

铬(Ⅲ)含β-二酮混合配体配合物的合成和表征(Ⅱ)

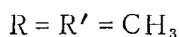
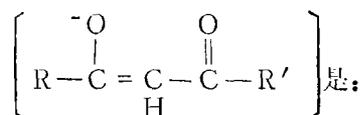
陈克 罗慧敏

(浙江大学化学系 杭州)

首次合成了九种 $[\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2]$ 型混合配体配合物。其中五种是: L 为 γ -甲基吡啶, $\beta\text{-dik}$ 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、1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮; 四种是: L 分别为 N, N-二甲基甲酰胺, N, N-二甲基乙酰胺, $\beta\text{-dik}$ 分别为苯甲酰丙酮和 2-噻吩甲酰三氟丙酮。并对上述配合物进行了电子光谱、红外光谱的表征工作。

关键词: 铬(Ⅲ) 混合配体配合物 β -二酮

在前文[1]中, 我们报导了 L 为吡啶(py)的五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2$ 型混合配体配合物(以下简称混配物)的合成和表征工作, 本文进一步报导首次合成的五种 L 为 γ -甲基吡啶($\gamma\text{-pic}$)的 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2$ 型混配物, 其中五种不同的 β -二酮阴离子



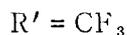
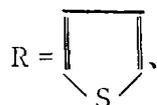
乙酰丙酮(acac)



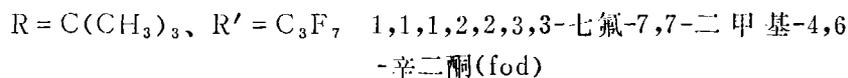
苯甲酰丙酮(bzac)



三氟乙酰丙酮(tfac)



2-噻吩甲酰三氟丙酮(tta)



四种 L 分别为 N, N-二甲基甲酰胺(dmf)和 N, N-二甲基乙酰胺(dma)的 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2$ 型混配物, 其中 β -二酮分别为苯甲酰丙酮(bzac)和 2-噻吩甲酰三氟丙酮

本文于1986年1月8日收到。

(tta)。

合成部分

一. 试剂

$\text{CrCl}_3(\gamma\text{-pic})$ 不用文献[2]的合成方法,而是参照合成 CrCl_3py_3 的方法合成⁽³⁾。所用原料 γ -甲基吡啶系市售、C.P.,经减压蒸馏纯化。

$\text{CrCl}_3(\text{dmf})_3$ 和 $\text{CrCl}_3(\text{dma})_3$ 基本参照文献[4]的方法合成。所用原料N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺均系市售、C.P.,经减压蒸馏纯化。

fod由上海有机化学研究所提供。

其余试剂同前文[1]。

二. 分析方法

碳、氢、氮:用美国Perkin Elmer 240C元素分析仪测定。铬:用灼烧法测定产物以 Cr_2O_3 计量。

三. 合成方法

(1) $\text{Cr}(\text{acac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-Pic})_2$ 称取2.3mmol $\text{CrCl}(\gamma\text{-pic})_3$ 置于100ml锥形瓶中,加入30ml γ -甲基吡啶搅拌使其溶解,再加入2.3mmol 乙酰丙酮,在磁力搅拌下加热回馏八小时左右,冷后就有浅绿色晶体析出。过滤,用无水乙醇洗涤几次,抽干,真空干燥。元素分析C, 49.76(49.97); H, 5.26(5.14); N, 6.82(6.86); Cr, 12.79(12.74)。括号内为计算值,下同。

(2) $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 同(1),冷后无晶体析出,加入约20ml无水乙醇,放置十小时以上,有黄绿色晶体析出。过滤,用无水乙醇洗涤几次,抽干,真空干燥。元素分析C, 56.17(56.13); H, 5.05(4.89); N, 5.95(5.95); Cr, 11.08(11.05)。

(3) $\text{Cr}(\text{tfac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 同(1),冷后无晶体析出,减压蒸馏除去大量溶剂,直至有棕色细粒析出,冷后加入约50ml去离子水,出现较多棕色絮状物。过滤,得棕色粉末,用去离子水洗涤几次,抽干,真空干燥。元素分析C, 44.41(44.13); H, 4.06(3.89); N, 5.75(6.06); Cr, 11.08(11.25)。

(4) $\text{Cr}(\text{tta})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 同(1),冷后也无晶体析出,加入约150ml去离子水,形成浅绿色乳浊液,放置十小时以上杯底积有草绿色物质,弃去上层清液,放入干燥器中干燥,三天后就得到草绿色粉末,再经真空干燥。元素分析C, 45.36(45.25); H, 3.55(3.39); N, 5.06(5.28); Cr, 10.64(9.80)。

(5) $\text{Cr}(\text{fod})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 同(1),在磁力搅拌下加热回馏十二小时左右,冷后无晶体析出,减压蒸馏除去大量溶剂至约剩5ml,冷后加入50ml去离子水,形成绿色悬浊液,过滤得绿色粉末,抽干,真空干燥。元素分析C, 43.74(43.72); H, 4.17(3.97); N, 4.67(4.64)。

(6) $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2(\text{dmf})_2$ 称取2.5mmol $\text{CrCl}_3(\text{dmf})_3$ 于100ml锥形瓶中,加入20ml苯,在加热搅拌下,从滴液漏斗慢慢滴加20ml含苯甲酰丙酮为2.5mmol的苯溶液,加完后,继续在磁力搅拌下加热回馏八小时左右,反应期间有HCl气体逸出,可用pH试纸检出。冷后有深黄绿色物质析出,过滤,用苯洗涤几次,抽干,真空干燥。元素分析C, 44.49(44.64); H, 5.71(5.35); N, 6.33(6.51); Cr, 11.77(12.14)。

(7) $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2(\text{dma})_2$ 同(6), 区别在于反应期间就有草绿色细粒析出, 随着时间增长, 绿色物质越来越多, 最后过滤得草绿色粉末。元素分析 C, 46.43(47.13); H, 6.05(5.89); N, 5.80(6.11); Cr, 10.88(11.43)。

(8) $\text{Cr}(\text{tta})\text{Cl}_2(\text{dmf})_2$ 同(6), 加热回馏十二小时以上, 冷后并无晶体析出, 蒸馏除去大量苯, 约剩 5 ml, 冷却放置几天后, 慢慢有绿色晶体析出, 过滤, 用苯洗涤几次, 抽干, 真空干燥。元素分析 C, 34.92(34.44); H, 3.99(3.94); N, 5.39(5.74); Cr, 10.92(10.65)。

(9) $\text{Cr}(\text{tta})\text{Cl}_2(\text{dma})_2$ 称取 2.5 mmol $\text{CrCl}_3(\text{dma})_3$, 置于 100 ml 锥形瓶中, 加入 30 ml N,N-二甲基乙酰胺为溶剂, 在磁力搅拌下, 加热回馏十二小时左右, 冷后无晶体析出, 减压蒸馏除去大量溶剂, 冷后加入约 50 ml 去离子水, 有较多浅绿色物质析出, 过滤, 用去离子水洗涤几次, 抽干, 真空干燥。元素分析 C, 37.73(37.08); H, 4.49(5.06); N, 5.16(5.40); Cr, 9.91(10.03)。

表征部分

一. 仪器

岛津 UV-240 自动记录紫外可见光谱仪(日本), Nicolet 5DX 富里埃变换红外光谱仪(美国)。

二. 电子光谱

将混配合物配成浓度约为 10^{-3} M 的氯仿溶液, 测定波长从 300 nm 到 900 nm 范围内的电子吸收光谱, 并和相应的母体配合物 $\text{CrCl}_3(\gamma\text{-pic})_3$ 和 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 的谱图进行对比。图 1 中以 $\text{Cr}(\text{bzac})_3$ 、 $\text{CrCl}_3(\gamma\text{-pic})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 为例, 表示出两个配位

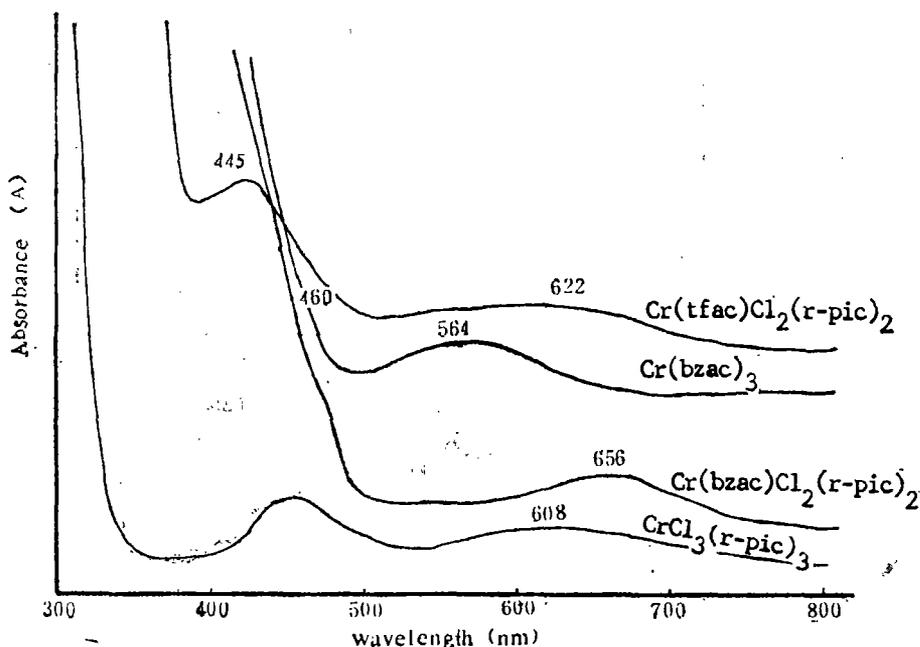


图 1 混配合物及其母体配合物的电子吸收光谱图

Fig.1 Electronic absorption spectra of mixed ligand complexes and its parent coordination compounds

场谱带 ν_1 、 ν_2 因形成混配合物而发生较大变化。

图1中还同时对两种不同类型的电子吸收光谱进行了对比：一种如 $\text{Cr}(\text{tfac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 和 $\text{CrCl}_3(\gamma\text{-pic})_3$ ，两个配位场谱带有明显的峰值；另一种如 $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 和 $\text{Cr}(\text{bzac})_3$ ，以肩峰形式出现。为了较准确地读数，本文同时测定了所有混配合物及其母体配合物的一阶和二阶导数光谱。以 $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 为例，将其吸收光谱和导数光谱对比于图2。并将前文[1]中五种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{py}_2$ 型混配合物用同样

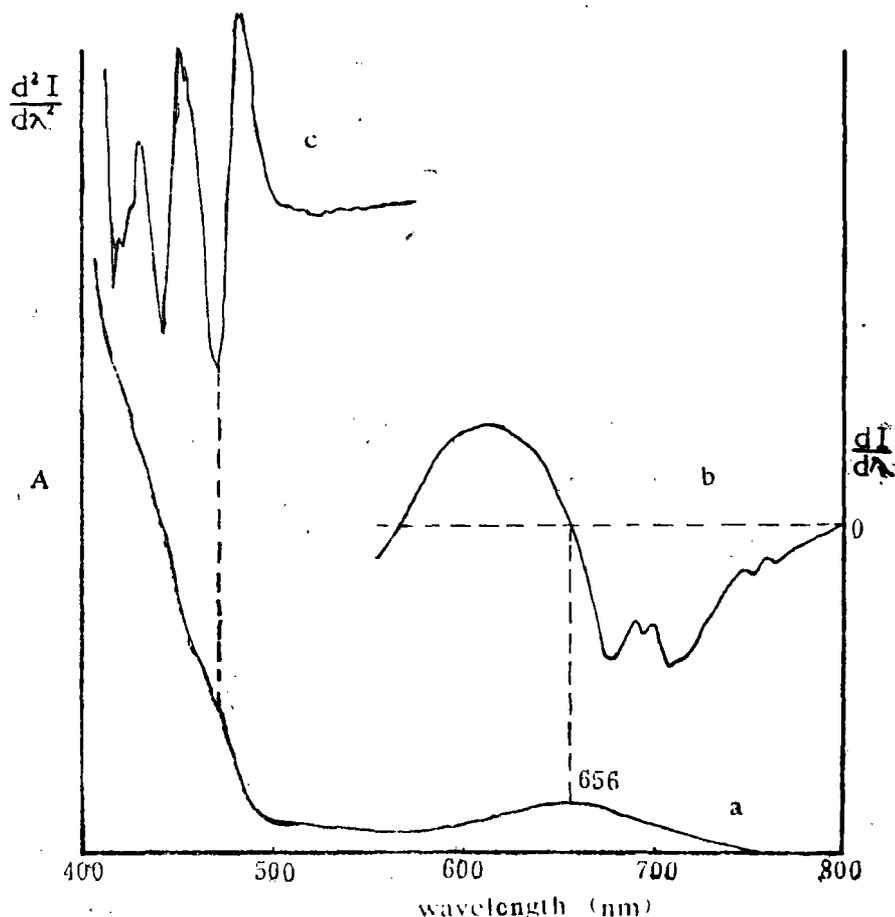


图2 $\text{Cr}(\text{bzac})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 的电子吸收(a)及其一阶导数(b)、二阶导数(c)的光谱图

Fig.2 Electronic absorption (a) and its first order (b), second order (c) derivative spectra

方法进行重新处理，所得数据一并列于表1。 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 的实验数据和文献值^[7,8]几乎一致。上述混配合物虽然对称性较低，但和 CrN_4X_2 ^[6] 型不同，无明显谱带劈裂现象，故先用八面体场近似求出 D_0 和 β 值，然后考察其变化规律。

表 1 Cr(β-dik)Cl₂L₂型混合配合物的电子光谱数据
Table 1 Electronic Spectra Data of Cr(β-dik)Cl₂L₂
Type Mixed Ligand Complexes (cm⁻¹)

mixed ligand complex	ν ₁ ⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g}	ν ₂ ⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g}	D _q value (cm ⁻¹)			B value (cm ⁻¹)	β value
			expt. value	calc. value	expt.-calc. expt. %		
CrCl ₃ py ₃	16130	22120	1613			585.7	0.64
Cr(acac)Cl ₂ py ₂	16530	22220	1653	1673	-1.21	545.8	0.59
Cr(bzac)Cl ₂ py ₂	16890	21410	1689	1666	1.36	414.5	0.45
Cr(tfac)Cl ₂ py ₂	15870	22120	1587	1663	-4.79	621.8	0.68
Cr(tta)Cl ₂ py ₂	16000	22730	1600	1664	-3.84	697.9	0.74
Cr(dbm)Cl ₂ py ₂ (i)	15200	20410	1520	1665	-9.54	499.3	0.54
Cr(dbm)Cl ₂ py ₂ (ii)	16810	20490	1681	1665	0.95	329.8	0.36
CrCl ₃ (γ-pic) ₃	16450	22320	1645			567.9	0.62
Cr(acac)Cl ₂ (γ-pic) ₂	16890	22470	1689	1695	-0.36	530.4	0.58
Cr(bzac)Cl ₂ (γ-pic) ₂	15240	21190	1524	1687	-9.66	590.4	0.64
Cr(tfac)Cl ₂ (γ-pic) ₂	16080	22470	1608	1684	-4.72	637.6	0.69
Cr(tta)Cl ₂ (γ-pic) ₂	16030	22990	1603	1685	-5.12	717.7	0.78
Cr(fod)Cl ₂ (γ-pic) ₂	16000	22120	1600			603.4	0.66
CrCl ₃ (dmf) ₃	14750	20410	1475			558.6	0.61
Cr(bzac)Cl ₂ (dmf) ₂	16920	21510	1692	1574	6.97	421.8	0.46
Cr(tta)Cl ₂ (dmf) ₂	15900	22680	1590	1572	1.13	694.0	0.75
CrCl ₃ (dma) ₃	14290	20200	1429			597.9	0.65
Cr(bzac)Cl ₂ (dma) ₂	16100	21600	1610	1543	4.16	526.6	0.57
Cr(tta)Cl ₂ (dma) ₂	15670	22830	1567	1541	1.66	755.6	0.82

表 1 中 D_q 实验值从 ν₁ 谱带得到, 计算值根据“平均环境”规则^[5]计算得到:

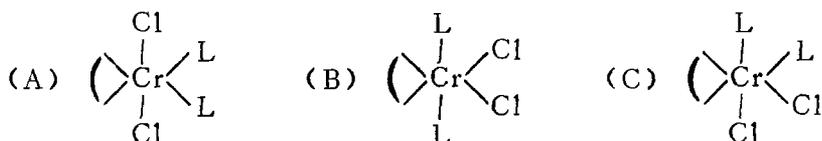
$$D_q[\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2] = \frac{1}{3}D_q[\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3] + \frac{2}{3}D_q[\text{CrCl}_3\text{L}_3] \quad (1)$$

D_q[Cr(β-dik)₃]值取自文献[1]。Racah参数B和电子云扩展比β(=B/B₀)是利用ν₁和ν₂两个谱带数据按文献^[7,8]中公式计算得到。自由Cr³⁺离子的B₀值取920cm⁻¹^[9]。

在相同β-dik条件下,从dmf到dma,虽配体给电子能力增强^[13],但D_q值却减小,同时β值增大,即电子云扩展效应减小。这和文献[6]结论一致。其原因可能都和dma配体间空间位阻较dmf的大有关。从py到γ-pic,在下列四对混合配合物中有着不同的变化:

	acac	bzac	tfac	tta
	D_q deviation β	D_q deviation β	D_q deviation β	D_q deviation β
py	1653 -1.21 0.59	1689 1.36 0.45	1587 -4.79 0.68	1600 -3.84 0.47
r-pic	1695 -0.36 0.58	1524 -9.66 0.61	1684 -4.72 0.69	1603 -5.12 0.78

acac和tfac, D_q 值增大(和碱性增强顺序一致), 偏差(指 D_q 的计算值和实验值之间的差)和 β 值相近。bzac却是 D_q 值减小, β 值增大。tta 则介于两者之间。造成这种分歧的原因可能是由于 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2$ 型混配合物存在下列三种不同的几何异构体:



根据配位场原理^[6]推断, 当八面体场的对称性降低时, 具有反式构型的(A)、(B)其谱带的劈裂或变宽要比顺式构型(C)大。所以顺式构型比反式构型较接近八面体场, D_q 计算值和实验值之间的相对偏差就较小。又根据文献[14], 顺式构型较反式构型易形成 π 键, 使中心离子的电子云较易扩展到配体中去, 所以 β 值较小。这样bzac和py形成的混配合物因偏差和 β 值较小, 可能具有顺式构型, 和 γ -pic形成的混配合物因偏差和 β 值较大, 可能具有反式构型。至于其他三对混配合物因偏差和 β 值较接近, 可能具有相同构型。如acac因偏差都较小, 都可能具有顺式构型。tfac 因偏差都较大, 都可能具有反式构型。

三. 红外光谱

用KBr压片法, 波数范围 $2000\sim 400\text{cm}^{-1}$

通过将混配合物和相应母体配合物红外光谱图的比较, 对某些谱带进行了归属, 结果见表2、表3。 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 的红外光谱数据见文献[1]。

在上述混配合物中都存在着和 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})_3$ 相似的三个伸缩振动带, 即 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 和 $\nu_{\text{Cr}(\text{C}=\text{O})-\text{O}}$, 表明有 β -二酮的螯环形成。在 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2(\gamma\text{-pic})_2$ 型混配合物中, γ -pic的环振动因配位而移向高频(见表2); 在 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2(\text{dmf})_2$ 和 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2(\text{dma})$ 型混配合物中, 酰胺的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 带因配位而移向低频(见表3), 且和文献[4]一样出现谱带劈裂或变宽, 同时还出现了一个新的 $\nu_{\text{Cr}(\text{C}=\text{O})-\text{O}}$ 带, dma比dmf具有较高的频率。从以上红外光谱实验数据均说明在混配合物中除存在 β -二酮螯环外, 还有 γ -pic或dma、dmf参与配位。

结 论

(1) 首次合成了九种 $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2$ 型混配合物。

(2) 运用八面体近似, 从混配合物的电子光谱图中求得了场强参数 D_q 值及电子云扩展比 β 值。并运用这两种参数讨论了混配合物可能的空间构型。

(3) 通过混配合物和相应母体配合物的红外光谱图的比较, 对某些谱带进行了归属, 并通过谱带位置的变化, 观察混配合物的形成。

表2 CrCl₃(γ-pic)₃和Cr(β-dik)Cl₂(γ-pic)₂型混合配合物的若干红外吸收谱带(cm⁻¹)
Table 2 Some of the Infrared Absorption Bands of CrCl₃(γ-pic)₃ and Cr(β-pic)Cl₂(γ-pic)₂ Type Mixed Ligand Complexes

ligand and mixed ligand complex	ν _{C=O}	ν _{C-O}	ν _{Cr(Ⅲ)-O}	γ-pic ring vibration	
				expt. value	lit. value
Cr(acac)Cl ₂ (γ-pic) ₂	1566	1525	462	560	/
Cr(bzac)Cl ₂ (γ-pic) ₂	1562	1525	460	564	/
Cr(tfac)Cl ₂ (γ-pic) ₂	1620	1528	434	555	/
Cr(tta)Cl ₂ (γ-pic) ₂	1600	1580	108	555	/
Cr(fod)Cl ₂ (γ-pic) ₂	1620	1590	442	555	/
CrCl ₃ (γ-pic) ₃				550	/
γ-pic					515 [10]

表3 CrCl₃(dmf)₃、CrCl₃(dma)₃和Cr(β-dik)Cl₂(dmf)₂、Cr(β-dik)Cl₂(dma)₂型混合配合物的若干红外吸收带(cm⁻¹)
Table 3 Some of the Infrared Absorption Bands of CrCl₃(dmf)₃、CrCl₃(dma)₃ and Cr(β-dik)Cl₂(dmf)₂、Cr(β-dik)Cl₂(dma)₂ Type Mixed Ligand Complexes

ligand and mixed ligand complex	β-diketone			amide		
	ν _{C=O}	ν _{C-O}	ν _{Cr(Ⅲ)-O}	ν _{C=O}		ν _{Cr(Ⅲ)-O}
				expt. value	lit. value	
Cr(bzac)Cl ₂ (dmf) ₂	1556	1522	468	1660 1635	/	438
Cr(bzac)Cl ₂ (dma) ₂	1554	1520	442	1620*	/	482
Cr(tta)Cl ₂ (dmf) ₂	1585	1543	414	1656 1644	/	434
Cr(tta)Cl ₂ (dma) ₂	1590	1540	408	1622*	/	490
CrCl ₃ (dmf) ₃				1669 1642	1665 ^[4] 1630	432
CrCl ₃ (dma) ₃				1622 1591	1620 ^[4] 1580	492
dmf					1679 ^[11]	
dma					1655 ^[12]	

* 表示谱带重叠

* shows the overlapping of bands

参 考 文 献

- [1] 陈克、罗慧敏等, 无机化学, 2, 95(1986).
- [2] Breuđić, J. V., Leban, I., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 465, 173(1980).
- [3] 荒川高晶·桥本道生, 工业化学杂志, 72, 1724(1969).
- [4] Rollinson, C. L., White, R. C., *Inorg. Chem.*, 1, 281(1962).
- [5] 施莱弗, H. L., 格里曼G.著, 曾成等译, 配位场基本原理, 江苏科学技术出版社(1982).
- [6] Drago, R. S. et al., *Inorg. Chem.*, 2, 121(1963).
- [7] Fatta, A. M., Lintvedt, R. L., *Inorg. Chem.*, 10, 478(1971).
- [8] König, E., *Inorg. Chem.*, 10, 2632(1971).
- [9] Adimado, A. A., Petel, K. S., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 16, 317(180).
- [10] Gill, N. S. et al., *Aust. J. Chem.*, 19, 2197(1966).
- [11] Kanfman G. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2, 402(1967).
- [12] Durgaprasad G. et al., *Spectrochimica Acta*, 28A, 2311(1972).
- [13] Gutmann, V., *Coord. Chem. Rev.*, 18, 225(1976).
- [14] Baker, W. A., Phillips, M. G., *Inorg. Chem.*, 5, 1042(1966).

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

Chen Ke Luo Huimin

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou*)

Nine new mixed ligand complexes of the type $\text{Cr}(\beta\text{-dik})\text{Cl}_2\text{L}_2$, where $\text{L} = \gamma\text{-picoline}$, $\beta\text{-dik} = \text{acetylacetonate}(\text{acac})$, $\text{benzoylacetonate}(\text{bzac})$, $\text{trifluoroacetylacetonate}(\text{tfac})$, $\text{thenoyltrifluoroacetonate}(\text{tta})$, 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-heptafluoro-7, 7-dimethyl-4, 6-octanedione(fod); $\text{L} = \text{N}$, N -dimethylformamide and N , N -dimethylacetamide, $\beta\text{-dik} = \text{bzac}$, tta , have been prepared. The electronic spectra from 300nm to 900nm were recorded and assignments of $\nu_1(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g})$ and $\nu_2(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g})$ bands were made. The ligand field parameter D_q values were calculated from the ν_1 band and compared with the values obtained by average environment rule. The Racah parameters B calculated from the ν_1 and ν_2 bands were used to studying the nephelauxetic effect of these mixed ligand complexes. Their IR spectra were measured from 2000cm^{-1} to 400cm^{-1} . The assignments of stretching frequencies of $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{Cr}(\text{III})-\text{O}$ and $\gamma\text{-picoline}$ ring vibration in these mixed ligand complexes were made.

Keywords chromium(III) mixed ligand complex β -diketone