

新型多氮杂环金属配合物的合成及其光谱研究

江欣^{1,2}, 吴谊群^{1,3*}, 贺春英¹

1. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080
2. 佳木斯大学化学与药学院, 黑龙江 佳木斯 154007
3. 中国科学院上海光学精密机械研究所高密度光存储实验室, 上海 201800

摘要 采用溶液析出法, 合成了以 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(HMPB)为配体的多氮杂环金属配合物 $M(\text{HMPB})_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), 利用元素分析、激光解析飞行时间质谱等进行了表征, 并研究了新配合物的红外特征光谱和紫外-可见电子吸收光谱。结果表明: HMPB 配体通过 N 和 O 原子与中心金属以二齿形式配位, 中心金属的配位数为 4; 配合物红外特征吸收谱带位于 $400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$, 形成金属配合物后, 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑的羟基的伸缩振动吸收、 $\text{C}=\text{N}$ 振动峰和 $\text{C}-\text{O}$ 特征吸收有明显改变, 同时确定了配位键 $\text{M}-\text{N}$ 和 $\text{M}-\text{O}$ 的特征峰位置; 配合物在紫外区有强吸收, 其最大吸收峰位于 $335 \sim 345 \text{ nm}$ 。

关键词 多氮杂环金属配合物; 合成; 红外光谱; 紫外-可见光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2511-04

引言

苯并三唑类化合物是一类重要的紫外线吸收剂, 广泛用于各种合成材料和制品^[1-5]。最近的研究发现^[5], 某些金属离子如 $\text{Zn}(\text{II})$ 或 $\text{Pd}(\text{II})$ 离子等, 可分别与配体苯并三唑类化合物中的 O 原子及苯并三唑环上的 $\text{C}=\text{N}$ 中的 N 原子形成金属配合物, 在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 的紫外区有强烈的吸收, 而且热分解温度多在 200°C 以上, 是一类有潜力的新一代蓝光高密度可录光盘存储材料。但有关这类金属配合物结构的光谱分析却鲜见报道。因而深入认识这类金属配合物的光谱特征, 并将其运用于结构分析和确认具有重要的意义。本文以苯并三唑类化合物中最具代表性的 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(简称为 HMPB)为原料, 合成了未见文献报道的 $\text{Co}(\text{HMPB})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{HMPB})_2$ 两种配合物。采用元素分析、激光解析飞行时间质谱等进行了表征, 并研究了配合物的红外光谱特征和紫外-可见电子吸收光谱, 以期为此类配合物作为新一代蓝光高密度可录光盘存储材料的进一步研究和应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

收稿日期: 2007-03-16, 修订日期: 2007-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(60490290)资助

作者简介: 江欣, 女, 1978年生, 佳木斯大学化学与药学院讲师

2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(南京华立明科工贸有限公司), 水合醋酸盐(CP, 上海), 其他试剂均为分析纯。美国 PE-2400c 型元素分析仪, 美国 Linear scientific Inc LD 型激光解析电离飞行时间质谱仪, 美国 PE Spectrum One FTIR 红外光谱仪(KBr 压片)(范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$), 美国 Perkin Elmer Lambda 900UV/Vis/NIR Spectrometer 电子吸收光谱仪。

1.2 配合物的合成

将 1.0 mmol HMPB 溶于 30 mL 热甲醇中, 在搅拌下加入溶于 10 mL 甲醇的 0.5 mmol 的醋酸钴或醋酸镍溶液, 搅拌使其充分反应, 放置过夜。抽滤, 滤饼依次用水、热甲醇洗涤, 纯化干燥, 分别得到 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(HMPB)钴和镍的配合物, 均为黄绿色粉末状固体。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成

目标配合物的元素分析和质谱分析结果列于表 1。二[2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑]合钴(a)和二[2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑]合镍(b)的分子量理论值分别为 507.5 和 507.3 , 质谱谱图上出现明显的分子离子峰, 目标配合物的 $\text{MS}(m/z)$ 分别为 $507.8(\text{M}^+)$, $507.6(\text{M}^+)$, 实测值与理论值相符。从表 1 中可见元素分析测试结果与组成

*通讯联系人 e-mail: 02ytmm@163.com

为 $C_{26}H_{20}O_2N_6Co$ 和 $C_{26}H_{20}O_2N_6Ni$ 的理论值一致;表明所合成的金属配合物的化学组成为金属与 2-(2-羟基-5-甲基

苯基)苯并三唑的比例为 1:2,即为 $M(HMPB)_2$ 型配合物。

Table 1 Elemental analysis data and relative properties of the complexes

Complexes	Formula	Yield/ %	Color and physical state	MALDI-TOF-MS found(Calcd)	Elemental analysis(calcd)/ %		
					C	H	N
a	$C_{26}H_{20}O_2N_6Co$	57	Yellow-green powder	507.8(507.5)	61.36(61.54)	3.82(3.97)	16.68(16.56)
b	$C_{26}H_{20}O_2N_6Ni$	58	Yellow-green powder	507.6(507.3)	61.60(61.57)	3.85(3.97)	16.50(16.57)

2.2 红外光谱分析

2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(HMPB)及其 $Co(II)$ 和 $Ni(II)$ 配合物的红外光谱见图 1(红外光谱在 2000~2500 cm^{-1} 间没有吸收峰),其主要特征峰数据和经验归属列于表 2。

配体 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑的振动光谱在形成配合物后发生比较明显的变化。根据红外光谱原理和 Hooke 定律^[6],两原子间的振动频率即 IR 中的吸收峰的波数符合下列关系: $\nu = (K/Ai)^{0.5}/(2c)$,其中 c 为光速, Ai 为组成键的原子的相对原子质量, K 为化学键的键力常数。可见影响振动频率大小的直接因素是相对原子质量 Ai 和化学键的键力常数 K 。在组成键的元素相同和相对原子质量也相同时,影响振动频率大小的因素是化学键的键力常数 K 。所以与配体相比,配合物中相应键的波数的变化应该是由于各键的键力常数 K 的变化引起的,而 K 的变化是由于 N 和

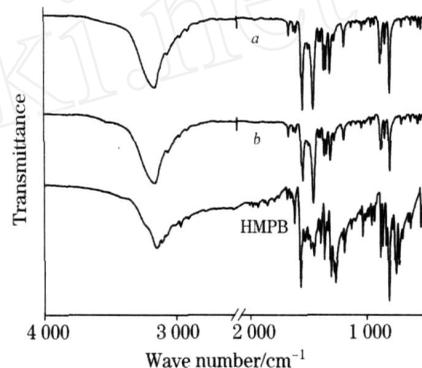


Fig 1 IR spectra of HMPB and the complexes

O 孤对电子与金属离子配位引起的,下面就对各吸收峰的变化加以分析说明。

Table 2 IR data of the ligand and the complexes(cm^{-1}) and their assignment

HL	a	b	Assignment
3 108 br ,m	3 128 s	3 119s	(O-H) 苯环
3 067 br ,m			(O-H) 酚羟基
2 917w	2 915w	2 915w	as(CH ₃)
2 858w	2 856w	2 858w	s(CH ₃)
1 626w , 1 562m	1 613w , 1 552w	1 613w , 1 552w	(C=C) 苯环和苯并三唑环骨架
1 514s	1 492s	1 492s	
1 421m	1 400s	1 400s	(C=N)
1 393			(O-H) 酚羟基
1 303m	1 308m	1 309m	(C=C) 烯醇
1 251s	1 255m	1 256m	as(Ph-O)
1 132m	1 134w	1 136w	(C-H)
975m , 817m	980w , 819m	981w , 822m	苯环骨架摇摆
800m , 748s	780m , 740s	780m , 736s	(C-H) 苯环骨架面外
	635w	637w	(M-O)
	494w	494w	(M-N)

2.2.1 O-H 特征吸收

苯酚游离态羟基的伸缩振动吸收峰 (O-H) 通常为出现在 3 600 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰^[7,8]。而 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(HMPB)配体中苯酚的羟基的伸缩振动峰则出现在 3 067 cm^{-1} 处,为中等强度的宽峰,表明化合物中有酚羟基分子间或分子内氢键,使 (O-H) 向低波数大幅度移动^[9-13]。形成配合物后此宽峰以及 1 393 cm^{-1} 处的 (O-H) 面内弯曲振动在形成配合物后均消失,表明酚羟基脱质子,酚氧与金属离子成键。

2.2.2 C=N 特征吸收

配体苯并三唑的 C=N 振动峰由于苯环的共轭而使振动峰出现在相对低波数处(1 421 cm^{-1}),自由配体中 1 421 cm^{-1} 处 C=N 伸缩振动吸收峰 (C=N) 形成配合物后吸收峰向低频移动 ~20 cm^{-1} ,出现在 ~1400 cm^{-1} 处,表明苯并三唑环上 C=N 键的 N 原子与金属配位。由于 M-N 键的形成使碳氮双键的键力常数减小,使吸收峰向低频移动。

2.2.3 C-O 特征吸收

配体苯并三唑在 1 251 cm^{-1} 出现 (C-O) 的特征吸收,

配合物的 (C=O) 吸收峰向高波数方向移动 $4 \sim 5 \text{ cm}^{-1}$, 这是由于 O 原子参与配位后, O 原子上孤对电子转移到金属离子上, O 原子的电负性较大, O 原子将吸引 C 原子周围的电子云, 致使 C—O 键的电子云密度增加, C—O 键力常数增加, 吸收峰向高波数方向移动。

2.2.4 M—N 和 M—O 的特征吸收

配合物中 635 cm^{-1} 左右出现典型的 M—O (酚氧) 伸缩振动峰, 证实酚氧与金属成键^[11]。同时配合物中 490 cm^{-1} 左右处出现了弱吸收峰, 而在配体中无此峰, 推测是 M—N 伸缩振动峰吸收峰 (M—N), 进一步说明金属与苯并三氮唑氮配位。

从表 2 中 IR 的吸收振动频率看出两种配合物的红外光谱十分类似, 说明它们具有类似的分子结构。结合上述元素分析、IR、质谱等方法综合测定的结果, 我们认为配合物的结构如图 2。

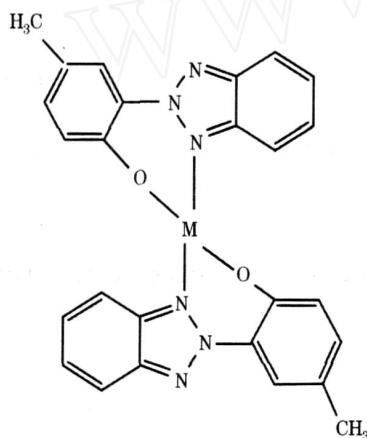


Fig. 2 Possible molecular structure of the complex

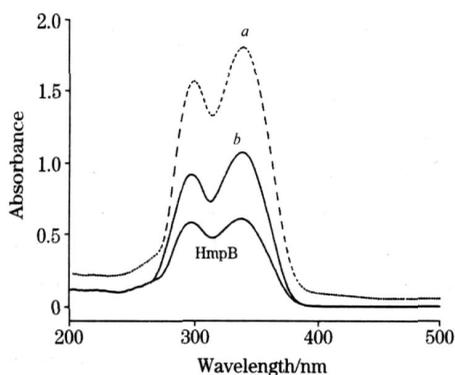


Fig. 3 UV spectra of HMPB and the complexes

2.3 紫外光谱分析

2.3.1 配体和配合物的紫外光谱

配体和配合物 a 和 b 在氯仿中的紫外光谱见图 3, 其主要吸收峰位置和根据谱图计算所得的 (摩尔吸收系数) 列于表 3。

Table 3 UV-Vis spectra data of the ligand and the complexes

化合物	max/ nm	10^{-4}	max/ nm	10^{-4}
	(λ_1)	$/ (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	(λ_2)	$/ (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
HMPB	298	1.19	340	1.24
a	301	2.03	342	2.58
b	300	2.04	342	2.39

配体及配合物的吸收谱均呈双峰状, 峰值分别处于 $290 \sim 305 \text{ nm}$ 和 $335 \sim 345 \text{ nm}$ 之间。自由配体和配合物的紫外吸收光谱形状相似。形成配合物后, 配体苯并三氮唑 (HMPB) 的紫外特征吸收峰均有红移。根据文献[10], 高吸收波长处的峰主要来源于 HMPB 分子中酚环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轨道到苯并三唑环的 π^* 轨道的电子跃迁, 即 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收, 而低吸收波长处的吸收峰主要来源于苯并三唑环的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。配体与金属配位形成螯合环使得中心离子的电子云密度变大, 配体中共轭电子的离域化程度增加, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的轨道能级差减小, 导致电子吸收峰红移。这也进一步表明配体通过 N 和 O 原子与金属配位, 这与 IR 分析的结果是相吻合的。此外, 配体与配合物紫外吸收光谱的另一显著变化是, 吸光度的比值 $A(\lambda_1)/A(\lambda_2)$ 在配体中为 0.96, 配合物中则分别变为 0.84 (a) 和 0.86 (b)。这种变化可能是来源于配体中苯并三唑环上的 N 原子与酚环上 H 原子形成的分子内氢键在配合物中转变为与溶剂分子结合成的分子间氢键^[11]。

3 结论

本文以 2-(2-羟基-5-甲基苯基) 苯并三唑 (HMPB) 为配体成功合成了两种未见报道的多氮杂环金属配合物 $\text{Co}(\text{HMPB})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{HMPB})_2$ 。元素分析、激光解析飞行时间质谱等分析结果表明 HMPB 配体通过 N 和 O 原子与中心金属以二齿形式配位, 中心金属的配位数为 4。2-(2-羟基-5-甲基苯基) 苯并三唑形成金属配合物后, 其羟基的伸缩振动吸收、C=N 振动峰和 C—O 的红外特征吸收有明显改变, 同时确定了配位键 M—N 和 M—O 的特征峰位置。配合物在紫外区有强吸收, 其吸收谱呈双峰状, 峰值分别位于 $290 \sim 305 \text{ nm}$ 和 $335 \sim 345 \text{ nm}$, 相应的摩尔吸收系数分别在 $1.1 \sim 2.1 \times 10^4$ 和 $1.2 \sim 2.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 量级。

参 考 文 献

- [1] CEN Jing-fang(岑静芳). Light and Application(光与应用), 1983, 3: 21.
- [2] Frank Waiblinger, Juergen Keck, et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 1100.
- [3] Gottfried Woessner. J. Phys. Chem., 1984, 88: 5544.
- [4] XU Bu-bin, QI Guo-zhen, WANG Zhao-hui(徐步斌, 祁国珍, 王朝晖). Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报), 1997, 23(1): 58.
- [5] Watanabe Tetsuya, Igarashi Tatsuya, JP2004174838, 2004.
- [6] WANG Xiao-li, BIAN Zhan-xi, WANG Xi-gui(王晓丽, 边占喜, 王喜贵). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1054.
- [7] WANG Shao-ling, LU Wen-guan, LIU Hong-wen, et al(王少玲, 卢文贵, 刘宏文, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 54.
- [8] HONG Hai-shan(洪海山). Spectrum Analysis Method Applied for Organic Chemistry(光谱解析法在有机化学中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1980. 56.
- [9] Wang Rongmin, et al. Journal of European Polymer, 1999, 35: 2051.
- [10] Katritzky A R, Yannakopoulou K. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1987, 1: 2673.
- [11] Wosner G, Goeller G, Rieker J, et al. J. Phys. Chem., 1985, (89): 3629.
- [12] WU Wang-ting, YANG Rui, HU Ting, et al(武望婷, 杨锐, 胡亭, 等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2004, 20(9): 1144.
- [13] HE Shui-yang, CHEN Jun-li, YANG Rui, et al(何水祥, 陈军利, 杨锐, 等). Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学), 2003, 23(12): 1387.

Synthesis and Spectra of Novel Metal Complexes of Multi-Nitrogen Heterocyclic Ligand

JIANG Xin^{1,2}, WU Yi-qun^{1,3*}, HE Chun-ying¹

1. Functional Materials Lab, Heilongjiang University, Harbin 150080, China

2. College of Chemistry and Pharmacology, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China

3. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract Novel multi-nitrogen heterocyclic metal complexes $M(\text{HMPB})_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) using 2-(2-hydroxy-5-methyl phenyl) benzotriazole (HMPB) as ligand, were synthesized by the methanol aqueous solution precipitation method for the first time. The as-prepared samples were characterized by element analysis and laser-desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (LDF TOF-MS). The Fourier transform infrared characteristic spectra (FTIR) and ultraviolet visible electronic absorption spectrum (UV-Vis) of the new complexes were also studied especially. The results show that the HMPB ligand coordinates with the center metal ions by nitrogen and oxygen atoms in the form of bidentate ligand, and the coordination number of the center metal ions is four in the complexes; FTIR characteristic absorption band of the complexes is located in the region of $400\text{--}2\,500\text{ cm}^{-1}$. After the complexes formation, the stretching vibration of the hydroxy group of 2-(2-hydroxy-5-methyl phenyl) benzotriazole, the vibration peak of $\text{C}=\text{N}$ bond and the characteristic absorption of $\text{C}-\text{O}$ bond showed distinct changes. The IR characteristic absorption peak positions of $\text{M}-\text{N}$ and $\text{M}-\text{O}$ bond were also confirmed. These complexes exhibited a strong absorption in the ultraviolet region and the maximum absorption peak located in the range of $335\text{--}345\text{ nm}$.

Keywords Multi-nitrogen heterocyclic metal complexes; Synthesis; Infrared spectra; UV-Vis spectroscopy

(Received Mar. 16, 2007; accepted Jun. 26, 2007)

* Corresponding author