ATMP(氨基三甲叉膦酸)及其顺磁性

Co(II)配合物的核磁共振研究

庄瑞舫 刘效兰 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

本文用¹H、³¹P和¹³C核磁共振谱研究了ATMP(氨基三甲叉膦酸,以简式H₀L 表示)及其顺磁性Co(II)配合物。测定了不同Coo/CATMP 摩尔比在不同 pH值 下的各向同性位移。定性地讨论顺磁性Co(II)配合物在不同 pH条件下的组成、 电荷和空间构型变化对化学位移的影响。运用快速交换反应中化学位移与配合物浓 度的关系,确定不同 pH下的条件稳定常数。

关键词 氨基三甲叉膦酸 顺磁性Co(11)配合物 核磁共振

ATMP (氨基三甲叉**膦**酸, 巴简式 H₆L 表示) 作为一种新型的螯合剂广泛用于科研和 工农业生产实际中。本文作者在试验成功 ATMP化学镀钴新工艺的基础上⁽¹⁾,用紫外及可见 吸收光谱和pH电位法研究 ATMP与Co(I)配合物的组成和稳定常数⁽²⁾,本文用核 磁共 振 法研究 ATMP及Co(I)配合物的配位机理,定性讨论配合物的电荷与化学位移的关系,并测 定了配合物的稳定常数。

实 验

仪器: 在 Varian FT-80ANMR 仪上获得图谱、¹H、¹³C和³¹P 核 的共振频率分别 是 79.54, 20.00, 32.203MHz。¹H 谱、³¹P 谱和¹³C 谱的样品测定温 度 分 别 为 31°C、 32°C 和 41°C。¹H、¹³C 的化学位移值 (Hz) 相对于 DSS 作为内标。³¹P 的化学 位 移 值 相对于 85% 的 H₃PO₄作为外标。pH用 S3-型 pH 计测 定,读 数 与 pH 的关系 是:

pD = pH + 0.4

试剂: A.R.CoCl₂•6H₂O, G.R.D₂O。ATMP 试剂经过三次重结晶, 样品纯度符合 实验要求。无水 CoCl₂ 由如下方法制备: 将少量 CoCl₂•6H₂O 置于坩埚内, 加热至脱水温 度 110—120°C, 维持 5 分钟左右, 晶体由紫红色变成蓝色的无 水 CoCl₂。

溶液配制: 由分析天平分别称量 ATMP, D₂O、COCl₂重量, 从各物质重量计算溶液 浓度。

用分析纯金属钠作为调 pH用试剂。若 pH值高于所需值,加少量浓 HCl 调节。

本文于 1984 年 12 月 21 日收到。

^{4.1}作得到科学院自然科学基金会的资助。

结果和讨论

1. 配体的 NMR

pH2时, 配体的¹H、³¹P及¹³C 谱见图1a-1c。



实验中用 D_2O 作溶剂,以减少 H_2O 的质子共振强度。配体上可交换的质子与 D_2O 交换,产生强的HDO质子共振,故仅获得 CH_2 上非交换质子的共振信号(图1a)。由于¹H核 与 $I = -\frac{1}{2}$ -的³¹P核的偶合,这个峰分裂为相同强度的两个峰。¹³C 的丰度为 1.11%,观察 不到它对¹H的分裂。¹³C 被³¹P分裂成等强度的两个峰。 $J_{P-C} = 136$ Hz(图1c)。

在pH2.5—9.5范围内, pH变化对ATMP¹H、³¹P的化学位移影响不大(图 2)。因为在 上**述**pH范围内是ATMP **膦**酸基上的质子电离(图3),这对 **CH**₂PO^{**}₂ 上的H及P核的**屏**蔽



效应影响也不大。pH大于 9.5,根据配体的滴定曲线(图3),最末质子开始电离,'H、 ³¹P都出现较大的化学位移变化。可以认为,这个质子是与N原子相连的,H*电离后,造成 N杂化形式的改变,H、P核的屏蔽效应受到较大的影响,以使化学位移改变较大。

2. 钴(I)配合物的 NMR

当在配体中加入Co(I)后,由于顺磁离子的强局部磁场使 NMR峰变宽,观察不到核的 自旋一自旋偶合分裂 (图4a-4c)。



(1) pH对¹H化学位移的影响,当固定金属Co(I)和配体ATMP浓度不变,仅改变pH时 ATMP 甲叉基上的¹H化学位移 δ 随之变化,得到一条 δ —pH曲线。用不同 的 Coo/CL,(Coo 为 Co(I)的浓度,CL为ATMP的浓度,CL固定为0.097M),改变pH值,则得到一曲线族(图5)。





曲线分为四个部份:

(I) pD < 3.5。随着 pH增大, δ 增加。 在 同一pH下, Cco/C_L 增加, δ 也增加, 在 同一 pH下, Cco/C_L 增加, δ 也增加。在这 一阶段,随着**勝**酸基上质子的去除, ATMP的 配位能力增强, 配合物的浓度增大。由于Co (I)与配体生成配位键,使甲叉基上H的电子 云密度减小,负电荷对核的屏蔽作用减小,使 峰移向低场,在此 pH范围内,因顺磁性的干 扰,观察不到自旋—自旋偶合的分裂峰,仅能 观察到一个加宽了的 CH_2 的¹H 峰。

1985年

Fig.5 Relation between chemical shifts ¹H of Co(I)-ATMP complex and pH
^C Co(I)-ATMP complex and pH
^I Co(I)-

(Ⅲ) pD5.5-9.4。这一阶段 pH变化虽然较大,¹H 化学位移改变则不大。Coo/C_L 越大,化学位移δ值越低。配合物的 NMR¹H 谱中,随着 pH升高,峰宽渐渐变窄,直至重新 观察到 P 核对 H 核的二重分裂(图6)。

(Ⅳ) pD>9.5。化学位移继续下降, Coo/CL 越大, δ 下降越多, ¹H峰窄, 能明显观 察到二重分裂(图 6)。



图6 不同pH时Co(I)-ATMP的¹H谱 Fig.6 ¹H NMR spectra of Co(I)-ATMP complex at different pH conditions

(2)对化学位移随pH变化曲线的讨论,上述Co(I)—ATMP的不同pH溶液中观察到的 NMR 位移是各向同性位移,因为它是分子对外场取向的所有可能方向的平均。顺磁性配 合物的各向同性位移来自两种贡献:Fermi 接触和电子与核间的偶极作用。接触位移 Δγc,正 比于与核接触的未成对电子的自旋密度,即正比于测定核上电子波函数的平方。偶极 位 移 Δγ,是配体核和金属上未成对电子之间通过空间的偶合,依赖于配合物的几何构型而与键型 无关。总的观察位移是两者的代数和:

$$\Delta v_{\rm ob} = \Delta v_{\rm e} + \Delta v_{\rm p} \tag{1}$$

根据 D.R. Eaton⁽³⁾ 对顺磁性过渡金属离子的乙酰丙酮配合物¹H核磁共振的 研究 结果,认为对第一系列过渡金属配合物,观察到的各向同性化学位移主要来自接触 位 移 的 贡献。对第二系列过渡金属配合物,偶极作用的效应就变得不可忽略。

对于上述 Co(I)—ATMP 配合物溶液的¹H化学位移随 pH变化曲线,可以用主要是接触位移的效应来解释。

在配体ATMP的膦酸基中,P原子以Sp³轨道和O原子成 σ 键,3d[°]xz和2pz,3d[°]xy和 2py 之间形成 $p-d\pi$ 键(图7),并与P-O σ 键垂直⁽⁴⁾。当CH₂PO²₃⁻基上的O原子与Co(I)(3d⁷) 键合形成高自旋配合物以后,配体的 σ 、π轨道皆参与组合配合物的分子轨道(图8)⁽⁵⁾。



图7 P-O原子间的 クー 𝔅 键





图8 Oh场中Co(I) 的 d 轨道与配体;, 和 轨道组合 的 分 子 图 轨 道 $a \gg b$, $c \gg$ d, $b \gg a$, $d' \gg c$ Fig.8 Energy level diagram for molecu-

lar orbitals formed by d orbital of Co(II) and δ, π , orbitals of ligand in Oh field ($a \gg b$, $c \gg d$, $b \gg a^2$, $d^2 \gg c^2$)

۶N

图(8)中③、④分子轨道上的未成对电子的自旋密度极化①、②分子轨道中已成对电子,也即与未成对电子相同的自旋大部份处在以金属轨道为主的③、④分子轨道上,相反自旋的电子离域进入主要是配体成份的 σ 、 π^{\bullet} 轨道。这个电子极化密度通过 P—C 键传递到 CH₂ PO² 前¹H 核上,引起较大的接触位移。在 pD2.5—3.5 内,接触位移的增加是配合物大 $\Delta\delta$ 的主要贡献。

在 pD3.5-5.5 范围内,化学位移从最高值迅速下降,直到与抗磁性的配体有相近值。 这可归因于配合物的负电荷增加使接触位移的贡献减小。

pD5.6-9.4,配合物的化学位移改变很少,接近抗磁性配体的化学位移。原来被顺磁 Co(I)加宽的峰随着 pH的增加,渐渐变窄,直至又观察到核的自旋一自旋分裂(图6)。 这个事实表明,此时顺磁性Co(I)引起的接触位移已变得很小。

pD 大于 9.5, 化学位移继续下降, 是由于 N 原子上 H 电离, 结合 ¹³C 谱(图 9), 认为是 N 原子参与配位, 同时配合物的构型从图(10a)变为图(10b)。















图(10b)Cos L⁶⁻的结构形式 Fig.(10b) structure of Co₃L₂⁴⁻

根据紫外及可见吸收光谱和pH电位法的研究结果⁽²⁾,通过考察不同pH时配离子所带电荷和可能的结构形式,上述现象可得到解释。根据pH滴定曲线,在不同pH范围有如下反应;

(1) pD2.0-3.5
配体电离: H₄L² + OD⁻ ⇔ H₃L³⁻ + HDO
配合物生成: Co²⁺ + H₄L²⁻ ⇒ [CoH₄L]⁰2[CoH₄L]⁰ + Co²⁺ + OD⁻ ⇔
[Co₃ (H₃L)₂]⁰ + HDO
形成的配合物不带负电荷,而且由于从 [Co(H₄L)]⁰ 转变到[Co₃ (H₃L)₂]⁰ 时,配合物组

成中Co(I)量增加。有利于电子通过—POT 离域到观测 H核上。溶液中两种配合物的可能结构形式分别为图 (11a, 11b)。





图(11a)CoH4L的结构形式 Fig.(11a) structure of CoH4L 图(11b)Co₃(H₃L)2的结构形式 Fig.(11b) structure of Co₃(H₃L)₂

(II) pD3.6-5.4

配体电离: H₃L^{3−}+OD[−]=H₂L^{4−}+HDO

配合物生成: $[C_0(H_sL)_2] + 2OD^- = [C_{0_3}(H_2L_2)]^{2^-} + 2HDO$ 配合物上所带电荷由 pD3.6 时的 0 电 营变成 – 2, 配合物的负电荷阻碍电子从主要是金属成份的分子轨道离域到配体上,导致接触位移减小。配合物可能结构形式如图(10a)。

(Ⅲ) pD5.5-9.5

配体电离: H₂L⁴⁻+OD⁻=HL⁵⁻+HDO

配合物生成: $[Co_s(H_2L)_2]^{*+2OD \Rightarrow [Co_s(HL)_2]^{*+2HDO}$ 配合物的负电荷增加, 进一步阻止电子的离域作用,表现为和抗磁性配体有类似的化学位 移。 $[Co(HL)_2]^{*-}$ 在溶液中的害肉和图(10a)类似,仅在N原子上保留一个质子。

(W) pD > 9.5

配体电离: HL⁵⁻+OC⁻=L⁶⁻

配合物生成: [Co₃(HL₂]^{4⁻} + 2OD⁻ ⇒ [Co₃L₂]^{6⁻} + 2HDO 配体完全电离, Co₃L₂⁻ 带更高的负电荷。由于 N 原子参与配位, 配合物的结构 发 生 改 变 (图10b), 化学位移变化。



3. pD<3.5时平衡常数的计算

为了求解这一pH 范围内配合物的组成 及稳定常数,必须对配合物的 NMR 作进一 步研究。

设在某一 pH值及 C_L 时,逐步改变 **Coo**/ C_L ,得到一条 δ — C_M/C_L 曲线,改变 pH 值,得一曲线族(图12)。固定金属离子浓 度,改变配体浓度,使 C_M/C_L 值较小时获 得准确的化学位移值(δ),以便更明显地 反映 C_M/C_L 趋近0时的极限情况图(13)



305

 \mathbf{G}_{i}





1 CM/Cz

(6)

9,3

图13 不同 $C_M C_L$ 时¹H的化学位移 Fig.13 Relation between of C_M/C_L and NMR chemical shifts for ¹H at pD=2.3 (C_M =0.104M)

图(12)、图(13) 中虚线为 C_M/C_L 趋 近于 0 处曲线的切线,曲线有如下特点: ①在同一C_L、pH下,δ随着C_M/C_L值增加而增加。 ②在同一C_L时,pH增加,曲线上移。 ③在同一pH、C_M/C_L时,C_L增加,曲线上移。

④上述实验中的任何一条曲线, $d\delta/d\left[\frac{C_{M}}{C_{L}}\right]_{C_{M}/C_{L} \rightarrow 0} = 455.$

换言之, $C_M/C_L \rightarrow 0$ 处曲线的切线和 $C_M/C_L = 1$ 处 直线的交点 a, 总是 对 应 760Hz。这就 意味着当 $C_L \gg C_M$, Co(I)全部呈 1:1 配合物的形式,这时的 化 学 位 移 差 $\Delta\delta$ (760—305 = 455Hz) 作为纯 1:1 配合物的 $\Delta\delta$ 。因此, 1:1 配合物的化学位移(δ) 是 760Hz, (305Hz是 $C_M/C_L = 0$ 处即配体的化学位移)。

⑤当C_M/C_L超过1,且 pD≥3时,δ大于760Hz,说明有 Co(Ⅱ)/ATMP>1 的配合物 生成。

在 ATMP-Co(II)体系中,设存在两个平衡:

$$\mathbf{C}_{0} + \mathbf{A} \mathbf{T} \mathbf{M} \mathbf{P} = \mathbf{C}_{0} (\mathbf{A} \mathbf{T} \mathbf{M} \mathbf{P}) \qquad K_{11} \tag{1}$$

$$2C_{0}(ATMP) + C_{0} = C_{0_{3}}(ATMP)_{2}$$
 $K_{3_{2}}$ (2)

上式为简略而省去电荷。

$$K_{11} = \frac{[Co(ATMP)]}{[Co][ATMP]} = \frac{X_{11}}{[C_{M} - X_{11} - 3X_{32}][C_{L} - X_{11} - 2X_{32}]}$$
(3)

$$K_{32} = \frac{[Co_3(ATMP)_2]}{[Co][Co(ATMP)]^2} = \frac{X_{32}}{[CM - X_{11} - 3X_{32}][X_{11}]^2}$$
(4)

$$\beta_{32} = \frac{[Co_3 (ATMP)_2]}{[Co]^3 [ATMP]^2} = K_{11}^2 \cdot K_{32}$$
(5)

观测化学位移δ为^[6]

$$\delta = 305 + [(\delta_{11} - 305)X_{11} + 2(\delta_{32} - 305)X_{32}]/C_L$$

其中 δ_{11} 和 δ_{32} 分别为1:1和3:2配合物化学位移实验值, X_{11} 和 X_{32} 分别为1:1和3:2配合物化学位移实验值,实验给出为769Hz,>1215Hz,

由 (3) 得出
$$X_{11} = \left[(C_M + C_L + \frac{1}{K_{11}} - 5X_{32}) - \sqrt{(C_M + C_L + \frac{1}{K_{11}} - 5X_{32})^2 - 4(6X_{32}^2 - 3C_LX_{32} - 2C_MX_{32} + C_MC_L)} \right] / 2C_L$$

由 (4) 解出: X₃₂ = C_MX²₁ - X²₂₁/3X⁴₁ + 1/K₃₂ (8) 计算方法是: 先设定 K₁₁, K₃₂ 并给配合物浓度一个合理的 初 值, 代 (7) 中 求 X₁₁。代 X₁₁值到 (8) 式 中 求X₃₂。再将所得X₃₂代入 (7) 中 求X₁₁。这样往复循环, 使最后两 次的X₃₂或X₁₁之差小于指定精度 (10⁻⁵)。将计算得到的X₃₂, X₁₁代入 (6) 式, 求 出 计算化学位移 δ, 将 δ 与 观测 δ' 比较, 若相符合, 即假设的 K₁₁、K₃₂ 就是体系的平 衡 常 数值。这个迭代过程由计算机程序完成。

计算结果如下:

.

Table 1 Stability Constants under Different pD Conditions				
QD	2.0	2.5	3.0	3.5
$\log K_{1,1}$	2.47	2.71	2.9	2.84
$\log K_{32}$			3.78	3.86
$\log \beta_{32}$			9.58	9.54

表 1 不同 pD 值时的条件稳定常数(*)

参考文献

[1] 庄瑞舫, 刘效兰, 电子工艺技术, 12, 9 (1983).

- [2] 庄瑞舫, 刘效兰, 戴安邦, 南京大学学报, (化学专刊) 7-15, (1984)。
- [3] Eaton D.R., J. Am. Chem. Soc., 87, 14, 3097 (1965).
- [4] 徐光宪,物质结构P.214,高教出版社,1965。
- [5] Drago, R.S., Physical Methods in Chemistry Philadolphia, Saundors, W.B., Co, 1976.
- [6] Inczedy, J., D.Sc, Analytical Application of Complex Equilibria, John weley, 1976.

2

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE OF ATMP (NITRILO-TRIMETHYLENEPHOSPHORIC ACID) AND PARAMAGNETIC Co(II)-ATMP COMPLEXES

Zhuang Ruifang Liu Xiao Lan Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University)

The¹H, ³¹P and¹³C NMR spectra of ATMP and paramagnetic Co(I)— ATMP complexes have been studied. The isotropic shifts under different C_{co} /CATMP molar ratios at different pH values have been measured. The findings of the ¹H NMR shifts at different pH conditions are discussed in relation to the compositions, charges and possible configurations of Co(I) complexes.

The stability constants under different pH conditions (pH<3.5) are also determined using the relationship between concentrations of Co(II) complexes and chemical shifts in rapid exchange reactions

Keywords nuclear magnetic resonance paramagnetic Co([]) complexes nitrilotrimethylenephosphoric acid