

异三核过渡金属配合物 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}; \text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$) 溶液行为 的 NMR 和 UV 谱表征^①

陈 忠¹ 蔡淑惠² 叶剑良¹ 谢清山³ 卢葛覃³ 张琳娜³

(¹ 厦门大学化学系、² 物理系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

(³ 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

(结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

在合成和表征了一系列新的异核异价三核过渡金属羧酸配合物 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}; \text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$) 的基础上, 利用多种 NMR 技术并结合 UV 谱研究了这些配合物在不同溶剂介质和温度下的谱学特征和动力学性质。利用谱峰积分比例、线宽、相同骨架分子的配体取代和纵向弛豫时间对 ^1H NMR 谱进行了归属。实验结果表明: 这类配合物的金属离子间通过中心氧桥存在一定的反铁磁相互作用, 从而在整体上削弱了顺磁性的影响, 仍能观察到 NMR 谱。实验还发现这些配合物在 CD_3CN 和 DMSO 溶剂中的结构与晶体结构一致, 而在水中则分解为金属离子、羧酸盐和吡啶。这些结果有助于指导类似配合物的合成。

关键词: 氧心配合物, 异三核配合物, 溶液行为, NMR, UV

金属原子簇合物因其结构类型多样、成键规律复杂而表现出异常的物理化学性质。氧心三核羧酸配合物具有稳定的 M_3O 骨架结构, 且参与形成骨架的金属种类繁多, 可作为探索过渡金属与蛋白质相互作用本质的模型物, 一直引起化学家和谱学家的兴趣和关注^[1-5]。最近有关这类配合物合成和谱学性质的文献报道不少^[6-10], 但有关 NMR 方面的研究仍很少^[11]。据我们所知目前有关氧心三核羧酸配合物 NMR 的报道都只针对均核同价体系^[11-14], 尚无利用 NMR 较系统研究相对复杂的异核异价体系。

1 实 验

1.1 合成和表征

无水 FeCl_3 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ 为市售化学纯, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡啶(py)为市售分析纯。所有试剂均未进一步纯化。所有实验操作均在通风橱中进行, 未经任何特殊保护。加热温度一般在 323~343K 之间。

1999-08-12 收到; 2000-02-21 接受

^①国家自然科学基金(批准号: 19605004, 29832020), 结构化学国家重点实验室和固体表面物理化学国家重点实验室基金资助项目。

1.1.1 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{L}_3]$ (L = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, H_2O)

将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (23.8g, 0.1mol) 溶解于 40mL 微热蒸馏水。将无水 FeCl_3 (3.24g, 0.02mol) 溶解于 10mL 蒸馏水。将 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ (28.8g, 0.3mol) 溶解于 50mL 微热蒸馏水。将 FeCl_3 和 CoCl_2 溶液混合均匀并过滤, 移入 250mL 圆底烧瓶中并搅拌。将冷却后的丙酸钠溶液慢慢逐滴加入搅拌中的 FeCl_3 和 CoCl_2 混合溶液中, 加热回流。反应开始生成少量暗红色沉淀, 逐渐转化为棕褐色沉淀。反应 3 小时后, 冷却过滤, 沉淀物分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤数次, 置于空气中自然凉干, 得到 6.5g 产物, 得率 93.4%。产物经原子吸收光谱、元素分析和红外光谱测试^[7], 确定为 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 记为 (1)。

将 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5g 溶解于 30mL 热吡啶中, 搅拌半小时后, 过滤, 冷却, 静置于通风橱中数天后析出褐黑色沉淀 1.19g, 得率 19.2%。元素分析结果确定组成为 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$, 记为 (2)。

1.1.2 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{L}_3]$ (M = Mn, Ni; L = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, H_2O)

同法可制备 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)、 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$ (4)、 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) 和 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$ (6)。这些配合物都经原子吸收光谱、元素分析和红外光谱测试和表征。表 1 给出了这些配合物元素分析结果, 括号内为理论值。其红外光谱的特征峰归属结果列于表 2。

表 1. 标题配合物的元素分析结果

| Complex | Yield% | Fe% | M % | C% | H% | N% |
|---------|--------|--------------|------------|--------------|------------|------------|
| 1 | 93.4 | 16.4(16.07) | 8.05(8.46) | 30.63(30.99) | 5.25(5.45) | |
| 2 | 19.2 | 12.55(12.99) | 6.42(6.84) | 46.28(45.99) | 5.16(5.22) | 4.99(4.87) |
| 3 | 88.4 | 16.24(15.75) | 7.05(7.73) | 30.02(30.38) | 5.43(5.62) | |
| 4 | 21 | 12.55(12.99) | 6.42(6.84) | 46.28(45.99) | 5.16(5.22) | 4.99(4.87) |
| 5 | 90 | 16.5(16.07) | 8.02(8.46) | 30.67(30.99) | 5.18(5.45) | |
| 6 | 16.5 | 12.95(13.00) | 6.80(6.84) | 45.62(45.99) | 5.57(5.22) | 5.00(4.87) |

表 2. 标题配合物的 IR 谱特征峰 (cm^{-1}) 的归属

| Complex | $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ | $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ | Δ_{CO_2} | $\nu_{\text{asym}}(\text{M} \setminus \mu_3\text{O})$ |
|---------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------|---|
| 1 | 1593 | 1423 | 170 | 718, 562 |
| 2 | 1624 | 1412 | 212 | 712, 556 |
| 3 | 1591 | 1427 | 164 | 719, 552 |
| 4 | 1616 | 1414 | 202 | 714, 548 |
| 5 | 1597 | 1423 | 174 | 722, 574 |
| 6 | 1630 | 1416 | 214 | 710, 567 |

1.2 实验仪器和测试条件

NMR 实验在 Varian Unity Plus 500 和 Unity Inova 600 超导核磁共振谱仪上进行, 样品温度为 293~333K。配合物在有机溶剂中的 NMR 测量以 TMS 为内标, 在 D_2O 中的 NMR 测量以 DSS 为内标。一维 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱宽均取 100kHz。脉冲宽度取 $2\mu\text{s}$ (约 20° 翻转角), 使自旋体系均匀激发以保证所有非重叠峰积分的准确性。一维 ^1H 谱实验中数据点数 16K, 重复时间 4s , 累加 400 次。一维 ^{13}C 谱实验中数据点数 64K, 重复时间 2s , 累加 10000 次。采用 20Hz 线性展宽因子进行 FT 变换。纵向弛豫时间 T_1 的测量采用标准的反转恢复脉冲序列, 并根据谱峰所处的位置设置相应的频率偏置值以保证测量的准确性。X 射线晶体结构测试在 AFC5R

Rigaku 四圆衍射仪上进行, 衍射强度数据采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071069\text{nm}$) 和 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集, 经 LP 因子和 Psi 经验吸收校正。结构计算是在配有 TAXSAN 程序包的 VAX II 计算机上进行。用全矩阵最小二乘法程序修正全部非氢原子的坐标参数和各向异性温度因子。UV 测量在岛津 UV-3000 型二波长紫外可见光谱仪上进行, 扫描范围 800~200nm。

2 实验结果与分析

2.1 $[Fe_2^{III}M^{II}O(OOCC_2H_5)_6(py)_3]$ (M= Ni, Co, Mn) 的晶体结构

对配合物 2, 4 和 6 的 X 射线晶体结构测试结果表明: 这 3 种配合物是异质同晶, 均属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 具有通常的 μ_3O 心三核羧酸桥连配合物结构特点, 结构式为 $[Fe_2M(\mu_3O)(\mu_3O(OOCC_2H_5)_6py)_3]$, 分子结构如图 1 所示。表 3 给出了由 X 射线晶体结构测定所得的主要键长。配合物中的 3 个金属原子构成一个准等边三角形, 三重桥氧心(μ_3O) 几乎位于 3 个金属原子组成的三角形平面的中心。金属原子间的平均距离在 0.33nm 左右, 表明金属原子间并没有成键作用。每两个金属之间, 分别有两个丙酸基以桥连方式与其连接。3 个端基配体吡啶通过氮原子分别和 3 个金属相连接。因配合物 1, 3 和 5 结晶不好, 故没进行晶体结构测定。

表 3. 配合物 2, 4, 6 的主要键长(单位: nm)

| Bond Complex | 2 | 4 | 6 |
|--|--------|--------|--------|
| M...M' (av.) | 0.3293 | 0.3326 | 0.3283 |
| M ^{II} μ ₃ O | 0.1947 | 0.2009 | 0.1908 |
| Fe μ ₃ O (av.) | 0.1901 | 0.1919 | 0.1896 |
| M O _b (av.) | 0.2061 | 0.2122 | 0.2044 |
| Fe ^{III} O _b (av.) | 0.2033 | 0.2076 | 0.2027 |
| M ^{II} O _b | 0.2061 | 0.2120 | 0.2044 |
| Fe ^{III} N (av.) | 0.2255 | 0.2270 | 0.2225 |
| M ^{II} N | 0.2205 | 0.2283 | 0.2170 |

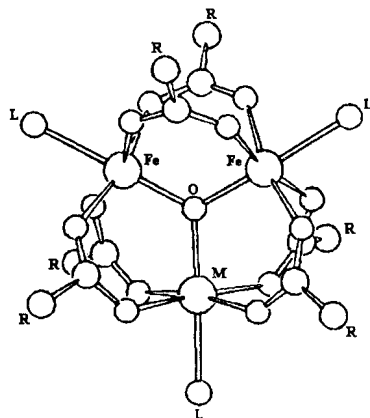


图 1 标题配合物的分子结构示意图

2.2 有机溶剂中的 NMR 谱及其分析

Fe^{III} , Co^{II} , Mn^{II} 和 Ni^{II} (除了 d_8 组态的某些配位方式外) 都是顺磁价态, 且有较大的四极矩(除 ^{51}Fe 外), 从而配体上 1H 和 ^{13}C 的 NMR 谱线产生较大的化学位移和加宽。由于标题配合物没有 C_3 重轴对称性, 而有 C_{2v} 对称性, 除残余的溶剂峰外, 对以水为配体的标题配合物, 其一维 1H NMR 共振峰应该有 4 条(端基水配体因靠近金属原子引起谱线严重加宽而无法观察到质子峰), 其中 CH_3 和 CH_2 峰各两条, 分别来自连接于 $Fe-M^{II}$ 之间的丙酸桥基上的一组 CH_3 和 CH_2 以及连接于 $Fe-Fe$ 之间的丙酸桥基上的另一组 CH_3 和 CH_2 。每组内 CH_3 和 CH_2 峰面积积分比例为 3:2, 两组之间比例则为 2:1。对以吡啶为配体的标题配合物, 除上述 4 条峰外, 3 个吡啶环由于连接着不同的金属离子也应分为两组。每组 3 条峰, 面积积分比例为 2:1:2, 分别对应于位于吡啶环上邻位、对位、间位质子。此外, 这两组峰间各对应峰的比例也为 2:1。

293K 时, 配合物 1 在 DMSO 溶液中观察到 4 条峰, 分别位于 -2.3, 1.2, 4.8 和 12.6。

根据 4 条峰相对积分强度和变温谱可归属为相应的 CH_3 和 CH_2 。在图 2 中化学位移在 2.6 处为 d_6 -DMSO 氘代不完全而残留的溶剂峰, 在 3.4 左右则为 d_6 -DMSO 中含有少量水而至。在相同条件下, 配合物 5 却观察到 5 条峰。根据这 5 条峰的相对积分强度和变温谱也可对各峰进行归属。对配合物 3 和 4, 由于 Mn^{II} 离子存在较强的电子自旋磁相互作用, 只获得一个展宽的 NMR 谱, 不能提供更多的精细结构。这两种配合物在 DMSO 溶液中均观察到明显的电子自旋共振信号, 说明它们具有较强的顺磁性。图 2 给出了配合物 1 在 d_6 -DMSO 中的变温 ^1H NMR 谱, 其中化学位移 2.6 处为 d_6 -DMSO 氘代不完全而残留的溶剂峰, 3.5 处为 d_6 -DMSO 吸收空气中水所致。表 4 给出了 1 和 5 在 DMSO 溶液中变温 ^1H NMR 谱的归属。从表 4 可以清楚地看到: 当样品的温度从 293K 升高到 333K 时, ^1H NMR 谱线数既没有增加, 也没减少, 但分别连接于 $\text{Fe}-\text{M}^{\text{II}}$ 之间以及连接于 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 之间的丙酸桥基上的两组 CH_3 和 CH_2 的 ^1H 相对化学位移逐渐向高场移动。这可能是由于随着温度的升高, 异核金属离子上的电子通过三重桥氧心 ($\mu_3\text{O}$) 的电子离域交换作用加剧引起的。当温度从 333K 降到初始的 293K 时, 谱线的化学位移和线宽恢复至初始的数值, 说明这两种配合物在此温度范围内是稳定的。

表 4. 配合物 1 和 5 在 DMSO 溶液中变温 ^1H NMR 谱的归属

| 配合物 | 基团 | 温度 (K) | | |
|-----|------------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 293 | 313 | 333 |
| 1 | $\text{CH}_3(\text{Fe}-\text{Fe})$ | 4.8 | 4.6 | 4.4 |
| | $\text{CH}_3(\text{Fe}-\text{Co})$ | -2.3 | -1.3 | -0.4 |
| | $\text{CH}_2(\text{Fe}-\text{Fe})$ | 12.6 | 12.3 | 12.2 |
| | $\text{CH}_2(\text{Fe}-\text{Co})$ | 1.2 | 4.8 | 5.8 |
| 5 | $\text{CH}_3(\text{Fe}-\text{Fe})$ | 3.8 | 3.9 | 4.0 |
| | $\text{CH}_3(\text{Fe}-\text{Ni})$ | 4.9 | 4.8 | 4.7 |
| | $\text{CH}_2(\text{Fe}-\text{Fe})$ | 9.7 | 9.9 | 10.1 |
| | $\text{CH}_2(\text{Fe}-\text{Ni})$ | 10.6, 10.8 | 10.7, 11.1 | 10.7, 11.4 |

由于配合物 2 与 1 及 6 与 5 具有相同的骨架结构和金属, 因此相应配合物桥羧基配体上的 CH_2 和 CH_3 峰位置应当相近, 通过对照就可以合理地归属配合物 2 和 6 中 CH_2 和 CH_3 基团的 ^1H NMR 峰。而吡啶环产生的另外六条峰因谱线的展宽、交叉和重叠, 仅由峰面积积分比例来归属是不可能的。由于这类配合物横向弛豫时间短, 因此在 $^1\text{H}-^1\text{H}$ 化学位移相关 COSY 实验的演化期 t_1 内

信号已衰减很多, 在相关谱中很难找到相应的交叉峰。虽然将吡啶配体用氘标记也许可以简化 NMR 谱^[11, 12], 但实验上难度较大, 且成本太高。室温时配合物 6 在 DMSO 或 CDCl_3 溶液中只出现 9 条 ^1H NMR 峰, 但在 CD_3COCD_3 溶液中却能观察到 10 条 ^1H 谱峰。这是由于通过 N 与 Fe 配位的吡啶上与 N 邻位的质子离金属离子太近而顺磁展宽, 加上溶剂效应引起进一步展宽, 以至观察不到该峰。由于纵向弛豫时间 T_1 包含了结构与动力学信息^[15], 可用来帮助谱峰的归属^[16]。我们测量了室温

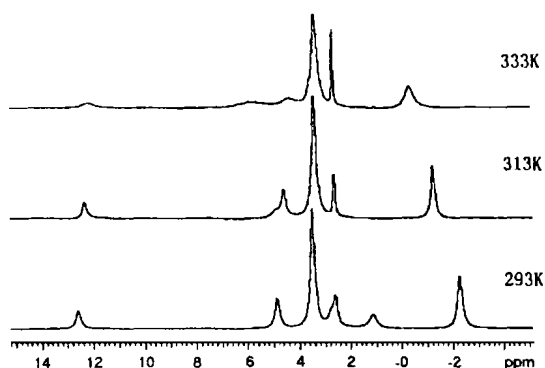


图 2 配合物 1 在 d_6 -DMSO 中的变温 ^1H NMR 谱

时配合物 **6** 在 CD₃COCD₃ 溶液中所有 ¹H NMR 信号的 T_1 , 其值在 0.7~5.9ms 之间, 比抗磁体系小得多。由于吡啶配体上邻位质子离金属原子最近, 因而其 T_1 最短, 间位质子次之, 对位质子最长, 据此由实验测得的 T_1 值并结合谱峰积分比例可对吡啶质子的 6 条峰合理归属。表 5 给出了配合物 **6** ¹H 峰的全归属。由于室温时配合物 **2** 在上述几种有机溶液中只出现 9 条 ¹H NMR 峰, 因此本文没有给出其 ¹H NMR 谱的归属。实验结果表明: 这些配合物 ¹H 的化学位移在几种常见的有机溶剂中会有一些移动, 而且线宽也有一定的变化。

表 5. 273K 时配合物 **6** 在 CD₃COCD₃ 溶液中 ¹H NMR 数据

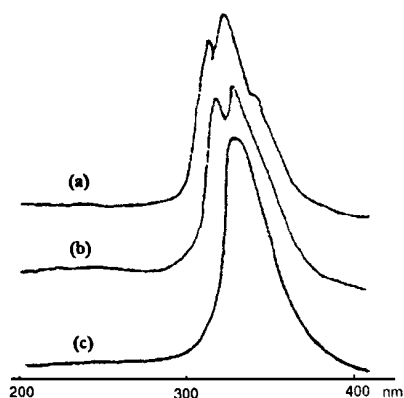
| Complex | δ_H | $\Delta_{1/2}$ (Hz) | T_1 (ms) |
|-------------------------|------------|---------------------|------------|
| CH ₃ (Fe-Fe) | 4.0 | 170 | 3.4 |
| CH ₃ (Fe-Ni) | 4.4 | 175 | 3.3 |
| CH ₂ (Fe-Fe) | 9.9 | 315 | 1.9 |
| CH ₂ (Fe-Ni) | 10.7 | 350 | 1.9 |
| 2-H(Fe-py) | 24.6 | 2800 | 0.84 |
| 2-H(Ni-py) | 95.4 | 1265 | 0.76 |
| 3-H(Fe-py) | 7.6 | 205 | 3.5 |
| 3-H(Ni-py) | 29.2 | 217 | 3.7 |
| 4-H(Fe-py) | 11.7 | 400 | 5.2 |
| 4-H(Ni-py) | 14.6 | 187 | 5.9 |

的结果。从表 2 给出的晶体衍射数据来看, 虽然在 Fe₂MO 骨架中 3 个金属离子到氧心的距离趋向平均化, 但 Ni, Co, Mn 距氧心的距离逐渐增大, 且都大于 Fe 与氧心的距离。由于二价金属离子通过中心氧桥存在的反铁磁相互作用随着其与氧心距离的增大而逐渐减弱, 因此 **4** 残留的顺磁效应最强, **6** 最弱。

2.3 有机溶剂中的 UV 谱及其分析

配合物 **2**, **4** 和 **6** 在 CHCl₃ 溶液中的 UV 谱很相似, 如图 3(a)。它们在 318nm 和 328nm 处有两个较尖锐的吸收峰, 在 346nm 处有一肩峰。配合物 **1**, **3** 和 **5** 在 CHCl₃ 中溶解度很小, 但能溶于 DMSO。图 3(b) 为它们在 DMSO 中的 UV 谱。从图 3 中可以看到, 它们与配合物 **2**, **4** 和 **6** 相似, 在 318 及 328nm 处有两个吸收峰, 但没有 346nm 的肩峰。图 3(c) 为配合物 $[Fe_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 3H_2O$ 在 DMSO 中的 UV 谱, 在 330nm 处有一吸收峰。配合物中金属离子的 $d-d^*$ 跃迁一般在 400~800nm, 而这类配合物的 UV 谱在此范围内没有发现明显的吸收峰。根据图 3(c) 的结果, 我们做如下归属: 330nm 处的吸收峰由配合物 $[Fe_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 3H_2O$ 中丙酸桥配基上羧基 π 电子迁移到金属离子 Fe^{III} 上引起。在配合物中引入异核异价金属离子 M^{II}, 由于对称性降低, 这条吸收峰分裂为二, 分别位于 318nm 和 328nm 处, 因此标题配合物在 318nm 及

虽然对配合物 **2**, **4** 和 **6** 的 ¹³C NMR 峰进行全归属很难, 但其某些特征谱峰的化学位移能揭示出分子的结构信息。当 M 依次为 Ni, Co, Mn 时, 以桥联方式与 Fe-Fe 相联的丙酸基上 CH₃ 的 ¹³C 化学位移分别为 37.1, 34.2, 27.5, 而以桥联方式与 Fe-M 相联的丙酸基上 CH₃ 的 ¹³C 峰位置分别为 47.8, 52.9, 72.6, 化学位移有较大的变化, 并逐渐移向低场, 这可能是残留顺磁作用逐渐增强



a: Complex **2** in CHCl₃ solution
 b: Complex **1** in DMSO solution
 c: $[Fe_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 3H_2O$ in DMSO solution

图 3 标题及其相关配合物的 UV 谱

328nm 处均出现吸收峰。较强的 328nm 峰可能是丙酸桥配基上羧基 π 电子迁移到 Fe^{III} 离子上产生, 较弱的 318nm 峰可能是 π 电子迁移到 M^{II} 离子上产生。图 3(a) 346nm 处的肩峰可能是配体吡啶环上 π 电子到金属离子的迁移吸收峰, 因以 H_2O 为端基的配合物无该峰。

2.4 重水中的 NMR 谱及其分析

标题配合物的中心结构都是三核金属通过一个 $\mu_3\text{O}$ 芯, 连接 6 个丙酸桥基整合而成, 一般认为这类配合物的水溶液较稳定, 尤其是以水为端基的配合物, 本身就是饱和水溶液中制备合成出来的。然而, NMR 实验表明, 无论是以水还是以吡啶为端基, 在重水中都分解为简单的羧酸盐, 且以游离的丙酸根及金属水合离子形式存在。配合物 1, 3 和 5 在 D_2O 中的 ^1H NMR 谱都是 3 个峰, 4.8 左右为 HDO 峰, 1~1.4 之间为丙酸根上的 CH_3 峰, 2.5~3.0 之间为丙酸根上的 CH_2 峰, CH_3 和 CH_2 峰积分比例完全符合 3:2 理论值。 CH_3 和 CH_2 峰的化学位移分别与丙酸钠在 D_2O 中的 CH_3 和 CH_2 化学位移 1.22, 2.34 相近, 其差别可能是由溶液中的金属离子引起。再看配合物 2, 4 和 6 在 D_2O 溶液中的 ^1H NMR 谱。丙酸根的 CH_3 和 CH_2 峰分别位于 1.3 和 2.6, 同时可清楚看出分解后游离吡啶的 3 条尖锐质子峰, 它们分别位于 8.85, 8.42 和 8.0 处, 为吡啶环上邻位、对位、间位质子所产生, 峰面积比例 2:1:2。这 3 条吡啶质子峰与吡啶在 CDCl_3 溶液中的化学位移 (8.50, 7.46, 7.06) 有点差别, 可能是因溶液中含有金属离子所致。

2.5 水中的 UV 谱及其分析

标题配合物在 D_2O 溶液中的 NMR 研究表明: 该类配合物在水中分解为简单羧酸盐。为验证此结论, 我们研究了该类配合物水溶液的 UV 谱。配合物 2, 4 和 6 水溶液的 UV 谱在 255nm 处出现强吸收峰, 它由配合物分解后游离吡啶环上 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生。在 208nm 处也有一较尖锐的吸收峰, 它是丙酸根羧基 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收峰。配合物 1, 3 和 5 水溶液的 UV 谱在 205nm 处也有一较尖锐的吸收峰, 它同样来自丙酸根羧基 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。上述归属可由相同条件下的对比实验验证: 吡啶水溶液 UV 谱在 255nm 处有一吸收峰, 丙酸钠水溶液在 208nm 处有一较尖锐的吸收峰。以上实验充分证明了该类配合物在水中的分解行为。

3 结论

1. 虽然 Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} (除了 d_8 组态的某些配位方式外) 和 Mn^{II} 都是顺磁性价态, 但上述配合物的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱表明: 在这类配合物中, 金属离子通过中心氧桥存在一定的反铁磁相互作用, 从而在整体上削弱了顺磁性的影响, 仍能观察到其配合物的 NMR 谱。

2. NMR 和 UV 研究表明: 标题配合物在不同的溶剂介质中有不同的行为。在水介质中, 配合物分解为游离的羧酸盐和金属水合离子。在 CD_3CN 和 DMSO 等有机介质中, 配合物较稳定, 其与结晶状态下的结构一致。

3. 在这些配合物中, 由于丙酸配体与金属连接, 因此可以从配体特征谱线的数目、化学位移和积分强度比例推断配合物的结构和对称性。然而因谱线加宽使一些谱峰互相重叠和短的横向弛豫时间 T_2 , 难以利用二维 NMR 进行谱线的归属。需要借助化学位移理论结合谱峰积分比例、相同骨架分子的配体取代和纵向弛豫时间来进行谱线的归属。

参考文献

- 1 Cannon R D, White R P. Chemical and physical properties of triangular bridged metal complexes. *Prog. Inorg. Chem.*, 1988, 36(2): 195~198
- 2 Asamaki K, Nakamoto T, Kawata S *et al.* Structure and mixed valence states of the trinuclear iron(II, III, III) pivalate complex-pivalic acid adduct, $[Fe_3O(O_2CCMe_3)_6(Me_3CCO_2H)_3]$ (Me = CH₃). *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 236(1-2): 155~161
- 3 Velayutham M, Gopinath C S, Subramanian S. Electronic structure of two heterotrinuclear metal complexes $[Ru_2Co(\mu_3-O)(\mu-CH_3CO_2)_6L_3]$ (L = H₂O, Py). *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 249(1): 71~76
- 4 Xu H, Zou J Z, Li J Y *et al.* Crystal structure and magnetic properties of a new oxo centred basic benzoic bridging mixed valence trinuclear complex $Mn^{III}Co^{III}Mn^{II}O(PhCOO)_6Py_3$. *Polyhedron*, 1997, 16(8): 1377~1380
- 5 Blake A B, Sinn E, Yavari A *et al.* Oxo centred trinuclear acetate complexes containing mixed metal clusters. Crystal structure of a chromium(III) iron(III) nickel(II) complex and magnetic properties of a dichromium(III) magnesium(II) complex. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 45~49
- 6 Blake A B, Yavari A, Hatfield W E *et al.* Magnetic and spectroscopic properties of some heterotrinuclear basic acetates of chromium(III), iron(III) and divalent metal ions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985: 2509~2520
- 7 Ye S, Akutagawa H, Uosaki K *et al.* In situ FT-IR spectroelectrochemical study of the trinuclear complex $[Ru_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(pyridine)_2]$ in acetonitrile. *Inorg. Chem.*, 1995, 34(18): 4527~4528
- 8 Castro S L, Streib W E, Sun J S *et al.* Structural, spectroscopic, and magnetochemical characterization of the trinuclear vanadium(III) carboxylates $[V_3O(O_2CR)_6L_3](ClO_4)$ (R = various groups; L = pyridine, 4 picoline, 3, 5 lutidine). *Inorg. Chem.*, 1996, 35(15): 4462~4468
- 9 Wu R W, Poyraz M, Sowrey F E *et al.* Electron localization and delocalization in mixed valence transition metal clusters: Structural and spectroscopic studies of oxo centered trinuclear complexes $[Fe_3O(OOCCMe_3)_6(py)_3]^{+/-0}$ and $[Mn_3O(OOCCMe_3)_6(py)_3]^{+/-0}$. *Inorg. Chem.*, 1998, 37(8): 1913~1921
- 10 Bond A M, Clark R J H, Humphrey D G *et al.* Synthesis, characterisation and electrochemical reductions of oxo centred, carboxylate bridged triiron complexes, $[Fe_3(\mu_3-O)(\mu-O_2CR)_6L_3]X$ (R = Me, Bu, Ph, CH₂Cl, CCl₃, CH₂CN or 4 NO₂C₆H₄; L = py, 3 H₂Npy, 4 H₂Npy, 3 NCpy, 4 NCpy or 4 CH₂CHpy; X = ClO₄⁻ or NO₃⁻). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 1845~1852
- 11 Glass M M, Belmore K, Vincent J B. Nuclear magnetic resonance studies of multinuclear chromium assemblies. *Polyhedron*, 1993, 12(2): 133~140
- 12 Belmore K, Madison X J, Harton A *et al.* G 13 NMR studies of oxo centered trinuclear chromium(III) complexes of the general formula $[Cr_3O(O_2CR)_6(L)_3]^{+}$ (R = Me, Ph; L = H₂O, py). *Spectrochim. Acta, Part A*, 1994, 50(14): 2365~2370
- 13 Alexiou A D P, Toma H E. NMR spectroscopic correlation for a series of triangular μ_3 oxoruthenium acetate clusters containing substituted pyridine ligands. *J. Chem. Research (S)*, 1997, 338~339
- 14 Chen Z, Cai S H, Ye J L *et al.* ¹H NMR properties of trinuclear transition metal complexes $[M_3O(OOCR)_6L_3]^{+}$ (M = Cr, Fe, Mn; R = CH₃, C₂H₅, CH₂NH₂; L = C₅H₅N, H₂O). *Chinese J. Struct. Chem.*, 1999, 18(3): 227~231
- 15 Jesson J P. The paramagnetic shift, In "NMR of paramagnetic molecules principles and applications", La Mar G N, Horrocks W De W, Jr., Holm R H (ed.). Academic Press, New York, 1973, P. 1~52
- 16 Banci L. Nuclear and Electron Relaxation. The Magnetic Nucleus Unpaired Electron Coupling in Solution. VCH: Weinheim, 1991

NMR and UV Spectroscopic Characterization on the Solution Behavior of Heterotrinary Transition metal Complexes $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}; \text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$)

CHEN Zhong¹ CAI Shu-Hui² YE Jia-Liang¹ XIE Qing-Shan³

LU Ge-Tan³ ZHANG Lin-Na³

(¹ Department of Chemistry, ² Physics, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

(³ Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract

A series of new heterotrinary transition metal complexes $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}; \text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$) were synthesized and characterized. Their structures and dynamics in different solutions and temperatures were investigated by NMR and UV. Assignments of the ¹H NMR spectra were made on the basis of relative intensities, broadening, substitution with appropriate ligands and spin lattice relaxation. Experimental results shows that there is antiferromagnetic exchange interaction among the three metal ions within M_3O core. It is found that these complexes in DMSO, CD_3CN , CDCl_3 and CD_3COCD_3 solvents are stable at room temperature and their structures in solution are the same as their crystal ones. However, the complexes decomposed into carboxylic acid, pyridin and metal ions in water. The results may be helpful in guiding synthesis of similar complexes.

Keywords: oxo centered complexes, heterotrinary complexes, solution behavior, NMR, UV