

VO(II)—苯甲酰异羟肟酸配合物的 ESR 波谱研究

王瑞琴 陈小明确 张建辉 陈明勇*

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 本文研究了 VO(II)—苯甲酰异羟肟酸配合物在一系列溶剂中室温和低温下的 ESR 波谱, 讨论了不同溶剂对常温下各向同性波谱的线宽和超精细分裂常数的影响. 通过测定不同溶剂中的低温各向异性 ESR 波谱得到的 g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} , A_{\perp} 等波谱参数, 结合电子光谱测定的 d-d 跃迁数据, 计算出 α^2 , K , β^2 , γ^2 等键参数, 并讨论了溶剂对配合物电子结构的影响.

关键词 电子自旋共振, 氧钒配合物, 苯甲酰异羟肟酸

分类号 O641.13

异羟肟酸具有酰胺和肟的双重属性, 有较强的成络能力, 已知某些异羟肟酸具有一定的生化功能, 如对一些含金属的酶有抑制作用, 这和它们通过 -CONHOH 基团与金属的螯合作用有关^[1]. 随着 ESR 波谱技术在研究生物金属配合物上应用的发展, VO(II) 离子作为一种 ESR 探针在生化功能研究方面应用日益增多^[2], 研究 VO(II)—苯甲酰异羟肟酸的 ESR 波谱, 可以获得有关配合物结构和成键情况的重要信息, 这将有助于探讨模拟金属酶配合物结构的工作.

VO(II) 离子与四齿配体一般形成正方锥构型, 且在 V=O 键相反的方向易与溶剂分子形成第六个配位键, 使它的 ESR 波谱与溶剂分子密切相关. Bernal 等^[3]曾报导过 VO(II) 乙酰丙酮配合物受溶剂影响的效应, 但对不同类型的配合物受溶剂影响的规律已有的报导不多, 而有关异羟肟酸—VO(II) 配合物的 ESR 波谱研究则未见文献报导. 本文合成了 VO(II)—苯甲酰异羟肟酸配合物 VO(BHA)₂, 预期它的结构如图 1 所示. 在常温和低温下测定了它在一系列溶剂中的 ESR 波谱, 研究不同溶剂对其 ESR 波谱的影响. 结合常温下电子光谱的数据, 计算配合物的成键参数, 讨论了配合物的电子结构, 以及不同溶剂对波谱参数的影响规律.

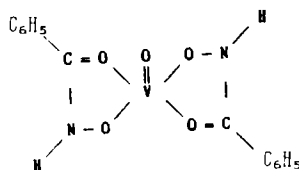


图 1 VO(BHA)₂ 的结构示意图

Fig. 1 Structural representation for VO(BHA)₂

收到日期: 1993-12-25

* 1992 届本科毕业生

1 实验

1.1 制备

按文献方法^[4]在 KOH—CH₃OH 溶液中,用苯甲酸甲酯与羟胺酰化,制备苯甲酰异羟肟酸钾(KBHA),配合物的制备是按摩尔比 2:1 将 KBHA 水溶液滴加到 VOSO₄·5H₂O 水溶液中,用 1:1 氨水调节 pH 值在 3~4 之间,有紫黑色沉淀生成,过滤、温水洗涤、真空干燥.元素分析结果,化学组成符合图 1 所示的结构.实验值:V 14.85, C 49.13, H 3.67, N 8.15;计算值:V 15.04, C 49.57, H 3.56, N 8.25.

1.2 VO(BHA)₂ 的 IR 谱测定

用 Nicolet 5DX FT-IR 红外光谱仪测定 BHA 与 VO(BHA)₂ 固体的 IR 谱, KBr 压片, 波长范围 4000~400cm⁻¹.

1.3 VO(BHA)₂ 的电子光谱测定

用 DMSO 等 8 种溶剂配制浓度约 0.002mol/L 的 VO(BHA)₂ 配合物溶液,在岛津 UV-240 紫外可见分光光度计上测定,波长范围 350~900nm.

1.4 ESR 波谱测定

VO(BHA)₂ 分别溶于 DMSO 等 8 种 AR 级溶剂中,溶剂先通氮气除氧,溶液浓度 0.002~0.02mol/L,封于毛细管中,立刻测定.使用 JES-FEIXG 型 ESR 谱仪,在 X 波段分别测量室温和低温(-150℃)的 ESR 谱.微波功率 4mW,磁场调制频率 100kHz,调制幅度 2×10⁻⁴T,用锰标校准磁场.

2 结果和讨论

2.1 配体与配合物的 IR 谱

比较 BHA 与 VO(BHA)₂ IR 谱,络合前后官能团振动频率(cm⁻¹)变化及归属如下:

	ν_{C-N}	$\nu_{V=O}$	δ_{N-O}	δ_{C-N}	$\nu_{C=O}$	ν_{N-H}
BHA	899s		1161s	1316s	1646s	3205s
VO(BHA) ₂	919s	993m 969m	1140s	1350s	1601s	3120s

络合后,新出现在 993cm⁻¹和 969cm⁻¹两个中等强度的峰指认为 V=O 的伸缩振动峰. BHA 的 1646cm⁻¹ $\nu_{C=O}$ 强峰,络合后降低到 1601cm⁻¹,这是由于络合使 C=O 键受到削弱;络合后 C-N 键的 ν_{C-N} , δ_{C-N} 频率升高,而 δ_{N-O} 和 ν_{N-H} 降低了,以上说明 -CONHOH 基团是以 2 个 O 与 V 配位,形成稳定的五元环结构,如图 1 所示. $\nu_{V=O}$ = 993cm⁻¹, 与 β -二酮配合物 VO(acac)₂ 的 $\nu_{V=O}$ = 996cm⁻¹ 比较,略低一些,说明配体 BHA 的 σ -授予能力要比

acac 强一些.

2.2 常温下溶液的各向同性 ESR 谱

在表 1 所列 8 种溶剂中,均可观测到如图 2 所示的 8 条超精细分裂谱线(V 核 $I=7/2$). 每个 ESR 波谱只有一组八重峰,表明在不同溶剂中,VO(BHA)₂ 都是以一种单核配合物的形式存在,否则会出现多于 8 条超精细线的复杂图谱. 由图 2 可见各谱线有明显的增宽效应,各谱线间的超精细分裂并不相等并且随磁场增强而增大,需对 g 和 A 作二级修正. 对于 M_I 和 $-M_I$ 线来说,各向同性的超精细分裂常数 $A_{M_I,-M_I}$ 在二级近似^[6]中表示为:

$$A_{M_I,-M_I} = g\beta(B_{M_I} - B_{-M_I})/M_I h \quad (1)$$

各向同性的 $g_{M_I,-M_I}$ 表示为:

$$g_{M_I,-M_I} = g_s + g_s \left\{ \frac{B_s - (1/2) \times (B_{M_I} + B_{-M_I})}{(1/2) \times (B_{M_I} + B_{-M_I})} - 2(A_{M_I,-M_I})^2 h^2 [I(I+1) - M_I^2] / g_s \beta^2 (B_{M_I} + B_{-M_I})^2 \right\} \quad (2)$$

式中 g_s, B_s 是标准已知样品的各向同性 g 和共振磁场, β 为波尔核磁子, h 为 Planck 常数. 由实验谱上计算出各对 M_I 和 $-M_I$ 线的 A 和 g 依次代入(1),(2)两式,并求出 A 和 g 的平均值,结果列于表 1 中,同时列出 25℃ 时的相对粘度(η).

表 1 室温下在不同溶剂中 VO(BHA)₂ 的各向同性 ESR 波谱参数

Tab. 1 Isotropic ESR parameters in various solvents at r. t.

溶 剂	DMSO	CH ₃ CH ₂ OH	DMF	CH ₃ NO ₂	CH ₃ OH	THF	CH ₃ CN	(CH ₃) ₂ CO
g	1.972	1.972	1.974	1.973	1.974	1.974	1.973	1.974
$A/10^{-4}T$	89.9	89.7	90.5	91.2	89.4	92.3	91.4	91.8
$\eta/mPa \cdot s^{a)}$	1.996	1.078 ^{b)}	0.803 ^{b)}	0.620	0.547	0.460 ^{c)}	0.345	0.310

a)引自文献[7];b)引自文献[8];c)引自文献[9]

不同溶剂中,VO(BHA)₂ ESR 谱的 g 很接近,比 VO(acac)₂ 的 $g^{(3)}$ 要大. 这是由于在 VO(BHA)₂ 中,电子离域范围比在 VO(acac)₂ 中的大. 与 g 相比较, A 的变化范围较大,且 VO(acac)₂ 的 A 要大一些,这与在 IR 谱中,VO(acac)₂ 的 V=O 伸缩振动频率较高是一致的.

理论上溶液谱 8 条超精细谱线的强度和线宽均应相等,实验谱出现不对称增宽的现象是由于弛豫效应造成的. 谱线的线宽与对应的 M_I 值间有如下近似关系^[10]:

$$\Delta H_{pp} = a + bM_I + cM_I^2 \quad (3)$$

式中 ΔH_{pp} 为各个 M_I 值对应的线宽, a, b, c 是与顺磁分子在溶液中滚动的旋转相关时间 τ_c 成比例的待定系数,线性项 bM_I 引起非对称增宽,即谱的一边外面比另一边外面线宽,而 cM_I^2 部分则使外面线比里面线宽.

从各溶液谱得出的线宽随 M_I 值的变化示于图 3,将各谱线的 ΔH_{pp} 值在微机上进行迭代,可求出(3)式中 a, b, c 的数值. τ_c 可用 Debye 公式表示^[10]:

$$\tau_c = 4\pi\eta r^3/3kT \quad (4)$$

η 是介质的相对粘度, r 是溶质分子的半径, τ_c 与 η 呈正比关系. 各溶剂的 η 值列于表 1 中. 虽然在不同溶剂中,配合物的有效半径可能有微小差异. 但从图 3 可见各溶液谱线

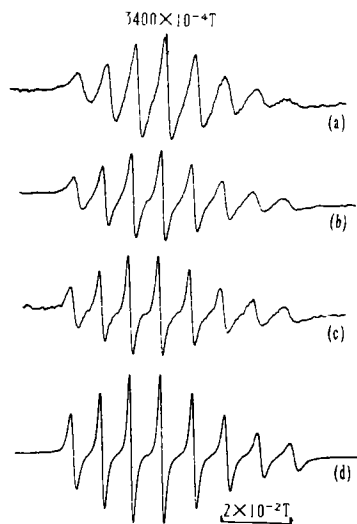


图 2 在不同溶剂中的各向同性 ESR 波谱
Fig. 2 The isotropic ESR spectra in various solvents
(a) DMSO, (b) CH₃CH₂OH, (c) DMF, (d) (CH₃)₂CO

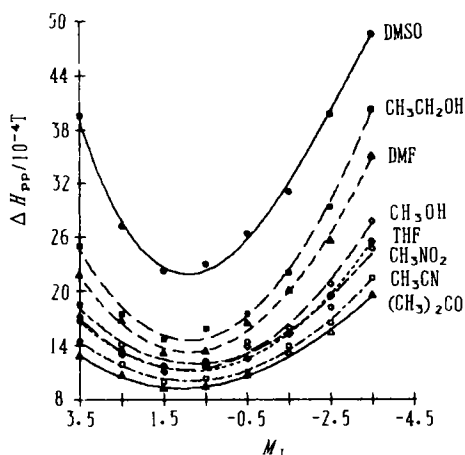


图 3 不同溶剂中超精细线宽与 M_T 值的关系
Fig. 3 The variation of hyperfine component line width with M_T in various solvents

平均线宽的顺序与溶剂的 η 值大小的顺序基本一致, 谱线平均线宽的差别, 反映了溶剂粘度的不同. 应该指出的是测量线宽应排除各种影响线宽因素的干扰, 在微波功率增至 20mW, 调制幅度增至 $5 \times 10^{-4}T$ 时, 均未见谱线出现增宽, 本实验选取微波功率 4mW, 调制幅度 $2 \times 10^{-4}T$, 溶液采用 0.002~0.02mol/L 的低浓度以及用氮气除氧, 保证了线宽测量的准确性.

2.3 -150℃ 温度下的冷冻 ESR 谱

在 -150℃ 下, 测定 VO(BHA)₂ 在上述 8 种溶剂中的低温 ESR 波谱, 它们具有相似各向异性线型, 均显示典型的轴对称特征, 图 4a 是 VO(BHA)₂ 在 DMSO 中的各向异性谱. 用锰标校准, 从图谱上直接读取的 $g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\parallel}, A_{\perp}$ 等波谱参数列于表 2 中, 利用上述波谱参数, 在微机上进行模拟, 模拟谱示于图 4b, 与实验谱比较, 谱线的数目, 位置和强度基本上是吻合的, 说明从图谱上确定的波谱参数是合

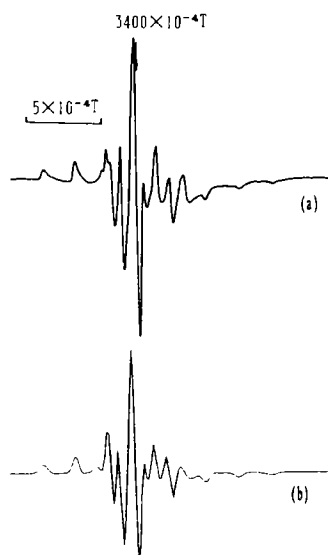


图 4 低温下 DMSO 中各向异性 ESR 谱
(a) 实验谱, (b) 模拟谱

Fig. 4 The anisotropic ESR spectrum in DMSO at -150℃

理的.

表 2 各向异性 ESR 谱参数、分子轨道参数和电子光谱数据

Tab. 2 Anisotropic ESR parameters, MO parameters and electronic spectra data

溶 剂	g_{11}	g_{\perp}	A_{11} 10^{-4}T	A_{\perp} 10^{-4}T	$\Delta E_{11}/$ cm^{-1}	$\Delta E_{\perp}/$ cm^{-1}	$K/$ 10^{-2}cm^{-1}	α^2	β^2	γ^2
DMSO	1.945	1.987	158.7	56.1	16260	13020	0.868	0.963	0.810	0.672
CH ₃ CH ₂ OH	1.946	1.987	158.5	55.6	16720	13090	0.865	0.967	0.815	0.692
DMF	1.948	1.986	160.1	55.6	16230	12990	0.871	0.985	0.740	0.644
CH ₃ NO ₂	1.949	1.984	162.1	55.9	16530	13720	0.878	1.01	0.709	0.793
CH ₃ OH	1.944	1.988	160.3	55.2	16840	13070	0.868	0.986	0.815	0.631
THF	1.952	1.984	163.8	56.4	16880	13640	0.888	1.02	0.665	0.761
CH ₃ CN	1.950	1.986	161.9	56.3	16580	12990	0.882	0.999	0.698	0.685
(CH ₃) ₂ CO	1.952	1.985	161.6	56.9	16670	13700	0.885	0.993	0.686	0.785

2.4 常温下在不同溶剂中的电子光谱

在不同溶剂中 VO(BHA)₂ 的电子光谱在可见光区出现 3 个吸收峰,如在 DMSO 溶剂中,分别位于 13020,16260 和 20746cm⁻¹处,指认为该配合物 C_{4v}构型的 3 个 d-d 跃迁 b₂→e(ΔE_⊥), b₂→b₁(ΔE₁₁)和 b₂→a₁^[5],各个 ΔE_⊥和 ΔE₁₁的数值列在表 2 中.

2.5 VO(BHA)₂ 配合物的成键特性

VO(BHA)₂ 配合物按 C_{4v}对称处理,若中心原子与配位原子按图 5 中的坐标放置,则其分子轨道的不可约表象如下^[5]:

$$\psi_{b_2} = \alpha d_{xy} + (1/2)\alpha'(P_{y1} + P_{z2} - P_{y3} - P_{z4})$$

$$\psi_{b_1} = \beta d_{z^2-y^2} + (1/2)\beta'(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi_e = \begin{cases} \gamma d_{xz} + \gamma' P_{z5} + (1/2)^{(1/2)}\gamma''(P_{z1} - P_{z3}) \\ \gamma d_{yz} + \gamma' P_{y5} + (1/2)^{(1/2)}\gamma''(P_{z2} - P_{z4}) \end{cases}$$

$$\psi_{a_1} = \begin{cases} \delta_1(d_{z^2} + S_0) + \delta_1\sigma_5 \\ \delta_2 + (d_{z^2} - S_0) - (1/2)\delta_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \end{cases}$$

式中 S₀ 是 V 的 4s 轨道, P_i 是沿 i 分子轴的配体的 2p 轨道, σ_i 是指向 V 核的第 i 个配体上的 sp 杂化轨道, α, β, γ, δ 分别是 VO(II)波函数系数, α', β', γ', γ'', δ' 分别是配体波函数系数.

当 VO(II)与配体配位时, V(IV)用 s+d_{z²}杂化轨道与氧的 s+p_z杂化轨道形成 σ 键, V(IV)的 d_{xz}和 d_{yz}轨道和氧的 p_x和 p_y轨道形成平面外 π 键,剩下的 d_{z²-y²}, d_{xy}, p_x, p_y形成平面内 σ 型配位键,轴向第 6 配位的溶剂分子的配位原子的 σ 轨道与 V(IV)的 p_z轨道成键.从 ESR 谱能够在室温下观察到且线宽较窄这一事实分析,未偶电子应处在非简并的 ψ_{b₂}轨道上,所以 ψ_{b₂}是非键分子轨道^[5].

波谱参数与配合物的键参数之间存在如下的关系^[11]:

$$g_{11} = g_e - 8\lambda\alpha^2\beta^2/\Delta E_{11} \quad (5)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2\lambda\alpha^2\gamma^2\Delta E_{\perp} \quad (6)$$

$$A_{11} = -K + P[-(4/7)\alpha^2 + (g_{11} - g_e) + (3/7)(g_{\perp} - g_e)] \quad (7)$$

$$A_{\perp} = -K + P[(2/7)\alpha^2 + (11/14)(g_{\perp} - g_e)] \quad (8)$$

这里 $\Delta E_{11} = E_{b1} - E_{b2}$, $\Delta E_{\perp} = E_e - E_{B2}$, K 是 Fermi 接触因子, 单位为 10^{-2}cm^{-1} , P 是自由离子的偶极因子, λ 为自由离子的旋轨偶合常数. 常数 P 和 λ 的选择是与 V 离子的电子组态有关, 选取 $\lambda = 150\text{cm}^{-1}$, $P = 0.0117\text{cm}^{-1}$ ^[12]. 从 (7), (8) 式求得 K 和 α^2 , 又利用 (5), (6) 式求出 β^2 和 γ^2 , 求得的键参数也列于表 2 中.

从表 2 的键参数可见, 配合物的 α^2 都接近 1, α^2 的物理意义是未偶电子在钒的 d_{xy} 轨道上的机率, 这意味着未偶电子基本定位在钒的 d_{xy} 轨道上 (配体上的未偶电子密度是很小的), 进一步说明络合物中 ψ_{b2} 轨道是非键分子轨道. 当 α^2 值很接近 1 时, 这时 β^2 值都在 0.69~0.74 之间, 而在 DMSO, 甲醇和乙醇 3 个溶剂中, α^2 略低于 1, β_2 值都升高到 0.81 左右, 说明在这些溶剂中, 平面内 σ 键要强一些, γ^2 远小于 1, 表明 VO(BHA)₂ 形成强的平面内 π 键, 它主要归因于钒的 d_{xy} 和 d_{yz} 与 VO(II) 离子中氧的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 相互重叠的贡献.

K 表征在 V 核处未偶电子自旋密度的大小, K 值在 0.865~0.888 之间. 未偶电子处在非键的 d_{xy} 轨道上, 而在 C_{4v} 对称下, d_{xy} 与 $4s$ 轨道轨道不混杂, 不可能直接在核处产生未成对电子自旋密度, McGarvey^[13] 用自旋极化机理作了解释. 在存在 d 共价配键的情况下, K 值要随 d 轨道中电子布居有所变化, $K \approx \alpha^2 K_0$ ^[14], K_0 是自由离子的 Fermi 接触项. 从表 2 可看出, 对于 DMSO、甲醇、乙醇 3 种溶剂, 它们的 α^2 值略低于 1, 它们的 K 值也稍低一些. 这与上述提到的在这些溶剂中, 配体与 V 之间形成较强的平面内 σ 键, β^2 值较高是一致的.

2.6 在不同溶剂中各向同性超精细分裂常数 A 的变化规律

从 VO(BHA)₂ 在不同溶剂中的常温谱求出的 A 值, 从甲醇最小 ($A = 89.4 \times 10^{-4}\text{T}$) 至四氢呋喃最大 ($A = 92.3 \times 10^{-4}\text{T}$), 有较大的变化范围. 在不同溶剂中 A 值变化较大, 这与 VO 配合物呈五配位四方锥结构有关, 在 V=O 键的相反方向能与溶剂分子形成第六个配位键. 第六个配位键的形成削弱了 V=O 键, 配位能力强的溶剂, 这种削弱作用表现得更强一些, 这已由 IR 谱所证实^[15]. 轴向 π 键的削弱, 使面内的 σ 和 π 键增强, 因此 A 值降低. 由于在像 CCl₄, 苯等非配位型的溶剂中 VO(BHA)₂ 溶解不佳, 限制了在更广泛的范围进行比较, 本文所使用的溶剂中, THF 和丙酮是弱配位溶剂而 DMF 和 DMSO 配位能力较强. 在这些溶剂中, DMSO 配位能力最强, A 值接近最小. 乙醇和甲醇的配位能力虽不比 DMF 强, 但由于它们能与轴向上的氧形成氢键, 也削弱了 V=O

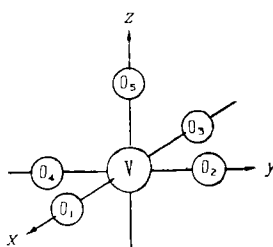


图 5 VO(BHA)₂ 的坐标系

Fig. 5 The coordinate system for VO(BHA)₂

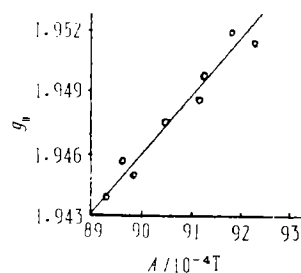


图 6 不同溶剂中 g_{11} 与 A 的关系

Fig. 6 Plot of g_{11} vs A for VO(BHA)₂ in various solvents

的 π 键,使 A 值反而低些.其余几种溶剂的配位能力较弱,也没有形成氢键, A 值较高.从图 6 ESR 波谱 g_{11} 与 A 的线性关系,也可看到这一趋势.又从 IR 谱研究^[15]得知,配合物配体 σ 给电子能力按下列顺序增加: $H_2O < acac < BHA < F^-$. 实验结果 A 值改变的范围(甲醇 89.4~THF 92.3)与文献报导^[2]的 $VO(acac)_2$ (甲醇 102.3~THF 106.1)比较要小一些,这可能是因为在 $VO(BHA)_2$ 中,已存在较强的面内 σ 键和较弱的 $V=O$ 键所致.

致谢:本文低温各向异性谱的计算机模拟使用了浙江大学程朝荣等老师编制的“ $S=1/2$ 体系的 EPR 模拟谱程序”谨在此表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Kohl, Horst. Chemistry and Biology of Hydroxamic Acids. Switzerland;Karger Press, 1980. 87
- 2 Sakurai H, Guda T, Shimomura S. Vanadyl(IV) ion dependent enhancement of oxygen binding to hemoglobin and myoglobin. Biochemi Biophys Res Commu, 1982, 107:1349~1354
- 3 Bernal I, Rieger P H. Solvent effects on the optical and electron spin resonance spectra of vanadyl acetylacetonate. Inorg Chem, 1963, 2:256~260
- 4 Blatt A H. Organic Syntheses, Collect Vol 2, New York;John Wiley & Sons Inc, 1943. 67
- 5 Ballhausen C J, Gray H B. The electronic structure of the vanadyl ion. Inorg Chem, 1962, 1:111~122
- 6 Wilson R, Kivelson D. ESR line widths in solution. I. Experiments on anisotropic and spin-rotational effects. J Chem Phys, 1966, 44:154~161
- 7 CRC Handbook of Chem and Phys. 69th edition, USA;Chemical Rubber Co. 1988 - 1989
- 8 Lang's Handbook of Chemistry. 13th edition, New York;McGraw-Hill Inc. 1985
- 9 John A D, Harold B C, Ruth L. Handbook of Organic Chemistry. New York;McGraw-Hill Inc. 1987
- 10 裘祖文. 电子自旋共振波谱. 北京:科学出版社,1980. 449
- 11 Kivelson D, Lee S K. ESR studies and the electronic structure of vanadyl ion complexes. J Chem Phys, 1964, 41:1896~1905
- 12 Lau P W, Lin W C. Electron spin resonance and electronic structure of some metalloporphyrins. J Inorg Nucl Chem, 1975, 37:2389~2398
- 13 McGarvey B R. The isotropic hyperfine interaction. J Phys Chem, 1967, 71:51~67
- 14 Boucher L J, Teh Fu Yen. Spectral properties of oxovanadium(IV) complexes. Electron Spin Resonance of Metal Complexes. Edited by Teh Fu Yen, New York;Plenum Press, 1969. 111
- 15 Dutta R L, Subrata Lahiry. Vanadium. Part VIII. Infrared studies of some vanadium complexes. J Indian Chem Soc, 1964, 41:546~548

Studies on the ESR Spectra of Vanadyl Benzohydroxamate

Wang Ruiqin* Chen Xiaoming Zhang Jianhui Chen Mingyong

Abstract The ESR spectra of vandyil Benzoxamate have been studied in a number of organic solvents and frozen glasses. The spectra have been analyzed in detail. The solvent effects on the ESR spectra have been discussed. From the anisotropic ESR spectral parameters obtained at -150°C , together with the $d-d$ transition energies from electronic spectra, the molecular bond parameters a^2 , K , β^2 , γ^2 have been calculated, effects of solvent on electronic structure of $\text{VO}(\text{BHA})_2$ also have been discussed.

Keywords ESR, vandyil complex, benzohydroxamic acid

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275