

研究简报

冠醚过渡金属配合物的制备

李红琦 江天籟

(中国科学院兰州化学物理研究所)

碱金属、碱土金属、稀土元素、铜系元素的阳离子与冠醚形成配合物的报导已有许多^[1-4], 但过渡金属Mn、Co、Ni、Cu的二价阳离子与冠醚形成配合物的报导却很少, 而且不成系统^[5,6], 还未见到Fe³⁺、Cr³⁺与冠醚形成配合物的报导。我们以12-冠-4(I)、15-冠-5(II)、18-冠-6(III)为配体, 制备了Fe³⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Co³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺的硝酸盐和氯化物两系列配合物。

关键词: 过渡金属配合物 冠醚配合物 制备

实 验

1. 试剂

Cu(NO₃)₂·6H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Cr(NO₃)₃·9H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、CuCl₂·2H₂O、Ni₂Cl₂·6H₂O、CoCl₂·6H₂O、CrCl₃·6H₂O 为分析纯, FeCl₃·2H₂O、50% Mn(NO₃)₂水溶液为化学纯; 12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6为西德Merck-Schuchardt公司出品。

2. 配合物的制备方法

(A) 等摩尔数的金属盐和冠醚, 分别溶于适量的甲醇中, 混合后回流搅拌约两小时, 在干燥器内使溶剂缓慢挥发至近干, 有晶体析出, 晶体用丙酮洗涤。

(B) 等摩尔数的金属盐和冠醚, 分别溶于少量无水乙醇, 混合后加入氯仿、正己烷, 使乙醇溶液:氯仿:正己烷为1:1:3, 放入干燥器内使溶剂缓慢挥发至近干, 有晶体析出。晶体用1:4的丙酮、正己烷混合液洗涤。

(C) 等摩尔数的金属盐和冠醚, 分别溶于适量的乙腈, 混合后回流搅拌两小时, 蒸去大部分溶剂, 密闭静置, 有晶体析出。

(D) 前几步操作与A法相同。待甲醇挥发至近干时, 加入适量的丙酮, 再滴加正己烷或正庚烷, 使溶液保持澄清, 干燥器内静置, 有晶体析出。

3. 配合物的测定

配合物的熔点用东德PHMK 05型显微熔点仪测定。C、H、N 元素分析数据是用意大利

Carlo Erba公司1106型元素分析仪得到的。配合物的红外光谱用美国PE-325型红外光栅分光光度计在4000-200 cm^{-1} 范围内测定。

结果与讨论

从表1、表2的数据看,配合物与无机盐及配体相比,熔点升高;红外光谱中18-冠-6、15-冠-5、12-冠-4在1110 cm^{-1} 、1115 cm^{-1} 和1130 cm^{-1} 处的C-O-C伸振动形成配合物后向低波数位移了约15-60 cm^{-1} 。属于 CH_2 面内摇摆振动(δ_{CH_2})的 $\sim 990\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 943\text{cm}^{-1}$ 配合后发生了变化。配合物的外观、熔点、红外光谱及其他数据^[7]的变化证明较稳定的配合物已形成。

表1 配合物的元素分析结果及制备方法

Table 1 Elemental Analysis Data and Preparation Methods of Complexes

配合物 complexes	制备方法 preparation methods	计算值(%) calculated			实验值(%) found		
		C	H	N	C	H	N
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	A、B、	28.48	6.37	5.54	28.21	6.01	5.35
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A	27.03	5.45	60.3	26.97	5.51	6.17
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{I}$	A	26.04	4.44	7.69	26.41	4.50	7.48
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	A、B	28.73	6.03	5.58	28.43	6.10	5.42
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{II} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A	22.68	6.42	5.29	22.82	6.11	5.29
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	B	28.72	5.90	5.58	28.59	6.01	5.51
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{II} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	A	26.80	5.57	6.24	26.88	5.58	6.35
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{I} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	A	24.88	4.91	7.25	24.98	4.92	7.34
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{III} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A、B	27.97	6.20	5.43	27.94	6.00	5.64
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A	27.59	5.56	6.44	27.38	5.63	6.43
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{I} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	A	26.39	4.67	7.69	26.32	4.68	7.77
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	B	25.70	5.40	7.49	25.89	5.47	7.26
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	A	25.91	5.43	7.35	25.98	5.26	7.09
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{II} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A	30.58	6.64		30.39	6.79	
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{III} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A	30.74	6.19		30.45	6.21	
$(\text{CuCl}_2)_4 \cdot \text{I}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A	32.95	5.76		32.91	5.53	
$(\text{CoCl}_2)_3 \cdot \text{III}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	C	28.56	5.80		28.52	6.12	
$(\text{CoCl}_2)_2 \cdot \text{II} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	C	22.48	4.87		22.10	4.90	
$(\text{CoCl}_2)_2 \cdot \text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A、C	20.36	4.27		20.37	3.98	
$(\text{FeCl}_3)_3 \cdot \text{III}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	D	20.95	5.09		26.99	5.08	
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	D	28.00	5.60		27.83	5.23	
$(\text{FeCl}_3)_6 \cdot \text{I}_4$	D	25.35	4.26		25.15	4.17	
$\text{CrCl}_3 \cdot \text{III} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A	29.11	6.37		29.23	6.46	
$\text{CrCl}_3 \cdot \text{II} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	A	27.16	6.11		27.02	6.10	

表 2 配合物的外观、熔点及部分红外光谱数据

Table 2 Appearances, Melting Points and Some Infrared Spectral Data of Complexes

配合物 complexes	外观 appearances	熔点(°C) m.p.	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (cm^{-1})	δ_{CH_2} (cm^{-1})
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	蓝色针状晶体	blue needle	124—125	1095 950 953
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	浅蓝色晶体	pale blue crystal	100—102	1070 952 958
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{I}$	浅蓝色晶体	pale blue crystal	—*	1070 930 910
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	绿色针状晶体	green needle	94	1100 955 960
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{II} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	绿色针状晶体	green needle	61—63	1090 940 944
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	紫红色晶体	purplish red crystal	103—104	1095 955 960
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{II} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	紫红色晶体	purplish red crystal	182—184	1070 960
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{I} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	紫红色晶体	purplish red crystal	—*	1065 930
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{III} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	白色针状晶体	white needle	83—84	1095 955
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	白色针状晶体	white needle	—*	1065 950
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{I} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	白色晶体	white crystal	—*	1065 925
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	黄色晶体	yellow crystal	72—73	1085 956 952 982
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{III} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	蓝色粉末	blue powder	124—126	1085 955 963
$\text{CuCl} \cdot \text{III} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	蓝色晶体	blue crystal	72—73.5	1095 958
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	蓝色晶体	blue crystal	69—71	1095 942
$(\text{CuCl}_2)_4 \cdot \text{I}_5 \cdot 2\text{HO}$	绿色晶体	green crystal	—*	1070 930 910
$(\text{CoCl}_2)_3 \cdot \text{III}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	蓝色晶体	blue crystal	125—126.5	1085 955 940
$(\text{CoCl}_2)_2 \cdot \text{II} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	蓝色晶体	blue crystal	—*	1074 958 965
$(\text{CoCl}_2) \cdot \text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	蓝色晶体	blue crystal	—*	1040 930
$(\text{FeCl}_3)_3 \cdot \text{III}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	黄色针状晶体	yellow needle	138—140	1085 953
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	黄色晶体	yellow crystal	—*	1070 963
$(\text{FeCl}_3)_5 \cdot \text{I}_4$	黄色晶体	yellow crystal	—*	1068 925
$\text{CrCl}_3 \cdot \text{III} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	灰色粉末	grey powder	137—139	1085 953
$\text{CrCl}_3 \cdot \text{II} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	灰色粉末	grey powder	120—121	1095 940

* sample decomposes

参 考 文 献

- [1] Christensen, J.J., Eatough, D.T. and Izatt, *Chem. Rev.* 74(3), 3511 (1974).
- [2] Pedersen, C.J. and Frensdorff, H.K., *Angewandte Chemie* 11, 16(1972).
- [3] Bunzli, J.G. and Wessner, D. *Helv. Chim. Acta* 64, 582(1981).
- [4] Costes, R.M. and Keller, N., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11 467(1975).
- [5] Su, A.C.L. and Weiber, J.E., *Inorg. Chem.* 7 176(1968).
- [6] Knochel, A., Klimer, J., Oehler, J. and Roudolph G., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11, 787(1975).
- [7] 李红琦 硕士学位论文, 中国科学院兰州化学物理研究所 1985.3.

PREPARTION OF TRANSITION-METAL-CROWN ETHER COMPLEXES

Li Hóngqi Jiang Tianlai

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academia sinica)

Twenty-four complexes of transition-metal (Cr, Fe, Cu, Mn, Co, Ni) nitrate and chlorides with 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6 had been prepared. Methods for synthesis, elemental analysis, melting points and some infrared spectral data of the complexes were given.

Keywords transition-metal complex crown ether complex preparation