

铬(Ⅲ)含β-一二酮混合配体配合物的合成和表征

陈克 罗慧敏 封子先 王俊

(浙江大学化学系, 杭州)

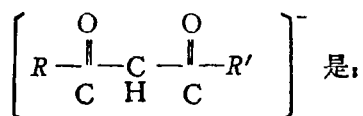
首次合成了五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型 (其中 $\beta\text{-dik}$ 分别为乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、三氟乙酰丙酮、2-噻吩甲酰三氟丙酮、二苯甲酰甲烷) 和一种 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 混合配体配合物、一种 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 配合物。并对上述化合物进行了电子光谱、红外光谱等的表征工作。

关键词: 铬(Ⅲ) 混合配体配合物 β-一二酮

对混合配体配合物 (以下简称混配合物) 合成和结构表征的研究既具有一定的实际意义 (例如在配位催化、生物无机、提高分析化学的选择性和灵敏度等方面的应用) 又具有一定的理论价值 (例如有利于研究配合物的立体化学和配体间相互影响等)。

含β-一二酮 (β-dik) 混合物过去研究较多的是两价过渡金属的 $\text{M}(\beta\text{-dik})_2\text{L}_2$ 型, 其中 L 为中性配体⁽¹⁾, 而涉及三价过渡金属的则很少报导。1978年 L. E. Manzer⁽²⁾ 首先合成了 $\text{M}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ 型混配合物: 其中 thf = 四氢呋喃, $\text{M}(\text{Ⅲ}) = \text{Ti}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{V}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 。β-dik 为二新戊酰基甲烷 (dpm)、二苯甲酰甲烷 (dbm) 和乙酰丙酮 (acac)。同年 K. N. Mahendra⁽³⁾ 等合成了 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 和 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ 两种不同类型的混配合物, 以后未见有类似的报导。

本文首次合成了 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 的五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混合物, 其中 py = 吡啶, 五种不同β-一二酮阴离子



$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$,

$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Ph}$

$\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$

$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CF}_3$,

$\text{R} = \begin{array}{|c|} \hline \text{S} \\ \hline \end{array}$, $\text{R}' = \text{CF}_3$

乙酰丙酮 (acac)

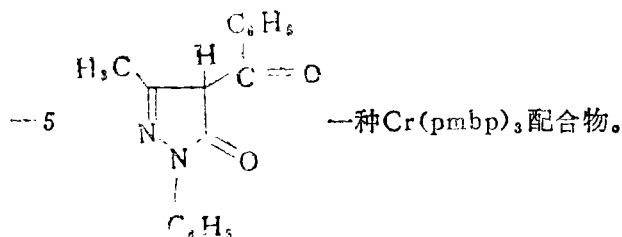
苯甲酰丙酮 (bzac)

二苯甲酰甲烷 (dbm)

三氟乙酰丙酮 (tfac)

2-噻吩甲酰三氟丙酮 (tfac)

一种 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 混配合物; 其中pmbp为1—苯基—3—甲基—4—苯甲酰—吡唑酮



一、合成部分

1. 试剂

CrCl_3py_3 参照文献[4]方法合成。

$\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ 参照文献[5]方法合成, 所用原料无水 CrCl_3 参照文献[6]方法合成。

tta和pmbp市售A.R.。

tfac德国Fluka AG, 纯度大于99%。

acac市售C.P.、经蒸馏提纯收集 $136^\circ\text{--}138^\circ$ 馏分。

bzac和dbm市售C.P.、经用石油醚重结晶提纯。

2. 分析方法

碳、氢、氮: 用美国PerKin Elmer 240C元素分析仪测定。

铬、氯: 按文献[7]分析方法进行。

3. 合成方法

(1) $\text{Cr}(\text{acac})\text{Cl}_2\text{py}_2$

称取 2.5 毫摩尔 CrCl_3py_3 置于 100 毫升锥形瓶中, 加入 40 毫升吡啶作为溶剂使其溶解, 再加 2.5 毫摩尔乙酰丙酮, 在磁力搅拌下加热回馏六小时左右, 冷却后就有深绿色晶体析出。过滤, 用无水乙醇洗涤几次, 抽干, 真空干燥。元素分析 C, 47.35(47.34); H, 4.44(4.47); N, 7.38(7.36)。括弧内的数值为计算值, 下同。

(2) $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2\text{py}_2$

同 (1)。在磁力搅拌下加热回馏八小时左右, 冷却后无晶体析出, 蒸掉大部分溶剂至约剩 5 毫升, 冷却后才有少量草绿色晶体析出。加入约 10 毫升无水乙醇, 就有更多的晶体析出。元素分析 C, 54.12(54.14); H, 4.42(4.29); N, 6.10(6.32)。

(3) $\text{Cr}(\text{tfac})\text{Cl}_2\text{py}_2$

同 (1)。在磁力搅拌下加热回馏八小时左右, 冷却后无晶体析出, 蒸掉大部分溶剂至约剩 5 毫升, 冷却后仍无晶体析出, 放置十小时以上, 才有深绿色粉状物质析出, 加入 10 毫升无水乙醇, 粉状物质增多。元素分析 C, 41.66(41.45); H, 3.27(3.22); N, 6.40(6.45)。

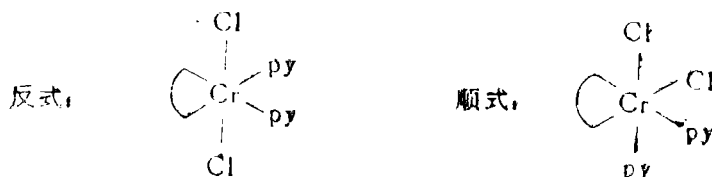
(4) $\text{Cr}(\text{tta})\text{Cl}_2\text{py}_2$

同 (1)。在磁力搅拌下加热回馏八小时左右, 冷却后无晶体析出。蒸掉大部分溶剂, 冷

却后加入 10 毫升无水乙醇仍无晶体析出。放置过夜才有绿色粉状物质析出。元素分析 C, 43.14(43.00); H, 2.90(2.78); N, 5.57(5.57)。

(5) $\text{Cr}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{py}_2$

同(4)。 CrCl_3py_3 和dbm的用量分别为1.25毫摩尔和2.5毫摩尔。放置十小时后先有墨绿色颗粒状物质析出,称为 $\text{Cr}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{py}_2$ (i)。元素分析 C, 59.53(59.48); H, 4.29(4.36); N, 5.57(5.55)。滤液放置一定时间后又有草绿色粉状物析出称为 $\text{Cr}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{py}_2$ (ii)。元素分析 C, 59.43(59.48); H, 4.30(4.36); N, 5.51(5.55)。这可能和存在下列两种几何构体有关:



以上五种混配物的合成方法基本相似,但由于各种 β -dik和 CrCl_3py_3 之间反应难易的不同以及在不同溶剂中溶解度的差异,合成方法也有所区别。

(6) $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$

称取 5 毫摩尔 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 15 毫摩尔 pmbp 分别溶于无水乙醇中, 5 克尿素溶于 10 毫升的去离子水中, 混合三种溶液, 在磁力搅拌下加热回馏 8~10 小时, 冷至室温, 抽滤, 以无水乙醇、石油醚先后洗涤, 得绿色粉状物质。元素分析 C, 69.00(69.30); H, 4.61(4.45); N, 9.38(9.51); Cr, 5.85(5.88)。

(7) $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$

称取 6.5 毫摩尔左右 $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ 和等摩尔数的 pmbp 分别溶于经脱水处理的溶剂苯中, 在氮气保护下搅拌加热回馏 4—6 小时, 冷至室温, 抽滤, 以正戊烷洗涤, 抽干, 得黄色粉状物质。元素分析 C, 53.57(53.40); H, 4.53(4.48); N, 5.84(5.93); Cr, 11.10(11.01); Cl, 15.48(15.01)。

二、表征部分

1. 仪器

日本 岛津 UV—240 自动记录紫外可见光谱仪
 美国 Nicolet 5DX 富里埃变换红外光谱仪
 西德 Knauer 气相渗透仪
 北京化学仪器厂 LCT 示差精密热天平

2. $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物的表征

(1) 电子光谱

将混配合物配成约 10^{-3}M 氯仿溶液, 用紫外可见光谱仪测定波长为 300—900nm 范围内的电子光谱。为了对比, 还测定了已有文献值的 CrCl_3py_3 和五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 的电子光谱数据。其中五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 是参照文献[8]方法合成。现将从 ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$ 配体场谱

带中求得的场强参数 Dq 值分别列于表 1 和表 2。 $\text{Cr}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{py}_2$ (i) 和 (ii) 的电子光谱不同, 但将 (i) 久置, 其电子光谱和 (ii) 相同。可能是由于异构化反应的结果。

表 1 CrCl_3py_3 和 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 型配合物的 Dq 值(单位: cm^{-1})
Table 1 Dq Values of CrCl_3py_3 and $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ Type Coordination Compounds

配 合 物 coordination compounds	CrCl_3py_3	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	$\text{Cr}(\text{azac})_3$	$\text{Cr}(\text{ffac})_3$	$\text{Cr}(\text{ffa})_3$	$\text{Cr}(\text{dbm})_3$
实 验 值 experimental values	1613	1794	1772	1763	1765	1770
文 献 值 literature values	1600 ^[9]	1786 ^[10] [11]	1776 ^[10]	1764 ^[10] [11]	1786 ^[11]	1748 ^[10]

表 2 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物的 Dq 值(单位: cm^{-1})
Table 2 Dq Values of $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ Type Mixed Ligand Complexes

混 配 合 物 mixed ligand complexes	$\text{Cr}(\text{acac})\text{Cl}_2\text{py}_2$	$\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2\text{py}_2$	$\text{Cr}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{py}_2$	$\text{Cr}(\text{tfac})\text{Cl}_2\text{py}_2$	$\text{Cr}(\text{tta})\text{Cl}_2\text{py}_2$
实 验 值 experimental values	1653	1687	(i)1685 (ii)1520	1582	1660
计 算 值 calculated values	1670	1660	1665	1663	1664
实-计 实 %	-1.03	1.60	(i)1.19 (ii)-9.45	-5.12	-4.00

从表 1 可见所测得的 CrCl_3py_3 和五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 的 Dq 值和文献值很接近。如用下列 Jørgensen 经验公式^[12]计算

$$10Dq = f_{dik} \times g_{Cr(III)} = f_{dik} \times 17.4\text{kK}$$

可得 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 中的 f_{dik} 值如下:

	Cr(acac) ₃	Cr(bzac) ₃	Cr(tfac) ₃	Cr(tta) ₃	Cr(dbm) ₃
<i>f_{dik}</i>	1.03	1.02	1.01	1.01	1.02

在 1.01~1.03 之间, 相差不多, 和文献 [11] 结论相近。

若用下列 Jørgensen “平均环境” 规则^[13] 计算表 2 中 五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物的 Dq 值

$$Dq[\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2] = \frac{1}{3}Dq[\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3] + \frac{2}{3}[Dq[\text{CrCl}_3\text{py}_3]]$$

只有 $\text{Cr}(\text{acac})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 、 $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 和 $\text{Cr}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{py}_2$ (i) 这三种计算值和实验值相近, 其余三种相差较大。这由于“平均环境”规则只适用于形成混配合物过程中空间和键合等环境因素都变化不大的情况。

(2) 红外光谱

用 KBr 压片法。波数范围 $400\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ 。将已有文献值的 CrCl_3py_3 和五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 型配合物的红外光谱数据以及五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物的数据分别列于表

3 和表 4。

表 3 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 型配合物的若干红外吸收带(单位: cm^{-1})
Table 3 Some of the Infrared Absorption Bands of $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$
Type Coordination Compounds

配合物 Coordination Compounds	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$		$\nu\text{C}\equiv\text{C}$		$\nu\text{Cr(III)}-\text{O}$	
	实验值 exp. values	文献值 lit. values	实验值 exp. values	文献值 lit. values	实验值 exp. values	文献值 lit. values
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	1570	1574 ^[14]	1523	1522 ^[14]	465	462 ^[14]
$\text{Cr}(\text{bzac})_3$	1555	1555 ^[14]	1518	1524 ^[14]	468	465 ^[14]
$\text{Cr}(\text{ffac})_3$	1613	1615 ^[14]	1531	1532 ^[14]	438	437 ^[14]
$\text{Cr}(\text{ffa})_3$	1590	1600 ^[15]	1570	1579 ^[15]	410	410 ^[15]
$\text{Cr}(\text{dbm})_3$	1534	1540 ^[14]	1525	1521 ^[14]	465	465 ^[14]

表 4 CrCl_3py_3 和 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物的若干红外吸收谱带(单位: cm^{-1})
Table 4 Some of the Infrared Absorption Bands of CrCl_3py_3
and $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ Type Mixed Ligand Complexes

配体和混配合物 ligand and mixed ligand complexes	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	$\nu\text{Cr(III)}-\text{O}$	py 环振动(py ring vibration)	
				实验值(exp. Values)	文献值(lit. Values)
$\text{Cr}(\text{acac})\text{Cl}_2\text{py}_2$	1572	1526	466	645 440	
$\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2\text{py}_2$	1558	1518	458	648 442	
$\text{Cr}(\text{tfac})\text{Cl}_2\text{py}_2$	1622	1530	437	650 448	
$\text{Cr}(\text{tta})\text{Cl}_2\text{py}_2$	1602	1585	405	645 447	
(i) $\text{Cr}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{py}_2$	1545	1522	472	651 446	
(ii)	1530	1518	462	645 450	
CrCl_3py_3				645 448	640 444 ^[16]
py					604 405 ^[17]

从表 3 可见所测得五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 的 $\text{C}\equiv\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Cr}(\text{III})-\text{O}$ 伸缩振动频率和文献值很接近而且和 K·Nakamoto^[18] 所提出的变化规律相符, 当 CH_3 基被 CF_3 基取代时, $\text{C}\equiv\text{O}$ 及 $\text{C}\equiv\text{C}$ 及伸缩振动谱带移至高频, $\text{M}-\text{O}$ 伸缩振动谱带移至低频。当 CH_3 被苯基取代时, $\text{C}\equiv\text{O}$ 伸缩振动谱带移至低频而 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩振动谱带移至高频。

从表 4 可见在 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物中当 β -一二酮的 CH_3 基被 CF_3 基取代时谱带的位置变化规律和 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 型配合物相似。但当 CH_3 基被苯基取代后, $\text{C}\equiv\text{O}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动谱带均移至低频而 $\text{M}-\text{O}$ 移向高频或低频则不定。这和苯基有较强的共轭作用情况较复杂有关^[14]。至于 py 环振动 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 和 CrCl_3py_3 一样都显著地移向高频, 和文献^[17] 结论相同。

3. $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 的表征

(1) $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 分子量测定

从 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 化学式看似为配位数为五的配合物, 但也可通过氯桥形成配位

数为六的多核配合物^[8]。为此将其配成氯仿溶液,用气相渗透仪在40°C时测定其分子量,

浓度 = 0.528 克/1000 克溶剂时, 分子量 = 2399

浓度 = 0.445 克/1000 克溶剂时, 分子量 = 2440

分子量(平均值) = 2420 聚合度(平均值) = $\frac{2420}{472.3} = 5.124$

说明该混配合物不是以五配位的单体存在于氯仿溶液,而是通过氯桥以六配位的聚合物形式存在。在溶解度的定性试验中发现该物质在一般有机溶剂中均难溶,唯在氯仿中稍溶,但溶解在1000克溶剂中也不到1克,说明形成聚合物的倾向很大。

(2) 电子光谱

配成浓度为 10^{-3} — 10^{-4} M 的 thf 或 CHCl_3 溶液,测定波长范围为 300—900 nm。将从 $^4A_{2g} \leftarrow ^4T_{2g}$ 配体场谱带中求得的场强参数 D_q 值列于表 5。为了对比,同时列入具有文献值的 $\text{Cr}(\text{thf})_3$ 电子光谱数据。

表 5 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 的 D_q 值(单位: cm^{-1})
Table 5 D_q Values of $\text{Cr}(\text{Pmbp})_3$ and $\text{Cr}(\text{Pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$

配 合 物 coordination compounds	$\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$	$\text{Cr}(\text{pmbp})_3$	$\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$
溶 剂 solvents	thf	CHCl_3	CHCl_3
实 验 值 exp. values	1370	1709	1511
文 献 值 lit. values	1378 ^[19]		

根据表 5 中 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ D_q 值数据用 Jørgensen 经验公式计算 $f_{\text{pmbp}} = 0.98$, 比一般 β -二酮配体场强稍弱。 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 的 D_q 值介于 $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 之间,可用“平均环境”规则予以说明。

(3) 红外光谱

用 KBr 压片法。波数范围 400 — 2000cm^{-1} 。将所得若干红外吸收谱带数据列于表 6。为了便于比较,同时列入已有文献值的 $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ 数据。

从表 6 数据可见 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 的红外光谱数据几乎是 $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 的叠加。

(4) 热分析

升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 的差热和热量曲线同时画出,见图 1。

从差热曲线(b)可以看出有两个吸热峰: 213°C 和 412°C 。对应的热重曲线(a)上均有失重现象。故为两个分解吸热峰。第 1 个峰的失重率为 19.00%,除失去 thf 以外,因本实验在大气中进行,随着升温过程还会发生水解反应。所以对应于第一个峰的分解产物可能是 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}(\text{OH})$ 型聚合物,则理论分解率应为 19.18%和实验值接近。第二个分解吸热峰总失重率达 84.24%,最终分解产物呈绿色,按 Cr_2O_3 计算,理论失重率为 83.91%,

表 6 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 的若干红外吸收谱带(单位: cm^{-1})
Table 6 Some of Infrared Absorption Bands of $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ and $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$

配 合 物 coordination compounds	螯环chelate ring			呋喃环furan ring	
	$\nu_{\text{as}} \text{C} \cdots \text{O}$	$\nu_{\text{as}} \text{C} \cdots \text{C}$	$\nu_{\text{Cr(III)}-\text{O}}$	环 伸 缩 ring stretching	环 呼 吸 ring breathing
$\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$				$1012_{\text{中}}^{20_{\text{中}}}$	$855_{\text{中}}^{20_{\text{中}}}$
$\text{Cr}(\text{pmbp})_3$	1600	1500	472		
$\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$	1630	1500	465 (478小峰)	1012	855

和实验值也较接近。

三、结 论

1. 首次合成了五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物。测定了它们的场强参数 D_q 值和螯环中 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{M}=\text{O}$ 伸缩振动谱带、吡啶环振动谱带的位置, 并探讨了其间一些变化规律。

2. 首次合成了 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 配合物和 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 混配合物。通过分子量的测定表明后者是一种配位数为六的聚合物。它的加热分解过程分两步进行。 D_q 值介于

$\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{thf})_3$ 之间, 红外光谱几乎是 $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{thf})_3$ 的叠加。

分子量是由本校高分子分化教研组析永同志测定

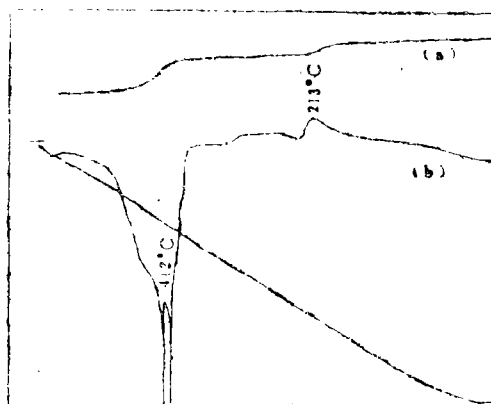


图1 $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ 的热分析图

a. 热重曲线 b. 差热曲线

Fig.1 The thermoanalytical diagram of $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$

a. thermogravimetric curve

b. differential thermal curve

参 考 文 献

- [1] Graddon, D. P., *Coord. Chem. Rev.* 4, 1(1969).
- [2] Manzer, L. E., *Inorg. Chem.* 17, 1552(1978).
- [3] Mahendra, K. N. etc., *Transition Met. Chem.* 3 130(1978).
- [4] 荒川高晶·桥本、道生, 工业化学杂志, 72 1724(1969).
- [5] Holzclaw, H. F., Jr 主编, 马维译, 无机合成, 第八卷, 第121页, 科学出版社(1977).
- [6] 王伯康、钱文浙等编, 中级无机化学实验, 第4页, 高等教育出版社。
- [7] 荒川高晶, 工业化学杂志, 70 1742(1967).
- [8] (a) Fernelius, W. C., Banch, J. E., *Inorg. Syn.* 5 130(1963),
(b) Fernelius, W. C., Bryant, B. E., *ibid* 8 105(1966).
- [9] Schlaffer, H. L. etc, *J. Chem. phys.* 46 1423(1967).

- [11] Adimado, A. A., Petni, K. S., *Inorg. Nucl. Chem. lett.* **16**, 317(1980).
- [12] Huheey, J. E., *Inorganic chemistry, Principles of Structure and Reactivity* 2nd ed. Harper and Row, New York, P. 362(1978).
- [13] H. L. 施莱弗, G. 格里曼著, 曾成等译, 配位场基本原理, 第 44 页, 江苏科学技术出版社 (1982).
- [14] Hancock, R. Thornton, D. A., *J. Mol. Strut.* **4** 361(1969).
- [15] Patel, K. S., Adimado, A. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** 1241(1980).
- [16] Clark, R. J. H., Williams, C. S., *Inorg. Chem.* **4** 350(1965).
- [17] Kaiwa, H. A. etc., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** 65(1975).
- [18] Nakamoto, K. etc., *J. Phys. Chem.* **66** 346(1962).
- [19] Fowles, G. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** 2365(1967).
- [20] Kern, R. J. *J. Inorg. Nucl. Chem* **24** 105(1962).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHROMIUM(III) MIXED LIGAND COMPLEXES CONTAINING β -DIKETONE

Chen Ke Luo Huimin Fong Zixian Wang Jun
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hang zhou)

Five new mixed ligand complexes of the type $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$, where $\beta\text{-dik}$ = acetylacetone(acac), benzoylacetone(bzac), trifluoroacetylacetone(tfac), thenoyltrifluoroacetone (tta), dibenzoyl-methane (dbm), py =pyridine, have been prepared. The electronic spectra from 300nm to 900nm were recorded and assignments of ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$ were made. The ligand field parameter D_q value was calculated and compared with the values obtained by the rule of average environment. Their IR spectra were measured from 400cm^{-1} to 2000cm^{-1} . The assignment of stretching frequencies of C—O, C—C, Cr(III)-O and py ring vibration in there mixed ligand complexes were made.

Two new coordination compounds $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ and $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ also have been prepared. According to molecular weight determination, it is revealed that the mixed complexes $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ in the chloroform solution has oligomeric nature. According to thermo-analytical studies under atmosphere, it is revealed that the mixed ligand complexes decomposes by two steps; the first decomposition product may be polymerized $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}(\text{OH})$, the final product is Cr_2O_3 . The D_q values of $\text{Cr}(\text{pmbp})\text{Cl}_2(\text{thf})$ is between the corresponding values of $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ and $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$, the IR stretching bands can be considered by overlap of corresponding bands for $\text{Cr}(\text{pmbp})_3$ and $\text{Cr}(\text{thf})_3$.

Keywords Chromium (III) mixed ligand complexes β -diketone