

# 四硫氰合钴(Ⅱ)酸钡 的18-冠-6配合物的研究

张文兴 王秀文 樊悦朋

(山东大学化学系 济南)

制备了四硫氰合钴(Ⅱ)酸钡的18-冠-6配合物,确定了它的组成,对它进行了红外光谱、质谱、热分析等多项物理性能的测试,并将测试结果结合已测定的配合物的结构进行了讨论。

**关键词:** 冠醚配合物 钴配合物

冠醚化合物的碱金属或碱土金属配合物已被广泛地研究,在这些配合物中并存阴离子的重要性已引起注意<sup>[1]</sup>。这类阴离子往往是简单的酸根,而它们是过渡金属配阴离子的情况并不多见<sup>[2]</sup>。我们在以四硫氰合钴(Ⅱ)为并存阴离子的情况下合成了钾盐和钡盐的18-冠-6配合物,并测定了钾<sup>[3]</sup>及钡配合物\*的分子和晶体结构。本文报道了钡配合物的晶体的合成,组成的推定及红外光谱、质谱、热分析等多项物理性能的测试,并将这些测试结果结合已测定的配合物的结构进行了讨论。

## 实 验

### 一、试剂

18-冠-6, 四川沱江化工厂产品, m.p. 36~38℃, 薄层分析合格。三水合硫氰酸钡, CP, 六水合氯化钴(Ⅱ), AR。

### 二、测试仪器

DDS-11A型电导率仪, DJS-1 铂黑电极, 25℃, 溶液浓度 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

5 DX型红外分光光度计, 溴化钾压片, 扫描范围 $4600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

MAT4510型色质联用仪, 电离方式: E.I., 电子能量: 70eV。

本文于1986年5月16日收到。

\* 钡配合物结构分析结果待另文发表。

LCT-1 型示差精密热天平,  $\alpha$ -氧化铝为参比, 静态空气气氛, 升温速度  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 样品重约 9 mg。

### 三、合成

在 18-冠-6 的凝胶柱中加入硫氰酸钡和氯化钴, 经一周扩散, 可获得深兰色柱状晶体,  $[\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ 。元素分析结果(%) : 分析值, C 26.06, H 3.92, N 7.63; 理论值, C 25.77, H 4.05, N 7.50。

## 物性测试的结果与讨论

配合物的熔点为  $275\sim 277^{\circ}\text{C}$  (用  $X_4$  熔点测定仪测定), 在空气中稳定存在, 易溶于二甲基甲酰胺等有机溶剂, 虽可溶于甲醇, 却难溶于乙醇。

配合物在二甲基甲酰胺、硝基甲烷或甲醇三种不同溶剂中的摩尔电导值分别为 177、156 或  $208\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , 这些数值表明, 配合物基本属于 2:1 型电解质<sup>[4]</sup>。与它的化学式相比, 说明溶液中可能存在与阴离子有关的进一步的电离。

### 一、红外光谱

配合物的红外光谱见图 1。自由冠醚的 C-O-C 不对称或对称伸缩模式的频率应分别出现在  $1120\text{cm}^{-1}$  或  $990\text{cm}^{-1}$  处, 但在配合物中它们却分别红移到  $1089\text{cm}^{-1}$  或  $966\text{cm}^{-1}$ , 这是冠醚配位的证据<sup>[5]</sup>。

出现在  $2090\text{cm}^{-1}$  处最强的硫氰酸根伸缩模式的吸收频率和  $482\text{cm}^{-1}$  处弱的弯曲模式吸收频率表明酸根是以氮原子配位的<sup>[6]</sup>。在  $3400\text{cm}^{-1}$  附近的中强宽带是水分子存在的证据, 而  $550\text{cm}^{-1}$  的弱吸收频率进而指派水分子的配位<sup>[7]</sup>。

上述推断皆与配合物的结构相符。

### 二、质谱

配合物质谱分析所得到的峰值及其丰度列于表 1。谱图中的基峰为  $m/e 52$  的峰。尽管大环配体没有出现母峰  $M_1^+$ , 但是  $(M_1 - 1)^+$  和  $(M_1 + 1)^+$  的峰却在  $m/e 263$  和  $m/e 265$  处出现, 这种峰的出现及峰的丰度较小都符合 18-冠-6 配合物质谱的一般情况<sup>[8]</sup>。此外还有一组丰度较大的冠醚碎片峰:  $m/e 177$ 、133、89 和 45。它们可以指派为  $[\text{M}_1 - 44n + 1]^+$  或  $[44n' + 1]^+$ , 其中 44 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  的式量, 这里  $n = 2, 3, 4, 5$  或  $n' = 4, 3, 2, 1$ 。

我们注意到  $m/e 291$  和  $m/e 293$  的峰, 它们可能是配合物分子中的配位基团  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  的母峰  $M_2^+$  以及  $[\text{M}_2 + 2]^+$ 。并且在  $m/e 291$  峰的左侧,  $m/e$  值小 3~14 个单位的位置上没有峰出现, 但是在  $m/e 233$  和  $m/e 235$  处却出现了两个峰, 它们可以相应指派为  $[\text{M}_2 - 58]^+$  和  $[\text{M}_2 + 2 - 58]^+$ , 而 58 是 NCS 基团的式量。

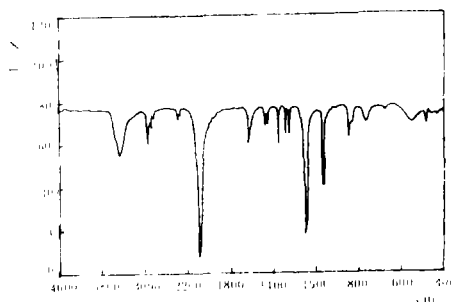


图 1 配合物的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of the complex

表1 配合物的质谱

Table 1 Mass Spectrum of the Complex

| m/e | % <sub>100</sub> | m/e | % <sub>100</sub> | m/e | % <sub>100</sub> | m/e | % <sub>100</sub> |
|-----|------------------|-----|------------------|-----|------------------|-----|------------------|
| 42  | 68               | 72  | 58               | 103 | 10               | 159 | 1                |
| 43  | 235              | 73  | 111              | 105 | 3                | 175 | 1                |
| 44  | 257              | 75  | 11               | 114 | 1                | 177 | 13               |
| 45  | 609              | 76  | 100              | 115 | 6                | 192 | 1                |
| 52  | 1000             | 84  | 85               | 116 | 26               | 217 | 2                |
| 53  | 33               | 86  | 33               | 117 | 18               | 219 | 3                |
| 57  | 48               | 87  | 113              | 118 | 4                | 233 | 3                |
| 58  | 232              | 88  | 59               | 119 | 1                | 235 | 5                |
| 59  | 363              | 89  | 248              | 131 | 9                | 263 | 1                |
| 60  | 133              | 90  | 17               | 132 | 1                | 265 | 4                |
| 64  | 300              | 96  | 4                | 133 | 60               | 291 | 9                |
| 70  | 34               | 101 | 31               | 134 | 2                | 293 | 16               |
| 71  | 33               | 102 | 8                | 149 | 15               |     |                  |

### 三、热分析

对配合物进行差热(DTA)、热重(TG)微商热重(DTG)分析,分析曲线见图2。

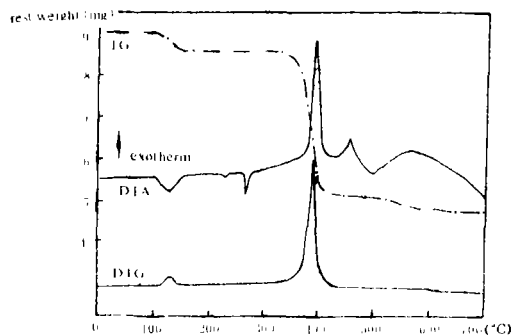


图2 配合物的热分析曲线

Fig. 2 Thermal analyses curves of the complex

配合物DTA曲线在峰顶138°C处出现吸热峰,在TG曲线上对应着一个失重百分率为4.69%的过程,此值与配合物中水的百分含量4.94%接近,在此温度下失去的水为配位水<sup>[8]</sup>,这也与配合物的结构相符。

DTA曲线显示配合物的相转化的吸热峰,峰顶温度为270°C,温度范围265~277°C,而所测得的熔点在此范围之内。

无水配合物有较好的热稳定性, TG曲线显示配合物热分解失重的初始温度为337℃, 而DTA曲线的峰顶温度为394℃, 这表明此时配合物分解失重的速率最大, 这一点在TG曲线中得到明显的反映, 而与这个热分解相对应的DTA曲线第一放热峰的峰顶温度为400℃。

## 结构的确定

用四圆衍射仪对配合物进行X射线单晶结构分析, 其晶体学数据是: 化学式  $[\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ,  $M = 728.93$ , 正交晶系, 空间群  $D_{2h}^{16} - P_{nma}$ , 晶胞参数  $a = 12.136(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.586(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.745(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 2916.2 \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.619 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ 。

配合物的分子结构如图3所示。测试结果表明, 配阴离子中, 中心钡离子距离冠醚氧原子的最小二乘平面为  $0.5668 \text{ \AA}$ , 到六个氧原子(O1, O2, O3, O4, O'2和O'3)的距离为  $2.750 \sim 2.815 \text{ \AA}$ 。在钡的另一侧还有两个水分子(配位氧原子O21和O'21)与它配位, 其中钡氧距离为  $2.755 \text{ \AA}$ , 这些距离均在钡氧配位键的正常范围之内<sup>[10]</sup>。

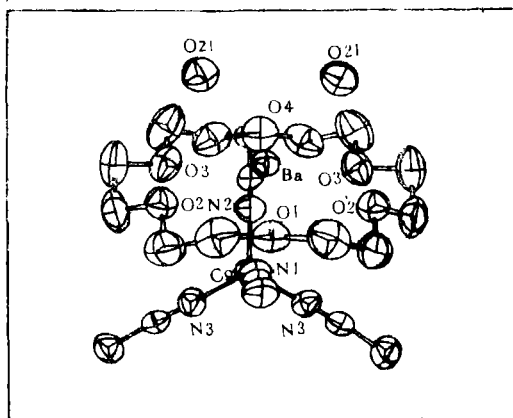


图3 配合物的分子结构

Fig.3 Molecular structure of the complex

四个硫氰酸根与钴离子配位形成四面体型的配阴离子, 其中钴到四个配位氮原子的距离为  $1.945 \sim 1.966 \text{ \AA}$ , N-Co-N'键角为  $106.2 \sim 113.8^\circ$ , 这些配位键的键长和键角与文献<sup>[3]</sup>的基本一致。

**致谢:** 本文得到山东省化学研究所任冰清、朱静薇, 我校薛广智和宋文珍等同志的支持和协助, 谨致谢意。

## 参 考 文 献

- [1] 王耕霖、阎世平、姚心侃等, 中国科学, **B**, 406 (1982).
- [2] Christensen, J.J., Ectough, D.J., Izatt, R.M., *Chem.Rev.*, **74**, 351 (1974).
- [3] 樊悦朋、周忠远等, 科学通报, **30**, 107 (1985).
- [4] Geary, W.J., *Coord.Chem.Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [5] 梁映秋、赵永年等, 化学学报, **41**, 198 (1983).
- [6] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley, New York, P.270(1978).
- [7] Drew, M.G.B., Grimshaw, J., Mellroy, P.D.A., Nelson, S.M., *J. Chem.Soc.Dalton*, 1389(1976).
- [8] 王保林, 冠醚的质谱研究, 全国第二次王冠化合物学术讨论会论文集, 第二册, 武汉, (1982).
- [9] Cook, D.H., Fenton, D.E., Drew, M.G.B., McFall, S.G., Nelson, S.M., *J.Chem.Soc.Dalton*, 446(1977).
- [10] Hughes, D.L., Mortimer, C.L., Truter, M.R., *Inorg.Chim.Acta*, **29**, 43(1978).

STUDIES ON COMPLEX OF BARIUM TETRA-  
THIOCYANATOCOBALTATE(Ⅱ) AND 18-CROWN-6

Zhang Wenxing Wang Xiuwen Fan Yuepeng

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

The title stoichiometric complex has been prepared in a gel column of 18-crown-6 and tested by infrared, mass spectra, thermal analyses as well as other physical characters. The testing results and determined structures of the complex have been discussed.

The red shift of C-O-C stretching vibration frequencies in IR indicated the coordination of the crown ether. The  $[M_1-1]^+$  and  $[M_1+1]^+$  peaks from the crown parent  $M_1^+$ , the  $M_2^+$  parent peak and  $[M_2+2]^+$  peak of tetrathiocyanatocobalt group present all in MS of the complex. By thermal analyses, DTA, TG and DTG curves of the complex its loss of water, phase change and thermal decomposition were discussed.

**Keywords** crown ether complex cobalt complex