
研究简报

铁系元素冠醚配合物的研究

I. 铁系氯化物与4'-硝基-苯并15-冠-5 配合物的合成和性质

张联祥 卢爱茹 孙 卫

(西北师范学院化学系, 兰州)

本文报导铁系氯化物, FeCl_3 、 CoCl_2 和 NiCl_2 (均为水合物) 与 4'-硝基-苯并-15-冠-5(L) 固态配合物的合成和性质。

合成的 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是一种新的冠醚配合物。经元素分析、红外光谱、紫外光谱、热谱及 X-射线衍射分析证明是 1:1 型、非溶剂化、含有两个结晶水的固态配合物, 并且研究了其他有关性质。

在同样条件下, CoCl_2 和 NiCl_2 皆不与 4'-硝基-苯并-15-冠-5 配体生成配合物。从中可望得到铁系元素分离的新方法和新途径。

关键词: 铁系元素 配合物 冠醚配合物

4'-硝基-苯并-15-冠-5 与碱金属^[1] 及稀土配合物^[2] 的研究, 先后已有文献报导, 它而与铁系元素的配合物尚且未见。我们首次合成了 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固态配合物, 并对其性质进行了研究。

1. 配合物的合成与组成

配体的合成: 4'-硝基-苯并-15-冠-5, 按文献^[3] 合成。熔点 95.8°C , 核磁共振谱与文献^[3] 相同。

配合物的合成: 将 1mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 1mmol 4'-硝基-苯并-15-冠-5 分别溶于 6ml 乙腈和 34ml 苯中, 将冠醚苯溶液滴加到 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙腈溶液中, 搅拌 7—8 小时, 有淡黄色微细沉淀生成。在冰箱中冷却, 静置两天, 取出后过滤, 在混合溶剂 (乙腈: 苯 = 1:1) 中重结晶, 洗涤, 真空干燥。得黄色晶体。

配合物的组成: 元素分析结果如表 1 所示。

2. 红外光谱

使用美国 Perkin Elmer—983 型红外光谱仪, KBr 压片测定, 所得结果, 如图 1 所示。

从图 1 可以看出, a、b、c 的图形显然不同: 由于配合物的形成, 配体冠醚的特征吸收峰的形状、位置和强度都发生了变化。如双烷基醚 (C—O—C) 的吸收峰从 1124cm^{-1} 到 1122cm^{-1} 、

1088cm^{-1} 到 1084cm^{-1} ,向低频方向移动 $2-4\text{cm}^{-1}$;芳烷基醚(Ar-O-C)的吸收峰从 1280cm^{-1} 到 1275cm^{-1} ,向低频方向移动 5cm^{-1} 。其次,配合物红外光谱中,在 1340cm^{-1} 处有一吸收峰,表明有芳香基存在。另外,在 3400cm^{-1} (强、宽)和 1624cm^{-1} (强、宽)处,有水的吸收峰。在b和c的红外吸收曲线上,在同一位置 1517cm^{-1} 和 1340cm^{-1} 处,均出现吸收峰,表明硝基- NO_2 没有参与配位。而在 $2260-2240\text{cm}^{-1}$ 处,没有 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 根吸收峰,从而说明该配合物是一非溶剂化,含结晶水的固态配合物。

表 1 配合物的颜色及元素分析结果

Table 1 Color and Elementary Analysis of Coordination Compound

配 合 物 coordination compound	颜 色 Color	元 素 分 析 结 果 (%) results of elementary analysis				
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	黄 色 yellow	C 31.93 (32.86)	H 4.19 (4.54)	N 2.32 (2.74)	Cl 20.28 (20.79)	Fe 11.45 (10.91)

括号内的数字为计算值。

Calculated values are given in parentheses.

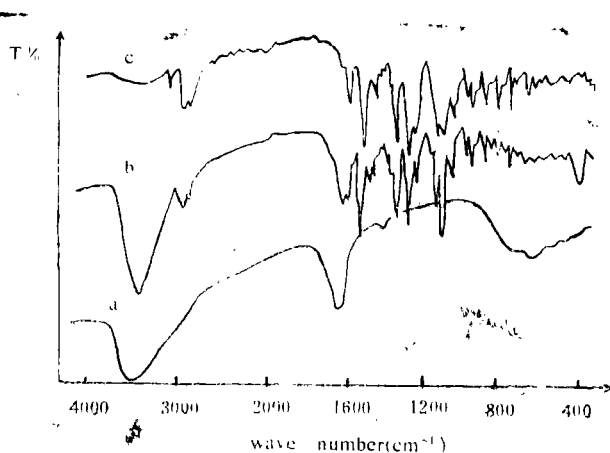


图 1 红 外 吸 收 光 谱

Fig.1 IR absorption spectra

a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; c: L

3. 紫外光谱

使用日本岛津UV300型紫外—可见光谱仪,乙腈溶样,进行测量,所得结果,如图2所示。

从图2看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的紫外吸收光谱曲线的最大吸收波长为 244nm 和 360nm ,配体L的最大吸收波长为 335nm ,而 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的最大吸收波长为 204nm 、 235nm 和 332nm ,彼此各不相同,表明配合物生成。

4. 差热和热重分析

使用国产4.1型示差精密热天平。气氛:空气,升温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 走纸速度: $2\text{mm}/\text{min}$,参比物: Al_2O_3 。测量结果如图3所示。

从图3a可以看出,在L的DTA曲线上,在 96°C 处有一吸热峰,这显然为L的熔点,与文献值相符;L的TG曲线上,在 224°C 处开始大幅度失重。由图3-b看出, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的DTA曲线上,位于 134°C 处有一吸热峰,表示其熔点,与毛细管法测定值相符。在 266°C 与

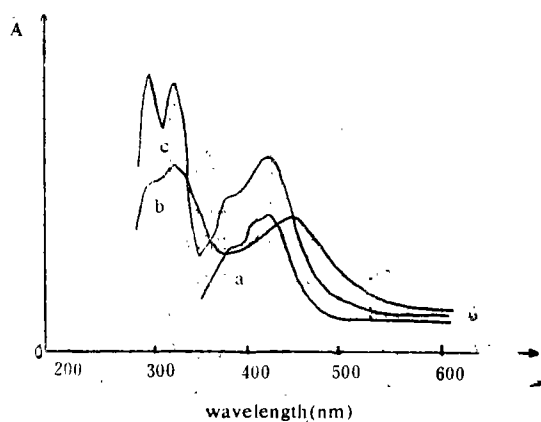


图2 紫外吸收光谱

a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: L; c: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig.2 UV absorption spectra

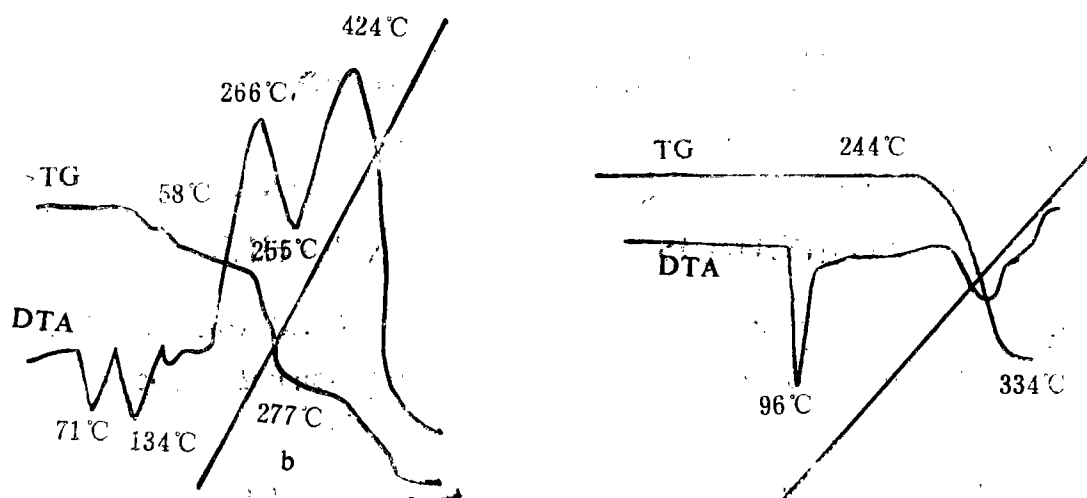
a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: L; c: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

图3 差热和热重分析曲线

Fig.3 DTA and TG curve

a: L; b: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

424°C处, 有两个吸热峰, 相应于TG曲线上255°C与277°C处明显地失重。前者, 可能是失去了配合物中的结晶水。

5. X-射线粉末衍射分析

使用XD—3A型X—光衍射仪, Fe靶, 管压30kV, 管流25mA, 测量, 所得结果示于表2。

从表2看出, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与L的 2θ 与d值显然不同, 表明配合物的生成。

6. 溶解性

实验表明, 配合物一般溶于介电常数较大($\epsilon \geq 7$), 而不溶于介电常数较小的溶剂中。

表2 X-射线粉末衍射数据

Table 2 Data of X-Ray Powder Diffraction for L and $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			L								
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I ₀
13.75	3.07	3.53	11.15	10.02	1.94	26.70	4.20	8.11	37.48	3.02	1.91
14.95	7.44	4.19	14.08	7.90	3.69	27.30	4.10	2.52	39.20	2.39	2.05
16.50	6.75	10.00	15.50	7.18	10.00	27.90	4.02	8.42	44.10	2.58	1.37
20.90	5.33	3.35	16.50	6.75	2.52	29.60	3.79	9.55			
23.20	4.82	3.89	18.10	6.16	4.95	30.50	3.68	1.80			
25.75	4.35	3.77	20.10	5.55	2.61	31.90	3.52	3.06			
27.85	4.02	3.77	22.20	5.03	5.54	33.80	3.33	3.81			
29.60	3.79	3.53	24.20	4.62	2.61	35.50	3.18	1.67			
35.30	3.19	2.57	25.28	4.43	3.15	36.20	1.12	1.69			

参考文献

- [1] Hasok, J. and Huml, K., *Acta Crystallographia*, B34, 1812(1978), *ibid* B34 416 (1978).
 [2] 万捷等, 武汉大学学报(自然), 3, 75(1983).
 [3] Rungaro, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 88 17, 9198 (1976).

STUDIES ON IRON SERIES COORDINATION COMPOUNDS WITH CROWN ETHER

1. SYNTHESSES AND PROPERTIES OF IRON SERIES METAL HALIDES WITH 4'-NITRO-BENZO-15-CROWN-5 ETHER SOLID COORDINATION COMPOUNDS

Zhang Lianxiang Lu Airu Sun Wei

(Department of Chemistry, Northwest Normal Institute, Lanzhou)

This paper reports the syntheses and properties of iron series metal halides (FeCl_3 , CoCl_2 and NiCl_2) with 4'-nitro-benzo-15-crown-5 ether solid coordination compounds.

Synthetic $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is a new kind of crown ether coordination compound. It is coordination compound of 1:1 type, nonsolvate, but contains two moles crystal water, identified by element analysis, IR spectrum, UV spectrum, DTA, TG, and X-ray. Its m.p. and solubility have been detected.

Under the same conditions, CoCl_2 and NiCl_2 do not coordinate with 4-nitro-benzo-15-crown-5 ether, thereby, a new approach and method are provided to separate the iron series.

Keywords: iron series element coordination compound crown ether coordination compound