124-128

第2期 1997年6月 Vol. 13, No. 2 June, 1997

三甲基胺氧化物希土配合物的振动光谱和配位结构研究

胡怀明[•] 孙红随[•] 高忆慈[•] 彭周人[•] 06144.33 (•南京大学配位化学所,南京 210093) 0623.732 (•兰州大学化学系,兰州 730000)

用三甲基胺氧化物(TMAO)与希土高氯酸盐和硝酸盐反应,制得了组成为:[Ln(TMAO)。] (ClO₄)。和[Ln(TMAO)₃(NO₃)](NO₃)₂,(Ln=La、Nd、Sm、Gd)的配合物。用摩尔电导、IR、Raman 光 谱结合 GF 矩阵力常数及 INDO 分子轨道计算对其配位结构进行了研究。



三甲基胺氧化物(CH_s)₃N→O(TMAO)是海生动物中许多细菌新陈代谢过程中的天然氧 化剂^[1],在化学中广泛地用做选择性氧化剂^[2]和氧转移试剂^[3]。由于 TMAO 生物和化学上的 重要性及结构上的特殊性,有关它的结构、光谱、物性及生物化学方面有大量的研究。本文运 用谱学及量化计算对其希土配合物的配位情况进行了研究。

1 实验部分

希土配合物按照文献合成,其组成 Ln(TMAO)。(ClO₄)。和 Ln(TMAO)。(NO₈)。(Ln = La、 Nd、Sm、Gd)。C、H、N 含量用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪测定,摩尔电导用 DSS-11A 型电导 仪测定,红外光谱用 KBr 压片技术在 Nicolet-5DX FT-IR 光谱仪上测定,Raman 光谱用 SPEX 1403 激光拉曼光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 化学组成

摩尔电导表明,希土硝酸盐配合物(129~136 S・cm²・mol⁻¹)是 1:2型电解质^[4],[Ln (TMAO)₃(NO₃)](NO₃)₂, Ln=La、Nd、Sm、Gd。希土高氯酸盐配合物的摩尔电导(171~180 S・cm²・mol⁻¹)比相应的希土硝酸盐配合物大 35~45 S・cm²・mol⁻¹。由于高氯酸根的极限 当量电导比硝酸根小^[5],推断它们是 1:3型的电解质,[Ln(TMAO)₃](ClO₄)₃, Ln=La、Nd、Sm、Gd。

2.2 配合物的振动光谱与配位模式

2.2.1 NO₅ 的振动光谱和配位方式

收稿日期:1996-03-19。 收修改稿日期:1996-12 06。

- * 通讯联系人。
- 第一作者:胡怀明、男、南京大学博士生。研究方向:配位化学。

硝酸钕配合物的 IR 谱和硝酸镧的 Raman 谱如图 la、b。在硝酸钕配合物的 IR 谱、1390 cm⁻,处有一很强很宽的吸收峰,它是未配位 NO⁻,的简并伸缩振动 v₂(NO),单配位 NO⁻,的 v_{*}(NO₂)、v_{*}(NO₂)的伸缩振动以及甲基的变形振动等的吸收峰;1009 cm⁻¹有一弱峰,它为单配 位 NO; 的 v(NO) 振动吸收峰;825 cm⁻¹处有一中等强度的吸收峰,它是未配位和配位 NO; 的面外弯曲振动的吸收峰;710 cm⁻ 附近有一宽的吸收峰,它是未配位 NO₅ 的简并弯曲振动 &(ONO)和配位后它的分裂峰。在硝酸镧配合物的 Raman 谱中,1450 cm⁻¹附近有很弱且很宽 的峰,它为未配位 NO5 的简并伸缩振动 va(NO)和配位后的分裂峰;1046⁻¹处很强尖的峰是 未配位 NO² 的对称伸缩振动 v, 的峰;710 cm⁻¹、740 cm⁻¹、750 cm⁻¹处出现的三个峰对应于未 配位 NOF 的简并弯曲振动 & (ONO)和配位后的分裂峰。根据以上分析,硝酸盐配合物中既有 未配位的 NO₃,也有配位的 NO⁻¹-3,NO₃ 是单配位的^[6]。





图 la 硝酸铵配合物的红外光谱



2.2.2 CIO; 的振动光谱和配位方式

高氯酸钕配合物的 IR 谱和高氯酸镧的 Raman 光谱如图 2a、b。在高氯酸钕配合物的 IR '谱中,1100 cm-'处有一很强且很宽的吸收峰,它为 ClO; 的三重简并伸缩振动 va(ClO)和甲基 的弯曲振动吸收峰;624 cm '处有一强峰,它为 CIO; 的三重简并弯曲振动 & (OCIO)吸收峰。 在高氯酸镧配合物的 Raman 谱中,1095 cm⁻⁺处有一弱峰,它为 ClO₇ 的三重简并伸缩振动 va (CIO), 932 cm⁻¹处有一强峰,为CIO; 的对称伸缩振动 v_{*}(CIO), 626 cm⁻¹处为CIO; 三重简 并弯曲振动&(ClO),464 cm⁻⁺处为二重简并弯曲振动&(OClO)。配合物光谱中只有未配位 CIOT 的振动峰,没有配位 CIOT 的振动峰,即 CIOT 没有参与配位。

2.2.3 TMAO 的振动光谱

TMAO 只能提供一个配位原子,配位前后局部对称性不发生变化,配位键的形成仅仅使 峰的位置和强度发生变化。TMAO的 IR 谱和 Raman 谱如图 3a、b。在 IR 谱中,950 cm⁻¹和 760 cm⁻¹为N-O和C-N伸缩振动,672 cm⁻¹为结晶水的振动,506 cm⁻¹和 465 cm⁻¹为/ONC 和 ∠CNC 竹弯曲振动。在 Raman 谱中,949 cm⁻¹和 761 cm⁻¹为 N-O 和 C-N 伸缩振动,389 cm⁻¹、465 cm⁻¹、495 cm⁻¹为/ONC 和/CNC 的弯曲振动,884 cm⁻¹为 389 cm⁻¹和 495 cm⁻¹ 的合频。

2.2.4 M-O键的振动光谱及分子结构模型

在硝酸盐配合物中,NOs 为双配位时,金属原子的配位数为 5,将产生 5 个 M-O 振动

峰。NOs 为单配位时.配位数为4.4个 M-O 键近似相等,具有四面体对称性,应出现二个 M-O 键振动峰,在硝酸镧和钆配合物的 Raman 谱中分别在 113、206 cm⁻¹和 131、219 cm⁻¹有 M-O 的振动峰,与 NOs 单配位的结论一致。希土硝酸盐配合物中,三个 TMAO 和一个 NOs 参与配位,NOs 为单配位,配位数为4。



图 2a 高氯酸铵配合物的红外光谱 Fig. 2a IR spectrum of [Nd(TMAO)₆](ClO₁)₃







图 2b 高氯酸镧配合物的 Raman 光谱 Fig. 2b Raman spectrum of [La(TMAO)。](CIO₄)。



图 3b 三甲基胺氧化物的 Raman 光谱 Fig. 3b. Raman spectrum of TMAO

在高氯酸盐配合物中,CIO,⁻ 不参与配位.形成 6 个 M-O 键,具有近似的 O_n 对称性,M -O 伸缩振动有三个基频,两个是 Raman 活性的。在镧和钆配合物的 Raman 光谱中,它们分 别是 121、212 cm⁻¹和 133、219 cm⁻¹。另外,高氯酸配合物 Raman 光谱中,N-O 键的伸缩振动 分裂为二个峰,进一步证明配合物具有近似的 O_n 对称性。所以,La、Nd、Sm、Gd 高氯酸盐配 合物中,6 个 TMAO 参与配位,CIO; 不参与配位,配位数为 6。

2.3 配位键力常数的计算

力常数计算用 Wilson GF 矩阵法^[7],用自编简正坐标分析程序计算。希土硝酸盐配合物的分子模型取四面体构型,希土高氯酸盐配合物分子模型取正八面体构型。根据分子轨道计 算对 La-O 键长进行优化,键长为 2.8 Å时,能量最低。只考虑伸缩振动,计算出的力常数列

于表 1 和表 2 中。计算结果表明,随着原子序数的增大,伸缩力常数增大,配位键增强。

表1 希土硝酸盐配合物 M-O 键振动频率及力常数

Table 1 Vibrational Frequencies and Force Constants of M-O Bonds for

Rare Earth Nitrate Coordinated Compounds

bond	A1				Pr.	Frr
	obs.	cal.	obs.	cal.	mdyrt• Å−i	mdyn + Å −1
La-O	113	112.9	206	206. 0	0.2900	-0.0566
Gd-O	131	130.9	219	219.1	0.3392	- 0. 0592

表 2 希土高氯酸盐配合物 M-O 键振动频率及力常数

Table 2 Vibrational Frequencies and Force Constants of M-O Bonds for

Rare Earth Perchlorate Coordinated Compounds

bond	AL		<i>T</i> .			Frr
	obs,	cal.	obs.	cal.	mdyn • Å − i	mdyn • Å −1
La-O	121	120. 9	212	212.2	0.3927	-0.0478
Gd-O	133	132. 9	219	219.0	0.4205	- 0. 0476

2.4 量化计算

根据配合物的分子结构模型,用适合于计算镧系元素化合物电子结构的 INDO 程序,对 TMAO 和[La(TMAO)₃(NO₃)]²⁺、[La(TMAO)₆]³⁺配离子进行了计算,计算的有关参数见文 献^[8]。表 3 列出了 O、N、C 原子的净电荷,表 4 列出了 N-O 键和 C-N 键的 Mulliken 键级和 Wiberg 键级。

表 3 TMAO 及其配合物的原子净电荷

	Table 3	Atomic Net Charge of TMAO and its Coordinated Compounds			
atom		ТМАО	$[La(TMAO)_{3}(NO_{3})]^{2+}$	[La(TMAO)6] ³⁺	
0		-0.560	-0. 497	-0.616	
N		0.207	0.240	0.540	
C		0.138	0.254	0. 037	

表 4 TMAO 及其配合物中 Mulliken 键级和 Wiberg 键级

Table 4	Mulliken and Wiberg Bond Order of TMAO and Its Coordinated Compounds				
bond	ТМАӨ	$[La(TMAO)_3(NO_3)]$ ⁺	[La(TMAO)6] ³⁺		
N-0	0.830/0.463	0.943/0.537	0.965/0.542		
C N	0.977/0.684	0.916/0.653	0.980/0.688		

2.4.1 配体 TMAO

TMAO 的几何参数取自晶体结构数据^[8]。计算表明,TMAO 的 HOMO 是 E 对称性的,主要成分是氧的原子轨道,相当于氧的弧电子对占据,因此 TMAO 的反应主要是 O 弧电子对的反应。

2.4.2 $[La(TMAO)_3(NO_3)]^{2+}$ 和 $[La(TMAO)_6]^{3+}$

采取力常数计算中的配位模型。假定 TMAO 配位前后结构不发生变化,NO5 配位后结构 稍有变化,取配位 N-O 键长 1.24 Å,非配位 N-O 键长 1.22 Å。根据这种假定的分子模型、 用 INDO 程序对 La-O 键长进行优化、当 La-O 键长为 2.8 Å时,能量最低。计算表明,分子 轨道能级有如下特点:(1)深层占据轨道和高层空轨道主要由 TMAO 和 NO5 的成键轨道和

P -

.

空轨道组成;(2)HOMO 及其附近的占据轨道基本是由 TMAO 和 NO5 的成键和空轨道组成; (3)LUMO 及其附近的空轨道主要由 La 的 5d、6s、4f、6p 原子轨道组成;(4)以 4f 轨道为主 体的分子轨道基本上完全由 La 的 f 原子轨道组成,具有很高的定域性,与文献结论一致。

从表 4 中 TMAO 和配合物的 Mulliken 键级和 Wiberg 键级可见, TMAO 配位后 N-O 键 比配位前加强了。这与差热分析配合物的热稳定性大于配体的热稳定性一致。

从表 3 中 TMAO 和配合物的原子净电荷可见,TMAO 中 N 上的正电荷从 0.207 变到 0.240 或 0.540,O 上的负电荷从 0.560 变为 0.497 或 0.616,表明在生成配合物时,O 上的电 子对向 La 的空轨道移动,N-O 配位键的电子对向 O 移动,从而使配位后的 N-O 键加强了。

参考 文献

- [1] Barret, E. L.; Kwan, H. S. Ann. Rev. Murrobiol., 1985, 39,131.
- [2] (a) Mondo, J. A.; Berson, J. A. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3340.
- (b)Soderquist, J. A.; Najafi, M.R. J. Org. Chem. , 1986, 51, 1330.
- [3] Shen, J. K. ; Wang, W.B. ; Gao, Y.C. ; Shi, Q. Z1 Basolo, F. Cazz. Chem. Ital. , 1992, 122, 225.
- [4] Geary, W. J. Courd. Chem. Rev., 1971, 7, 81.

[5] Uean, J. A. Long's Houdbook of Chemistry, McGraw Hill, 1985.

- [6] Nakamoto, K. Infrared and Ruman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Third Edition, Wiley Interscience Publication: Now York, 1978.
- [7] Wilson, Jr. E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. Molecular Vibrations, McGraw Hill; New York, 1955.
- [3] Li, Lemin; Ren, Jingqing; Xu, Guangxian; Wang, Xiuzhen Int. J. Quantum Chem., 1983, 23, 1305.

[9] Sutton, L. E. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11. The Chemical Society, London, 1958.

VIBRATIONAL SPECTRA AND COORDINATION STRUCTURAL STUDIES OF TRIMETHYLAMINE N-OXIDE COORDINATION COMPOUNDS OF RARE EARTH ELEMENTS

Hu Huaiming^a Sun Hongshui^a Gao Yici^b Peng Zhouren^b (*Coordination Chemistry Institute, Nanjung University, Nanjung 210093) (*Department of Chemistry, Lanchon University, Lanchon 730000)

Some coordination compounds of rare earth elements (II) with Trimethylamine N-oxide (TMAO), $[Ln(TMAO)_3(NO_3)](NO_3)_2$ and $[Ln(TMAO)_6](ClO_1)_3(Ln = La, Nd, Sm, Gd)$ have been prepared and characterized by elemental analysis, molar conductance, IR and Raman spectra. The stretch force on stants were calculated using GF matrix method. The results show that the strength of coordination bonds is increased with the atomic number. The molecular orbital of TMAO, $La(TMAO)_3(NO_3)^{2+}$ and $[La(TMAO)_6]^{3+}$ were calculated by semiempirecal iNDO method. The results show that the N-O bond is stronger in coordination compounds than that in TMAO.

Keywords :	trimethylamine N-oxide	rare earth coordinated compounds	vibrational spectra		
	quantum chemistry calculation				