

三核过渡金属配合物 $[M_3 O(OOCR)_6 L_3]^+$ ($M = Cr, Fe, Mn; R = CH_3, C_2H_5, CH_2NH_2;$ $L = C_5H_5N, H_2O$) 的 1H NMR 性质^①

陈忠¹ 蔡淑惠² 叶剑良¹ 张琳娜³ 卢葛覃³

(¹ 厦门大学¹ 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, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

采用 1H NMR 谱研究了通式为 $[M_3 O(OOCR)_6 L_3]^+$ ($M = Cr, Fe, Mn; R = CH_3, C_2H_5, CH_2NH_2; L = C_5H_5N, H_2O$) 的 μ_3 系列氧心三核过渡金属配合物, 主要考察其 1H 化学位移随金属、配体、温度、溶剂等因素变化而变化的规律。结果表明, 骨架金属对化学位移的影响最大, M_3O 中的 3 个金属离子间存在反铁磁交换相互作用。对 Mn 配合物中顺磁中心对化学位移和线宽的影响机制的研究表明, 其 1H 各向同性位移主要由接触作用贡献。

关键词: 氧心配合物, 三核配合物, NMR, 化学位移, 磁性质

氧心三核过渡金属配合物具有稳定的 M_3O 骨架结构与异常的物理化学和谱学性质, 而且参与形成骨架的金属种类繁多。从生物化学角度来讲, 它们还可以作为探索过渡金属与蛋白质相互作用本质的模型物。因此, 氧心三核过渡金属配合物的研究一直引起化学家和谱学家的兴趣和关注^[1,2]。几年来, 有关这类配合物谱学性质的文献报道不少^[6-9], 张琳娜等也合成一系列该类配合物, 并利用 X 射线衍射和红外光谱等研究了它们的晶体结构和性质^[10,11]。为揭示该类配合物的 NMR 谱学性质及其主要影响因素, 本文以标题配合物为对象, 研究不同金属、配体、温度对其 NMR 性质的影响, 并利用 NMR 谱所反映的谱学性质, 讨论该配合物的磁性质和电子结构的关系。

1 实验

NMR 实验在 Varian UNITY 500 和 UNITY PLUS 500 超导核磁共振谱仪上进行。样品温度为 293 ~ 323K。配合物在氘代有机溶剂中的 1H NMR 测量以 TMS 为内标, 在 D_2O 中则以 DSS 为内标。

2 实验结果与分析

标题配合物的分子结构如图 1 所示。该类配合物的结构特点是具有 1 个 μ_3 -氧中心和 6 个桥连的羧基。 M_3O 骨架基本上在 1 个平面上, 3 个金属原子组成 1 个准等边三角形, 三重桥氧

心($\mu_3\text{-O}$) 几乎位于 3 个金属原子组成的三角形平面的中心。每 2 个金属原子之间由 2 个羧基以桥连方式连接, 从而每个金属原子均与 4 个由羧基提供的氧原子配位, 组成 3 个 MO_4 骨架。3 个端基配体吡啶或水通过氮原子或氧原子以单齿形式分别与 3 个金属原子连接。这样, 组成配合物的每个金属原子周围连接 6 个原子, 形成八面体构型。

2.1 金属、配体对质子化学位移的影响

根据谱线强度和化学位移理论, 并参照文献报导^[2], 将 ^1H NMR 谱的实验结果归属如下。

从表 1 可以看出, 骨架金属改变时, 配体上质子的化学位移发生较大变化。而表 2 则表明,

表 1. $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCe})_6\text{py}_3]^\ddagger$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Mn}$) 的 ^1H NMR 谱峰及其归属

样品	溶剂	δ_{H}				
		CH_2	CH_3	py- $\text{H}_{2,6}$	py- $\text{H}_{3,5}$	py- H_4
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCe})_6\text{py}_3]^\ddagger$	CD_3CN	47.6	0.3	- 45.6	11.4	- 14.5
	DMSO	48.0	0.6	- 45.8	11.5	- 14.2
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCe})_6\text{py}_3]^\ddagger$	CD_3COCD_3	25.4	7.5	65.0	29.0	8.3
	CDCl_3	36.0	2.5	N. R. *	- 60.0	- 20.1
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCe})_6\text{py}_3]^\ddagger$	CD_3COCD_3	37.1	2.7	N. R. *	- 62.1	- 20.4

* py- $\text{H}_{2,6}$ 因离中心离子 Mn^{3+} 近, 其谱线展宽严重而观测不到信号。

改变桥基配体或端基配体对其它基团上质子的化学位移有影响, 但影响程度不大。例如, $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCe})_6\text{py}_3]^\ddagger$ 的端基配体换成水时, 桥基丙酸上 CH_2 的质子位移由 47.6 变为 42.8, 比改变骨架金属时质子位移的改变小得多。另外, 表 2 配合物的水配体只有 1 种质子, 并且离骨架金属近, 谱线展宽严重而无法观测, 因此大大简化了谱图。

表 2. $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCe})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger$ 和 $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe}$) 的 ^1H NMR 谱峰及其归属

样品	溶剂	δ_{H}		样品	溶剂	δ_{H}	
		CH_2	CH_3			CH_2	NH_2
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCe})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger$	CD_3CN	42.8	- 0.1	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger$	DMSO	61.2	8.1
	DMSO	40.2	0.1		D_2O	63.6	N. R. *
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCe})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger$	DMSO	25.8	7.4	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^\ddagger$	DMSO	18.7	8.1

* 由于 NH_2 上的 H 与 D_2O 上的 D 交换, 故观察不到信号。

从实验结果还可看出, 此类配合物存在一定的溶剂效应。选用不同的溶剂, 各基团上质子的化学位移会发生一些变化。

2.2 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCR})_6\text{py}_3]^\ddagger$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) 的 NMR 性质

2.2.1 各向同性位移的机理

根据簇络 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCR})_6\text{py}_3]^\ddagger$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) 的价态, 可以确定该系列化合物中金属 Mn 原子的表观价态为 +3 价。由于 Mn 原子含有未配对的 d 电子, 因而具有一定的顺磁性。由顺磁性引起的化学位移往往用各向同性位移 ($\Delta H/H_0$)_{iso} 表示^[3]:

$$(\Delta H/H_0)_{\text{iso}} = (\Delta H/H_0)_{\text{obs}} - (\Delta H/H_0)_{\text{dia}},$$

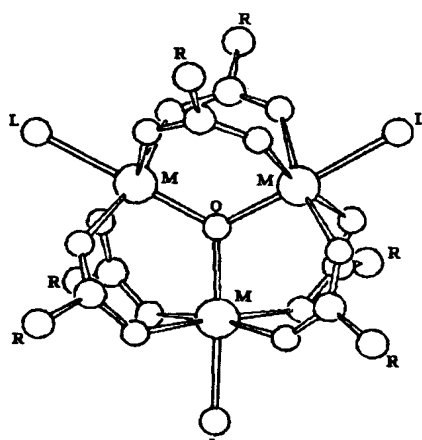


图 1 标题化合物的分子结构图

式中 $(\Delta H/H_0)_{obs}$ 为实验观测到的配体的化学位移, $(\Delta H/H_0)_{dia}$ 为配体在游离状态时的化学位移。

各向同性位移来源于两种位移机制: 一种是偶极位移 $(\Delta H/H_0)_{dip}$, 它是核自旋与电子自旋之间通过空间偶极相互作用产生的, 与共振核到顺磁中心离子距离的 3 次方成反比。另一种是接触位移 $(\Delta H/H_0)_{con}$, 它是由于未成对电子在共振核上有一定的电子云密度, 核自旋矢量与电子自旋矢量直接作用的结果。各向同性位移可以表示为二者之和^[4]:

$$(\Delta H/H_0)_{iso} = (\Delta H/H_0)_{dip} + (\Delta H/H_0)_{con}$$

下面我们详细讨论 $Mn_3O(OOCR)_6py_3$ (R = CH₃, C₂H₅) 的 NMR 性质, 表 3 列出了实验结果。

表 3. $Mn_3O(OOCMe)_6py_3$ 和 $Mn_3O(OOCEt)_6py_3$ 的 ¹H NMR 谱的实验结果及其归属

配合物	基团	温度	$(\Delta H/H_0)_{obs}$			$W_{1/2}$ (Hz)			$(\Delta H/H_0)_{iso}$		
			20	35	50	20	35	50	20	35	50
$Mn_3O(OOCMe)_6py_3$	CH ₃		31.4	30.7	30.1	297	301	310	29.3	28.6	28.0
	py-H _{3,5}		-62.3	-58.9	-56.7	1370	1558	1780	-69.8	-66.4	-64.2
	py-H ₄		-20.6	-19.6	-18.8	280	687	1081	-27.7	-26.7	-25.9
$Mn_3O(OOCEt)_6py_3$	CH ₂		36.0	34.9	33.8	297	279	290	33.7	32.6	31.5
	CH ₃		2.5	2.4	2.3	260	263	265	1.3	1.2	1.1
	py-H _{3,5}		-60.0	-57.3	-54.8	1245	1287	2026	-67.5	-64.8	-62.3
	py-H ₄		-20.1	-19.3	-18.2	214	501	756	-27.2	-26.2	-25.3

* py-H_{2,6} 因离中心离子 Mn³⁺ 近, 其谱线展宽严重观测不到信号。

从表 3 可以看到, 配体质子受顺磁离子 Mn³⁺ 的影响产生了很大的各向同性位移, 特别是吡啶环上的质子更为强烈, 其谱线半高宽也较大。吡啶环上 H_{2,6} 位的质子因离中心离子 Mn³⁺ 近, 谱线加宽到本实验仪器难以观测的程度。这两种配合物的 ¹H NMR 谱有一明显特征: 配合物中吡啶配体的 ¹H NMR 化学位移相对于该配体在游离状态时的化学位移均向高场移动, 而羧酸配体的 ¹H NMR 化学位移相对于该配体在游离状态时的化学位移均向低场移动。无论何种配体, 其上质子的各向同性位移都随被观测质子和中心金属离子间键数目的增多而减小。由于 Mn³⁺ 上未成对电子的自旋可以通过 (d-p) π 键离域到吡啶环的 π 轨道上, 产生 π 离域接触位移, 还可以通过 σ 键离域到配体的 σ 轨道上, 产生 σ 离域接触位移^[5], 因此我们认为配合物吡啶环上质子的各向同性位移主要来源于 π 接触位移, 乙酸配合物中 CH₃ 上的质子和丙酸配合物中 CH₂ 上的质子主要来源于 σ 接触位移, 所以它们的各向同性位移较大, 而丙酸配合物中 CH₃ 上的质子主要受偶极位移的影响, 它们的各向同性位移很小。

2.2.2 各向同性位移与温度的关系

从表 3 可以清楚地看出, 除了丙酸配合物中丙酸基上的 CH₃ 外, 其余质子的各向同性位移 $(\Delta H/H_0)_{iso}$ 的绝对值随温度升高而减小。将各向同性位移对绝对温度的倒数 T^{-1} 作图, 发现它们近似呈线性关系, 基本上服从居里定律。这从另一角度说明了在配合物质子(除丙酸基上的 CH₃ 外)的各向同性位移中起主导作用的是接触位移。由接触位移引起的各向同性位移与绝对温度间满足下述关系^[6]:

$$(\Delta H/H_0)_{iso} = CS(S+1)/3KT$$

式中 C 为常数, S 为体系的有效电子自旋, K 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。

样品温度从 293K 升到 323K, ¹H NMR 谱线数既没有增加, 也没减少。乙酸和丙酸上 ¹H

谱线半高宽变化不大,但吡啶环上 H 的信号明显变宽,这可能是由于吡啶通过氮原子上的孤对电子与金属离子配位,吡啶环上的 π 键决定了其上质子的各向同性位移主要是 π 离域接触位移的贡献。随着温度的升高, Mn^{3+} 上未配对电子与吡啶环之间通过($d-p$) π 键电子离域的交流作用加剧,引起环上质子的谱线明显变宽。而羧基的各向同性位移中, π 离域接触位移贡献较小,其线宽随温度变化也较小。这可以从以下的数据得到说明:当温度从 293K 升到 323K 时,与 Mn^{3+} 相隔 4 个键的吡啶环上 $py-H_{3,5}$ 的化学位移分别向低场移动 5.6(乙酸配合物)和 5.2(丙酸配合物),而同样相隔 4 个键的 CH_3 (乙酸配合物)向高场移动 1.3, CH_2 (丙酸配合物)向高场移动 2.2。与 Mn^{3+} 相隔 5 个键的吡啶环上 $py-H_4$ 的化学位移分别向低场移动 1.8(乙酸配合物)和 1.9(丙酸配合物),而丙酸配合物中丙酸基上 CH_3 质子的化学位移向高场移动 0.2。当温度从 323K 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 2 种配合物在此温度范围内是稳定的。

3 结论

1. 改变标题配合物的骨架金属、桥基或端基配体时,其它配体上质子的化学位移会随之发生变化,其中骨架金属对化学位移的影响最大;桥基配体由 $-OOC_2H_5$ 变为 $-OOCCH_2NH_2$ 时,对桥基配体上质子的化学位移影响较大;端基配体由 py 变为 H_2O 时,对桥基配体上质子的化学位移影响较小;不同溶剂对质子的化学位移也有影响,但影响更小。

2. 对常温和变温 NMR 实验结果的分析表明: Mn 配合物的各向同性位移主要是接触位移的贡献,其中吡啶配体上的质子通过 π 离域接触位移起作用,羧基上的质子(除丙酸配合物中丙酸基上的 CH_3 外)通过 σ 离域接触位移起作用,而丙酸配合物中丙酸基上 CH_3 质子的化学位移主要受偶极作用的影响。

3. Mn 配合物的变温 1H NMR 实验发现,温度升高,吡啶配体质子峰的半高宽明显增宽,这可能是 Mn^{3+} 上未配对电子通过($d-p$) π 键的电子离域和吡啶之间交换运动加剧的结果。

4. 虽然 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} 都是顺磁价态,但我们仍然能观察到其配合物的 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,从而在整体上减弱了顺磁性的影响。

5. 该类配合物的 1H NMR 谱化学位移范围为 $-70 \sim 100$, 远远超过正常 1H 谱的范围($0 \sim 10$), 表明该系列化合物仍具有一定的顺磁性。

致谢:感谢崔勇、谢清山和王文波为本文的 NMR 实验提供样品。

参考文献

- 1 Blake A B, Yavari A, Hatfield W E *et al.* Magnetic and spectroscopic properties of some heterotrimeric basic acetates of chromium(), iron() and divalent metal ions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985: 2509 ~ 2520
- 2 Cannon R D, White R P. Chemical and physical properties of triangular bridged metal complexes. *Prog. Inorg. Chem.*, 1988, 36(2): 195 ~ 198
- 3 Turte K I, Shova S G, Spatar F A *et al.* Crystal, molecular, and electronic structure of carboxylate $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3 \cdot 4H_2O$. *J. Struct. Chem.*, 1994, 35(2): 248 ~ 255
- 4 Asamaki K *et al.* Structure and mixed-valence states of the trinuclear iron(, ,) pivalate complex-pivalic acid adduct, $[Fe_3O(O_2CCMe_3)_6(Me_3CCO_2H)_3](Me = -CH_3)$. *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 236(1-2): 155 ~ 161
- 5 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
- 6 Castro S L, Streib W E, Sun J S *et al.* Structural, spectroscopic, and magnetochemical characterization of the trinuclear vanadium() 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

- 7 Xu H, Zou J Z, Li J Y *et al.* Crystal structure and magnetic properties of a new oxo-centered basic benzoic bridging mixed-valence trinuclear complex Mn^{II}Co^{III}Mn^{II}O(PhCOO)₆Py₃. *Polyhedron*, 1997, 16(8): 1377 ~ 1380
- 8 Ribas J, Albela B, Stoeckli-Evans H *et al.* Synthesis and magnetic properties of six new trinuclear oxo-centered manganese complexes of general formula $M_3O(X\text{-benzoato})_6L_3]^+$ (X = 2-F, 2-Cl, 2-Br, 3-F, 3-Cl, 3-Br; L equals pyridine or water) and crystal structures of the 2-F, 3-Cl, and 3-Br complexes. *Inorg. Chem.*, 1997, 36(11): 2352 ~ 2360
- 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 $[Fe_3O(OOCCMe_3)_6(py)_3]^+$ and $[Mn_3O(OOCCMe_3)_6(py)_3]^+$. *Inorg. Chem.*, 1998, 37(8): 1913 ~ 1921
- 10 Zhang L N, Wu D M, Huang Z Y *et al.* Skeleton vibrations and force field of two isomorphous trinuclear μ_3 -oxoformate complexes of iron and chromium. *Chinese J. Struct. Chem.*, 1993, 12(4): 279 ~ 285
- 11 Lin Z Y, Zhang L N, Zheng A *et al.* Skeleton vibrations and normal coordinate analyses of trinuclear mixed-metal (Fe, Cr) μ_3 -oxoacetate complexes. *Acta Chimica Sinica*, 1991, 49(11): 1078 ~ 1084
- 12 Glass M M, Belmore K, Vincent J B. Nuclear-magnetic-resonance studies of multinuclear chromium assemblies. *Polyhedron*, 1993, 12(2): 133 ~ 140
- 13 Woehler S E, Wittebort R J, Oh S M *et al.* Solid-state ²H NMR, ⁵⁷Fe Mossbauer, and X-ray structural characteristics of μ_3 -oxo-bridged mixed-valence $[Fe_3O(O_2CCH_3)_6(4-Me-Py)_3](C_6H_6)$: Dynamics of the benzene solvate molecules influencing intramolecular electron transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108: 2938 ~ 2946
- 14 Horrocks W De W, Jr. A analysis of isotropic shifts, In "NMR of paramagnetic molecules and applications", La Mar G N, Horrocks W De W, Jr., Holm R H (ed.). Academic Press, New York, 1973, P. 127 ~ 178
- 15 Holm R H, Phillips W D, Averill B A *et al.* Synthetic analogs of the active sites of iron-sulfur proteins. V. Proton resonance properties of the tetranuclear clusters $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2+}$. Evidence for dominant contact interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96: 2109 ~ 2117
- 16 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, Academic Press, New York, 1973, P. 1 ~ 52

¹H NMR Properties of Trinuclear Transition-Metal Complexes $[M_3O(OOCR)_6L_3]^+$ (M = Cr, Fe, Mn; R = CH₃, C₂H₅, CH₂NH₂; L = C₅H₅N, H₂O)

CHEN Zhong¹ CAI Shu-Hui² YE Jian-Liang¹ ZHANG Lin-Na³ LU Ge-Tan³
 (¹Department of ¹Chemistry, ²Physics, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

(³Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, the Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002)

Abstract

A series of oxo-centered trinuclear transition-metal complexes with general formula $[M_3O(OOCR)_6L_3]^+$ (M = Cr, Fe, Mn; R = CH₃, C₂H₅, CH₂NH₂; L = C₅H₅N, H₂O) were studied by ¹H NMR spectra. The investigation was focussed on the change of ¹H chemical shifts with various factors such as metals, ligands, temperatures and solvents. The experimental results show that the main effect on chemical shifts comes from skeleton metals and there is antiferromagnetic exchange interaction among the three metal ions within M₃O core. For manganese complexes, the influence mechanisms of paramagnetic centers on chemical shifts and peak widths were discussed. It shows that their ¹H NMR isotropic shifts are mostly contributed by contact interactions.

Keywords: oxo-centered complexes, trinuclear complexes, NMR, chemical shifts, magnetic properties.