

四核钴铁簇合物 $\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3^n)_3$ 的 FAB 质谱研究 ($\text{Hmp} = 2$ -巯基苯酚, $\text{PBU}_3^n =$ 三正丁基膦)

蔡元坝¹ 陈忠宁² 康北笙² 刘秋田¹

(¹ 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)

(² 中山大学化学化工学院 物理化学研究所 广州 510275)

[摘要] 本文选择质量为 1460μ 且金属原子具有三种不同配位环境的四核钴铁簇合物 $\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3^n)_3$ ($\text{Hmp} = 2$ -巯基苯酚, $\text{PBU}_3^n =$ 正三丁基膦) 为研究对象, 以快原子轰击软电离方法, 研究其质谱断裂行为及其可能的裂解途径。

关键词: 钴/钴铁簇合物 快原子轰击质谱 断裂途径

为丰富和发展有机膦参与下的金属巯基化学, 探讨硫、磷原子与金属配位所产生的混配协同效应, 近年来, 本课题组合成了一系列有机膦参与下形成的含硫过渡金属原子簇合物^[1,2]。利用单齿膦和 1,2-双齿硫醇为配体, 获得了一系列具有线型或环状金属骨架的三核^[3]、四核^[4]和八核簇合物^[5]。尤其是通过研究它们所在的 FAB 质谱中的断裂途径及其碎片离子的强度分布可以获得其分子的组装机制及其有关化学键性质的有用信息^[6]。

化合物 $\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3^n)_3$ 是一种不对称的具有环状金属骨架的异四核钴铁簇合物^[7]。由于其金属簇结构新颖, 且钴、铁原子呈现不同的配位环境, 更重要的是氧、硫桥联原子对不同金属原子键合的强度不同, 致使整个分子骨架局部结构的稳定性产生差异。这些结构特征必定会反映到它的 FAB 质谱碎片离子相对丰度上。

本文试图将标题簇合物的结构特征, 结构参数与质谱产生的系列碎片离子及其相对丰度关联起来, 从而阐明其质谱中的断裂机制与分子本身结构的相关性。

1 实验

标题簇合物制备按文献^[7]所述方法获得。样品的 FAB 谱在 Finnigan—MAT8430 GC/MS/DS 联用仪上测定, 以 Ar 为轰击原子, 电离和加速电压 8kV, 放电电流 1~2mA,

1997-03-03 收

分辨率为 1000。用间硝基苄醇作底物。

2 结果和讨论

从表 1 可以看到,质谱中主要的含金属碎片离子可以分为三种类型。一是组成为 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_x]^+$ ($y=2-1$) 和 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_x]^+$ ($y=3-1$) 的系列碎片离子;二是脱 $\text{Fe}(\text{Hmp})$ 后相继形成的组成为 $\text{Co}_x(\text{mp})_y(\text{PBU}_3)_z$ ($x=1-3, y=4-1, z=1-2$) 的碎片离子;三是分子中的三个 PBU_3 配体完全脱去后形成的组成为 $\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_x$ ($x=4-3$) 和 $\text{Co}_x(\text{mp})_y$ ($x=3-2, y=3-2$) 的系列碎片离子,此类碎片只包含 mp 配体,而前两类碎片则同时含有 mp 和 PBU_3 配体。

质谱中出现了 $m/z 1463$ 离子峰,这可能对应于 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PUu}_3)_3]^+ \cdot 3\text{H}$ 或 $[\text{Co}_4(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PUu}_3)_3]^+$,而后一离子似乎更合理些。可能由于在快原子轰击束流作用下,所引发杂多核金属原子簇化合物分子间 Co/Fe 金属交换的结果,Carlson 等^[8]研究了 $(\mu_4\text{-o})\text{L}_4\text{Cu}_{4-x}\text{M}_x\text{Cl}_6$ 杂四核簇合物 $\text{M}=\text{Ni}, \text{L}=\text{N}, \text{N}=\text{二乙基菸酰胺}, \text{X}=0-4$ 的 FAB 谱,亦观察到类似的 Cu/Ni 金属交换反应。为证实这种金属交换反应,我们在 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PPr}_3)_3]$ 杂四核簇合物 ($\text{Pr}=\text{C}_3\text{H}_7$) 的 FAB-MS 谱中亦同样观察到这种 Co/Fe 交换产生的系列碎片离子诸如:

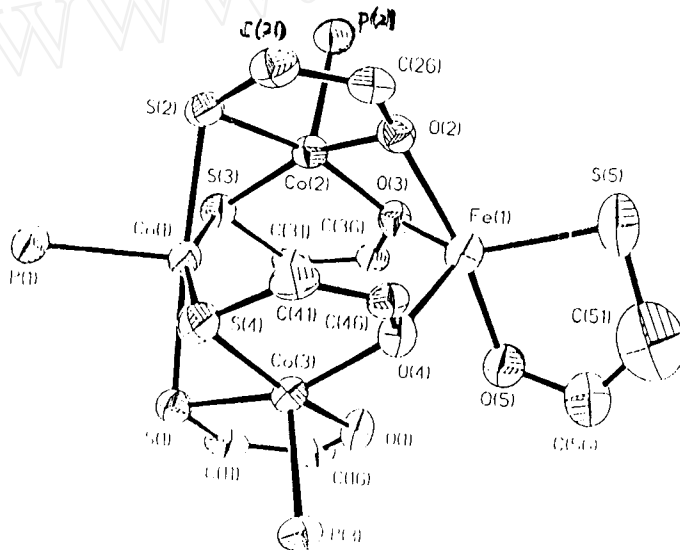
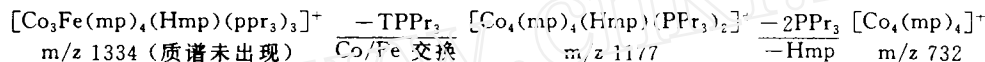


图 1 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_3]$ 簇合物结构透视图

分子断裂的总顺序是先脱配体 Hmp 和 PBU_3 ,后脱 mp ;先脱碎片 $\text{Fe}(\text{Hmp})$,后脱 $\text{Co}(\text{mp})$ 和 $\text{Co}(\text{mp})_2$ 。下面通过几个典型碎片离子来说明配体解离的先后顺序与簇合物分子结构特征及键参数间的相关性。图 1 为 $\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_3$ 的分子结构,图 2 为它的 FAB 质谱主要断裂途径。

表 1 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_3]$ 的 FAB 质谱中含金属的主要碎片离子

m/z	离子丰度 %	离子可能的组成
1463	4.2	$[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_3 + 3\text{H}]^+$ 或 $[\text{Co}_4(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_3]^+$
1335	6.3	$[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_3]^+$
1258	10.8	$[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_2]^+$
1133	18.2	$[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_2]^+$
1077	8.0	$[\text{Co}_3(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_2]^+$
953	4.6	$[\text{Co}_3(\text{mp})_3(\text{PBU}_3)_2]^+$
931	32.7	$[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_3]^+$
875	8.4	$[\text{Co}_3(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)]^+$
729	100	$[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4]^+$
605	48.8	$[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_3]^+$
568	24.7	$[\text{Co}_2(\text{mp})_2(\text{PBU}_3)]^+$
549	38.6	$[\text{Co}_3(\text{mp})_3]^+$
425	21.0	$[\text{Co}_3(\text{mp})_2]^+$
385	16.1	$[\text{Co}(\text{mp})(\text{PBU}_3)]^+$
366	16.1	$[\text{Co}_2(\text{mp})_2]^+$

选择 m/z729 碎片离子峰的强度为 100%

碎片离子 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_3]^+$ (m/z 1335, 6.3%) 是分子脱去与 Fe(I I I) 整合的 Hmp 配体后形成的。如图所示 1, Hmp 只与 Fe^{3+} 配位形成 Fe-S 和 Fe-O 二个配位键, 而每个 mp 配体在整合一个 Co(I I I) 的同时, 还通过 S 和 O 原子分别桥联另一个 Co(I I I) 和 Fe(I I I) 原子形成三个或四个 Co-S 和 Co-O 键。显然, 前者(Hmp) 比后者(mp) 与金属键合的强度要弱, 因而首先脱离分子母体。

$[\text{Co}_3(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_2]^+$ (m/z 1077, 8.0%) 是由碎片离子 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_2]^+$ 脱去碎片 Fe(Hmp) 后形成的。通过比较与四个 mp 配体有关的配位键 Fe-O 和 Co-O 可以发现, 前者(2.072 Å) 比后者(1.936 Å) 的键长要长, 说明 Fe-O 比 Co-O 键强度弱, 致使 Fe(Hmp) 片断与母体骨架结合相对松弛, 因而易于丢失, 这与从混合价环状四核钴簇合物 $\text{Co}_3^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{mp})_4(\text{Hmp})(\text{PBU}_3)_3$ 的 FAB 质谱中观察到 Co(Hmp) 碎片易

于从母体中脱去的情况相类似^[6]。也正基于这个缘故,才使 Fe¹¹¹取代 Co¹¹¹的异四核产物得以分离出来。

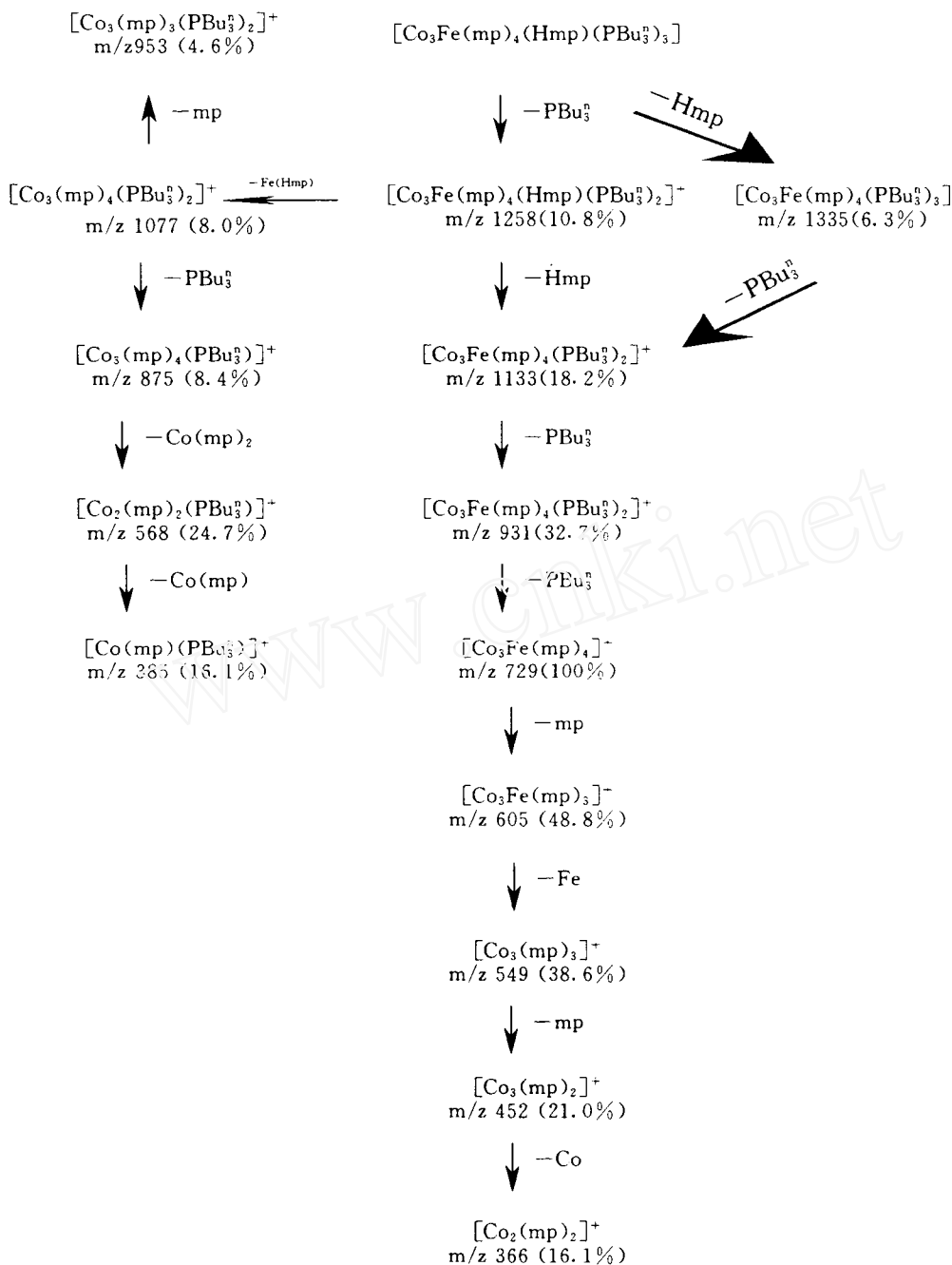


图 2 簇合物 $[Co_3Fe(mp)_4(Hmp)(PBu_3)_3]^+$ 的 FAB 质谱可能的断裂途径

鉴于 PBU_3 配体位于 $\text{Co}(\text{I I I})$ 配位四方锥的轴向顶点, $\text{Co}-\text{P}$ 键强度相对较弱, 易于脱落。且 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4(\text{PBU}_3)_x]^+$ ($x=3-0$) 系列碎片离子中, 随着 PBU_3 的逐步丢失, 其相应离子的相对丰度逐渐上升为 6.3%、18.2%、32.7%, 直至 100%。显然, 簇合物分子脱去与 $\text{Fe}(\text{I I I})$ 螯合的 Hmp 配体后, 再分步丢失 3 个相对松弛结合的 PBU_3 配体, 致使碎片离子逐步进入相对稳定状态。其中碎片离子 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4]^+$ (m/z 729, 100%) 相对最稳定, 这可能与金属簇内部结构相关联。

位于金属配位锥顶点的 PBU_3 配体完全脱去后, 碎片离子 $[\text{Co}_3\text{Fe}(\text{mp})_4]^+$ 还可继续逐步脱去 Fe、Hmp、Co、mp 等形成一系列 $\text{Co}_x(\text{mp})_y$ ($x=3-2, Y=3-2$) 碎片离子, 且其相对丰度从 100% 降低为 48.8%、38.6%、21.0% 和 16.1%。显然, 它们的相对稳定性逐步降低, 也说明金属簇从 Co_3Fe 向 Co_2 逐步断裂是一个从相对稳定态向亚稳定态转化的过程。从某种程度上可以理解为 FAB 质谱中这种碎片裂解过程是金属簇组装的逆过程。

参 考 文 献

- 1 Kang Beisheng *et al.* J Cluster Sci, 1995; 6: 379
- 2 Kang Beisheng *et al.* J Cluster Sci, 1995; 7: 317
- 3 康北笙等. 中国科学(5 辑), 1993; (2): 132
- 4 Kang Beisheng *et al.* Inorg Chem, 1994; 33: 3770
- 5 Chen Zhongning *et al.* Inorg Chem, in press.
- 6 蔡元坝等. 结构化学, 1992; 11: 462
- 7 Chen Zhongning *et al.* Inorg Chim Acta, submitted
- 8 Joel B Carlson *et al.* Inorg Chem 1994; 33: 2334

Fast Atom Bombardment (FAB) Mass Spectra Studies of Polynuclear Metal Cluster Complex [Co₃Fe(mp)₄(Hmp)(PBU₃ⁿ)₃]

Cai Yuanba¹, Chen Zhongning², Kang Beisheng², Liu qiutian¹

(¹State Key Laboratory of Structural Chemistry and Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

(²Department of Chemistry, Zhong Shan University, Guangzhou 510275, China)

Received 1997-03-03

Abstract

The positive Ion FAB-MS of Cluster complex Co₃Fe(mp)₄(Hmp)(PBU₃ⁿ)₃(H₂mp= 2-mercaptophenol, PBU₃ⁿ= tri-n-butylphosphine) are reported. In the light of the spectra and the molecular structural date the major fragmentation pathways are proposed.

The peak is represented by m/z 1463 which corresponds to the cation [Co₃Fe(mp)₄(Hmp)(PBU₃ⁿ)₃]⁺ · 3H or [Co₄Fe(mp)₄(Hmp)(PBU₃ⁿ)₃]⁺. The latter ion may be rather rational and it is related to the metal exchange reaction of Co/Fe occurring in the matrix as a result of exposure to the FAB beam. The Competitive cleavage of Hmp and PBU₃ⁿ from the molecular ion occurred later and the cations [FeCo₃(mp)₄(PBU₃ⁿ)₃]⁺ (m/z 1335) and [FeCo₃(mp)₄(Hmp)(PBU₃ⁿ)₂]⁺ (m/z 1258) were observed, respectively. The latter ion then cleaved by either Hmp or Fe(Hmp) and PBU₃ⁿ to give [Co₃Fe(mp)₄(PBU₃ⁿ)₂]⁺ (m/z 1133) or [Co₃(mp)₄(PBU₃ⁿ)₃]⁺ (m/z 875), respectively.

Key Words: Co/Fe cluster complex, FAB-MS, fragmentation pathway