp^2 杂化后与 Ce^{4+} 配位成键。前者, 二个氧原子均不能与苯环共轭; 而后一种方

收稿日期: 1995-09-27。

* 通讯联系人。

第一作者: 邓建成, 男, 47岁, 副教授; 从事配位化学与无机合成的研究。

式,二个氧原子与 Ce^{4+} 离子配位成键后,在与分子平面垂直且未参与杂化的 $2p_z$ 轨道上均有一对孤电子与苯环共轭,生成 π_{6}^{10} 离域键。显然,配合物更倾向以后一种方式成键。

由于 π_{6}^{10} 键电子云密度大,给电子的能力较强,且铈(IV)中心离子具有强的极化作用,从而使配体 π_{6}^{10} 上的电子向中心离子跃迁而产生 $L \rightarrow M$ 荷移,且其跃迁能又恰好在可见区内,所以其配合物显现颜色。

2 铈(IV)配合物中 $L \rightarrow M$ 荷移光谱的验证

2.1 配体苯环上取代基对荷移的影响

如果上述讨论是真实的,铈(IV)配合物的颜色将受配体苯环上取代基 R 对 π_{6}^{10} 电子给予能力大小的影响。如果取代基为吸电子基时,大 π 键给电子能力将相对减弱,即 $L \rightarrow M$ 荷移所需能量增加,吸收光谱应紫移;如果取代基为推电子基,则大 π 键给电子能力相对增强,其 $L \rightarrow M$ 荷移所需能量减少,吸收光谱应红移。为此,分别测定了铈(IV)与连苯三酚,邻苯二酚,3,4-二羟基苯甲酸,邻苯二酚-3,5-二磺酸钠(Tiron)生成的配合物的吸收光谱(图1)。邻苯二酚与铈(IV)的配合物吸收峰为530 nm,当配体苯环上多了一推电子羟基的连苯三酚与铈(IV)生成配合物后,其吸收峰红移至540 nm,而当配体苯环上取代基为一吸电子的羧基(3,4-二羟基苯甲酸)与铈(IV)配位后,其吸收峰紫移至512 nm,配体苯环上有二个吸电子的磺酸基为取代基的Tiron与铈(IV)配合物的吸收峰,因 $L \rightarrow M$ 荷移所需能量更高而进一步紫移至506 nm。这些实验事实有力地证明了前述的显色机理。

2.2 对 $L \rightarrow M$ 荷移的量化计算

为进一步验证前述显色机理,采用河北师范学院化学系编辑的NDO(F)计算程序,对铈(IV)-邻苯二酚($[CeC_6H_4O_2]^{2+}$)和铈(IV)-连苯三酚($[CeC_6H_4O_3]^{2+}$)配离子进行了量化计算。配体中苯环的键长,键角数据取自文献[4],二个酚羟基氧与铈(IV)螯合环的键长和键角数据用文献[5,6]值估算,并在计算中进行了优化处理。所用计算参数列于表1^[7,8]。

表 1 C、H、O、Ce 的轨道指数、价轨道电离势和电负性

Table 1 Orbit Parameter (ξ), Ionization Potential (VO IP) and Electronegativities (χ) of C, H, O and Ce												
element	ξ_s	ξ_p	ξ_d	ξ_f	VO IP _s	VO IP _p	VO IP _d	VO IP _f	χ_s	χ_p	χ_d	χ_f
H	1.200	-	-	-	13.60	-	-	-	6.822	-	-	-
C	1.573	1.459	-	-	19.34	10.68	-	-	14.011	5.378	-	-
O	2.189	2.029	-	-	32.44	15.86	-	-	25.220	8.707	-	-
Ce	1.272	0.961	1.744	4.532	5.66	3.48	6.94	12.58	2.777	3.387	-	5.715

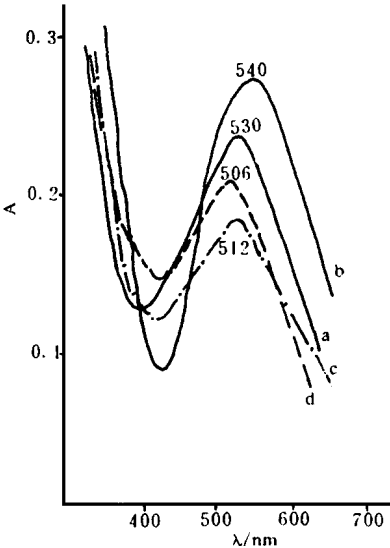


图 1 铈(IV)配合物的吸收光谱
Fig 1 Electronic spectra of Ce(IV) complexes
a Ce(IV)-catechol b Ce(IV)-pyro-gallol
c Ce(IV)-protocatechuic acid d Ce(IV)-Tiron

计算所得分子轨道能量分列表 2 和表 3。由计算所得的湮灭处理后的 S^2AA ($S^2AA = S(S + 1)$, $S = \sum S$) 值均趋于 0, 表明计算结果较为合理^[7]。

表 2 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ce}]^{2+}$ 的分子轨道能量 ($\times 219474.6 \text{ cm}^{-1}$)

Table 2 Orbit Energy of $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ce}]^{2+}$

sequence	energy	sequence	energy
1	- 3 71682	27	- 0 24880
2	- 3 00685	28	- 0 24506
3	- 2 75527	29	- 0 23964
4	- 2 28947	30	- 0 23125
5	- 2 16525	31	- 0 21364
6	- 2 10870	32	- 0 17153
7	- 2 03825	33	- 0 11598
8	- 1 68972	34	- 0 10702
9	- 1 60959	35	- 0 06430
10	- 1 41583	36	- 0 03887
11	- 1 36315	37	- 0 00308
12	- 1 35767	38	0 01095
13	- 1 16535	39	0 04596
14	- 1 16270	40	0 10892
15	- 1 09241	41	0 14445
16	- 0 97714	42	0 17161
17	- 0 97690	43	0 21667
18	- 0 91895	44	0 23969
19	- 0 77828	45	0 25148
20	- 0 77626	46	0 29694
21	- 0 76482	47	0 37731
22	- 0 45427	48	0 38348
23	- 0 33740	49	0 42198
24	- 0 26170	50	0 43412
25	- 0 26167	51	0 48484
26	- 0 25351	52	0 56667

$$S^2AA = 0.000777$$

$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ce}]^{2+}$ 配离子的 42 个价电子应分占从低能级到高能级的 21 个轨道。在表 2 中, 最高占据的第 21 轨道能量为 $-167858.56 \text{ cm}^{-1}$, 最低空轨道(第 22 轨道)能量为 $-99700.73 \text{ cm}^{-1}$, 故最高占据轨道与最低空轨道间的跃迁能:

$$\Delta E_1 = -99700.73 - (-167858.56) = 68157.8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

同样, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Ce}]^{2+}$ 配离子有 48 个价电子, 最高占据轨道为第 24 轨道, 最低空轨道为第 25 轨道, 它们的轨道能量分别为 $-156610.5 \text{ cm}^{-1}$ 和 -94867.9 cm^{-1} (表 3), 其荷移跃迁能:

$$\Delta E_2 = -94867.9 - (-156610.5) = 61742.6 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

比较 ΔE_1 和 ΔE_2 可知, 配体苯环上带有一推电子羟基的 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Ce}]^{2+}$ 配离子的荷移跃迁能比苯环上无任何取代基的 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ce}]^{2+}$ 配离子的小, 故 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Ce}]^{2+}$ 配离子的吸收光谱较 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ce}]^{2+}$ 配离子光谱红移:

$$\Delta\lambda = \frac{1}{\Delta E_1} - \frac{1}{\Delta E_2} = \frac{1}{68157.8} - \frac{1}{61742.6} = 15.24 \text{ (nm)}$$

与实验测出的红移 10 nm (参见图 1) 值相当接近。

表 3 [C₆H₄O₃Ce]²⁺ 的分子轨道能量(× 219474 6 cm⁻¹)

Table 3 Orbit Energy of [C₆H₄O₃Ce]²⁺

sequence	energy	sequence	energy
1	- 3 70411	29	- 0 33120
2	- 3 00682	30	- 0 32960
3	- 2 85999	31	- 0 32705
4	- 2 53012	32	- 0 32052
5	- 2 20212	33	- 0 23283
6	- 2 14172	34	- 0 21834
7	- 2 11864	35	- 0 17157
8	- 1 79217	36	- 0 11975
9	- 1 71646	37	- 0 11212
10	- 1 54688	38	- 0 06162
11	- 1 41312	39	- 0 03879
12	- 1 39670	40	0 01039
13	- 1 35849	41	0 05488
14	- 1 22544	42	0 06290
15	- 1 15636	43	0 12535
16	- 1 11956	44	0 17124
17	- 1 09572	45	0 19226
18	- 1 01056	46	0 22360
19	- 0 99266	47	0 24806
20	- 0 84611	48	0 27503
21	- 0 78644	49	0 31999
22	- 0 73203	50	0 32049
23	- 0 71755	51	0 39166
24	- 0 71357	52	0 43303
25	- 0 43225	53	0 43864
26	- 0 34609	54	0 46329
27	- 0 34292	55	0 51703
28	- 0 34076	56	0 58339

$S^2AA = 0.000264$

表 4 和表 5 分别为[C₆H₄O₂Ce]²⁺ 的第 21, 22 分子轨道和[C₆H₄O₃Ce]²⁺ 的 24, 25 分子轨道的原子轨道系数(所有分子轨道系数矩阵所占篇幅太大, 在这里不全数列出)。

表中*J* 为分子轨道顺序数, *I* 为参与组成分子轨道的各原子价轨道的贡献。其中 *I*= 1~ 12 分别为 6 个碳原子 2*s* 和 2*p* 轨道的贡献, *I*= 13~ 16(或 13~ 18)分别为 2 个(或 3 个)氧原子 2*s* 和 2*p* 轨道的贡献, *I*= 17~ 20(或 19~ 22)为铈原子 6*s*, 6*p*, 5*d* 和 4*f* 轨道的贡献, 其余为 4 个氢原子 1*s* 轨道的贡献。

最高占据轨道(即第 21 或第 24 轨道)主要由 6 个碳原子的 2*p* 轨道和 2 个(或 3 个)氧原子的 2*p* 轨道组成, 铈原子的价轨道贡献甚少, 碳, 氧原子的 2*s* 和 4 个氢原子的 1*s* 轨道也均无贡献, 表明该分子轨道主要是由碳, 氧原子的 2*p* 轨道组成的大 π 键。很有意思的是, 铈原子的 4*f* 轨道和 5*d* 轨道对该分子轨道也有一点点贡献, 说明铈原子可能也部分参与了大 π 离域键。最低空轨道(第 22 或 25 轨道)主要由铈的 4*f* 轨道(占 83. 7% 或 84. 2%) 组成。

以上结果表明, 该配合物的 L →M 荷移主要是配体中大 π 离域键上电子向中心 Ce⁴⁺ 离子的 4*f* 轨道跃迁。这进一步证明了前述配合物显颜色的机理。

表 4 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ce}]^{2+}$ 的 21, 22 轨道系数Table 4 The 21 and 22 Orbit Coefficient of $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ce}]^{2+}$

<i>I</i>	J	21	22
1		0 000000	0 000000
2		0 088385	0 021548
3		0 000000	0 000000
4		0 317275	0 011323
5		0 000000	0 000000
6		0 074671	0 026703
7		0 000000	0 000000
8		0 049325	0 027076
9		0 000000	0 000000
10		0 300887	0 010975
11		0 000000	0 000000
12		0 115381	0 021963
13		0 000000	0 000000
14		0 012963	0 000170
15		0 000000	0 000000
16		0 018156	0 000170
17		0 000000	0 000000
18		0 000001	0 001577
19		0 003380	0 041471
20		0 009557	0 837071
21		0 000000	0 000000
22		0 000000	0 000000
23		0 000000	0 000000
24		0 000000	0 000000

表 5 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Ce}]^{2+}$ 的 24, 25 轨道系数Table 5 The 24 and 25 Orbit Coefficient of $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Ce}]^{2+}$

<i>I</i>	J	24	25
1		0 000000	0 000000
2		0 083453	0 032066
3		0 000000	0 000000
4		0 095717	0 013532
5		0 000000	0 000000
6		0 137609	0 019059
7		0 000000	0 000000
8		0 000490	0 022209
9		0 000000	0 000000
10		0 158828	0 006636
11		0 000000	0 000000
12		0 070182	0 014457
13		0 000000	0 000000
14		0 006807	0 000389
15		0 000000	0 000000
16		0 006605	0 000038
17		0 000000	0 000000
18		0 427813	0 006789
19		0 000000	0 000000
20		0 000003	0 001568
21		0 001765	0 041311
22		0 010727	0 841946
23		0 000000	0 000000
24		0 000000	0 000000
25		0 000000	0 000000
26		0 000000	0 000000

2.3 讨论

NDO 法是一种半经验分子轨道方法,不能准确求算分子轨道能级的绝对值^[9],分子结构系数选择与真实结构数值存在偏差也影响计算结果,且计算中没有考虑基态与激发态轨道分布的差异,故其计算结果只能定性说明所提出的机理与 $L \rightarrow M$ 荷移相符合而不能精确计算其实验结果,所以铈(IV)-邻苯二酚和铈(IV)-连苯三酚配离子的吸收波长计算值(146.72 nm 和 161.96 nm)与实验值(530 nm 和 540 nm)相差较大。但该算法对同类型分子轨道能级的相对值仍可以较准确地反映,所计算的二个配合物吸收波长相差 15.24 nm,与实验值 10 nm 较接近,就是较好的说明。

致谢:北京大学化学系任镜清教授协助计算并指点。

参 考 文 献

- [1] 童 珏,王应玮,邓建成,湘潭大学学报(自然科学版), 12(2), 59-65(1990).
- [2] 张祥麟,康 衡,配位化学, 552-555, 中南工业大学出版社(1996).
- [3] Agrawal, M. D., *M enatsh Chem.*, **107**(1), 75-82(1976).
- [4] 高振衡,有机化学结构理论, 256-259, 人民教育出版社(1960).
- [5] 杭州大学编,分析化学手册第一分册, 7-9, 化学工业出版社(1979).
- [6] 李世丰,原子参数与原子性质, 35-45, 湖南科学技术出版社(1982).
- [7] 任镜清,黎乐民,王秀珍,徐光宪,北京大学自然科学学报, (3), 30-63(1982).
- [8] 黄贻深,陆世雄等,化学学报, **40**(4), 311-320(1982).
- [9] 王志中,李向东,半经验分子轨道理论与实验, 49-53, 科学出版社(1981).
- [10] 赖城明,有机量子化学理论, 551-557, 高等教育出版社(1987).

COORDINATION OF RARE EARTH ELEMENTS WITH DERIVATIVES OF CATECHOL

II. STUDY ON MECHANISM OF COLOURING OF COORDINATION COMPOUNDS OF Ce(IV) WITH CATECHOL DERIVATIVES

Deng Jiancheng Zhong Chaofan Zhao Hongbin Tong Jue

(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

The mechanism of colouring of coordination compounds of Ce(IV) with catechol derivatives has been put forward and investigated. The mechanism has been explained by some experiments and calculation of quantum chemistry.

Keywords: cerium catechol derivative mechanism