研究简报

Na_4Sn_9 与一些配合物相互作用的 ^{119}Sn 和 ^{23}Na NMR 研究

汪 信 杨绪杰 陆路德 宋启泽 王文哲* 顾蔚红

(华东工学院近代化学研究室，南京 210014)

以 ^{119}Sn 和 ^{23}Na 核磁共振研究了 Na_4Sn_9-乙二胺体系中加入 M(acacen)(M = Cu^{2+},Ni^{2+}) 和 $Ln(fod)_3$(Ln = Pr^{3+},Yb^{3+},Eu^{3+}) 后的化学位移和偶合常数．结果表明，假接触和体积磁化率的变化是引起化学位移变化的主要原因，而 Fermi 接触的贡献可以忽略．

关键词： Zintl 离子 配合物 假接触

二十年代末 Zintl 等[1] 在液氨中获得裸露的簇阴离子，如 Sn_9^{4-}，Pb_9^{4-}，Bi_5^{2+}，Te_4^{2-} 等，从此称这些簇离子为 Zintl 离子。由于实验手段的限制，该领域的研究工作曾停滞了四十年左右。七十年代后，因核磁共振技术迅速发展和合成水平的提高，尤其是近年来发现金属多硫簇状化合物在催化和生物无机化学中的某些应用[2]，这一领域又获得复兴。然而，Zintl 离子与配合物的相互作用，希土位移试剂对金属核磁共振的影响，以及 Zintl 盐中碱金属核性质等方面的研究，尚属少见。本文报道 Na_4Sn_9 在乙二胺中与 M(acacen)(M = Ni^{2+},Cu^{2+})和 $Ln(fod)_3$ (Ln = Pr^{3+},Yb^{3+},Eu^{3+})相互作用引起的 ^{119}Sn 和 ^{23}Na NMR 化学位移的变化，$acacen^{2-}$ 和 fod^- 的结构见图 1。

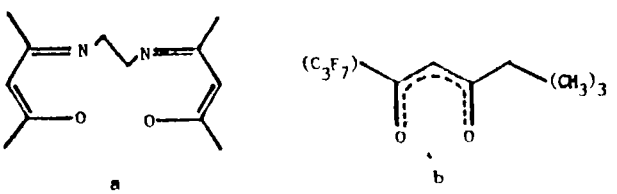

图 1 $acacen^{2+}$(a)和 fod^-(b)的结构

Fig.1 Structures of $acacen^{2-}$(a) and fod^-(b)

实 验

Na_4Sn_9 按文献[3] 制备。用干燥乙二胺萃取 Sn_9^{4-}，得桔红色溶液。配合物按文献[4-6] 合成并作红外鉴定。NMR 测定样品中 Sn_9^{4-} 浓度～10^{-1} mol·l^{-1}，配合物～10^{-2} mol·l^{-1}。Φ8mm 样品管置于装有 D_2O 的 Φ10mm 管中，以便锁场，样品的制备转移均在氮气保护下进行。采用 Varian FT80A 核磁共振仪，高场为化学位移的负方向。

本文于1989年7月21日收到．
国家自然科学基金资助项目．

结 果 和 讨 论

NMR 测定结果列于表 1，其中 Na_4Sn_9 的 ^{119}Sn 相对于 $Sn(CH_3)_4$ 的化学位移为 −1231ppm，与文献相符[3]。Na_4Sn_9 与配合物发生作用后，除了 Ni(acacen)外，^{119}Sn 共振频率均向低场移动，而 ^{23}Na 则向高场移动。^{119}Sn 和 ^{117}Sn 之间的偶合常数 J 并无明显变化，说明 Sn_9^{4-} 与配合物间不以化学键的形式相互作用。

表 1　金属核磁共振数据(赫芝)

Table 1　Data of NMR of Metal Nuclides (Hz)

Sample	^{119}Sn			^{23}Na	
	frequency	Δν	J($^{119}Sn-^{117}Sn$)	frequency	Δν
Na_4Sn_9	29, 622, 352	0	256	21, 038, 942	0
Na_4Sn_9+Cu(acacen)	29, 622, 388	36	258	21, 038, 922	−20
Na_4Sn_9+Ni(acacen)	29, 622, 303	−49	254	21, 038, 959	+17
Na_4Sn_9+Pr(fod)$_3$	29, 622, 379	27	258	21, 038, 864	−78
Na_4Sn_9+Yb(fod)$_3$	29, 622, 364	12	259	21, 038, 894	−48
Na_4Sn_9+Eu(fod)$_3$	29, 622, 379	27	257	21, 038, 893	−49

Na_4Sn_9 与配合物相互作用所引起的化学位移 δ 包括形成位移 δ_f，假接触位移 δ_p 和 Fermi 接触位移 δ_F[7]，本实验的锁场形式还应考虑体积磁化率变化所产生的位移 δ_s[8]。因 Sn_9^{4-} 与配合物间无化学键，δ_F 可以忽略，故

$$\delta=\delta_f+\delta_p+\delta_s \tag{1}$$

Ni(acacen)为反磁性配合物，$\delta_p=\delta_s=0$，用此实验测得的−49Hz 即为该类配合物与 Sn_9^{4-} 作用的形成位移。顺磁性配合物 Cu (acacen) 的结构与 Ni (acacen) 类似，与 Sn_9^{4-} 作用的形成位移可看作～−49Hz，体积磁化率增加引起的位移 δ_s 也是负值，因此，根据实测 $\delta=36$Hz 推测，δ_p 必定为正值，即假接触的贡献使 Sn_9^{4-} 的化学位移向低场移动。

Ln(fod)$_3$ (Ln=Pr^{3+},Yb^{3+},Eu^{3+})为顺磁性配合物，由表 1 和 (1) 式可以认为，Sn_9^{4-} 与 Ln(fod)$_3$ 作用所引起的形成位移和假接触位移，总的效果是向低场移动。

从 ^{23}Na NMR 数据分析，^{23}Na 的化学位移主要受体积磁化率变化的影响，假接触的贡献很小，因此 Na^+ 与配合物的作用比起与 Sn_9^{4-}，要简单得多。

参 考 文 献

(1) Zintl, E., Goubeau, J., Dullenkopf, W., *Z.Phys. Chem. Abt.* A, **154**, 1(1931).

(2) Draganjac, M., Rauchfuss, T.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **24**, 742(1985).

(3) Wilson, W.L., Rudolph, R.W., Lohr, L.L., Taylor, R.C., Pyykko, P., *Inorg. Chem.*, **25**, 1535(1986).

(4) Hall, D., Rae, A.D., Waters, T.N., *J. Chem. Soc.*, 5897(1963).

(5) Cariati, F., Morazzoni, F., Busetto, C., Delpiero, G., Zazzetta, A., *J. Chem. Soc. Dalton*, 342(1976).

(6) Springer, Jr. C.S., Meek, D.W., Siever, R.E., *Inorg. Chem.*, **6**, 1105(1967).

(7) 陆路德、宋启泽、杨绪杰、汪信，无机化学学报，**4**, 104(1988).

(8) Evans, D.F., *J. Chem. Soc.*, 2003(1959).

^{119}Sn AND ^{23}Na NMR STUDY ON THE INTERACTION BETWEEN Na_4Sn_9 AND COMPLEXES

Wang Xin Yang Xujie Lu Lude Song Qize Wang Wenze Gu Weihong

(*Modern Chemistry Laboratory, East China Institute of Technology, Nanjing* 210014)

In the present work the interaction between the Na_4Sn_9 Zintl alloy extract in en and complexes M(acacen)(M = Cu,Ni) as well as $Ln(fod)_3$(Ln = Pr,Yb,Eu) has been investigated by multinuclear magnetic resonance. The interpretation of the findings is discussed in terms of the NMR theory of paramagnetic ions and in relation to the magnetic properties of the complexes. It is concluded that the chemical shifts of Sn_9^{4-} arise predominantly from pseudo–contact interaction and the change in volume susceptibility, while for Na^+, only the effect of susceptibility is dominant.

Keywords: **Zintl ion** **complex** **pseudo–contact**