

铁系元素冠醚配合物的研究

II. 铁系氯化物与4'-碘苯并-15-冠-5 固态配合物的合成与性质

卢爱茹 张联祥 张卫锴* 缪荣生*

(西北师范学院化学系 兰州)

王流芳 晏国洪

(兰州大学化学系 兰州)

关键词: 铁系元素 配合物 冠醚配合物

对碱金属、稀土与苯并-15-冠-5冠醚配合物的研究^[1-3]指出, 4'-取代单苯并冠醚的阳离子配合物的稳定性及其他性质, 受取代基电子效应的影响, 给电性取代基可增加芳醚氧原子上的电子密度, 改变冠氧的极性, 从而影响其配位能力, 扩大稀土配合物之间性质上的差别, 达到分离的目的。对于铁系元素, 文献报导甚少。我们继 I^[5]之后, 又合成了三氯化铁水合物与4'-碘苯并-15-冠-5固态配合物, 并研究了其性质。

一. 配合物的合成与组成

配体的合成: 4'-碘苯并-15-冠-5按文献^[4]合成。唯用NaOH代替NaHCO₃进行中和, 取得较好效果。熔点78℃, 在红外光谱636.0cm⁻¹处有C—I特征频率吸收峰, 元素分析(%): C, 42.67; H, 4.80; I, 31.33, 理论计算值(%): C, 42.64; H, 4.82; I, 32.2, 实验值与理论值吻合。

配合物的合成: 称取0.27克(1mmol) FeCl₃·6H₂O溶于3ml乙腈中, 另称取0.4克(1mmol) 4'-碘苯并-15-冠-5溶于20ml苯中, 在不断搅拌下, 将前者滴加入后者之中, 半个小时后呈现混浊, 继续搅拌约六个小时, 生成黄色油状物, 静置两天, 生成大量红褐色沉淀。用混合溶剂乙腈-苯(1:9)洗涤三次, 再用乙醚洗涤一次, 在真空中干燥, 得红褐色固体。

本文于1986年10月3日收到。

* 八六届毕业生

配合物的组成: 配合物的颜色、变色点及元素分析结果如表1所示。

表1 配合物的变色点及元素分析结果(%)

Table 1 Color Varied Point and Elementary Analysis of Coordination Compound

coordination compound	color	varied(°C)	result of elementary analysis(%)				
			C	H	I	Cl	Fe
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red-brown	102	28.35 (27.51)	3.86 (4.09)	21.60 (20.75)	17.31 (17.42)	8.28 (9.14)

calculated values are given in parentheses

二. 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。

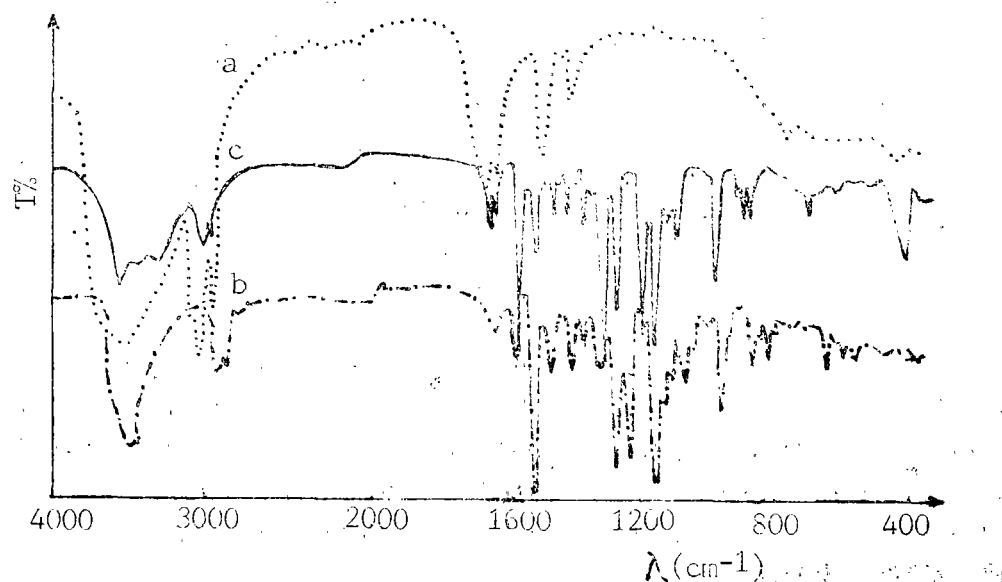


图1 红外吸收光谱

Fig. 1 IR absorption spectra

a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: L; c: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

从图1中可以看出, 由于配合物的生成, 配体的特征吸收峰发生了显著的变化。如双烷基醚的特征吸收峰的伸展振动频率 $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$, 从1133.0和1049.0 cm^{-1} 分别移到1104和1048 cm^{-1} , 向低频方向移动了1—26 cm^{-1} ; 芳烷基醚 $\tilde{\nu}_{\text{Ar-O}}$, 从1298和1255 cm^{-1} 分别移到1253和1214 cm^{-1} , 向低频方向移动了41—45 cm^{-1} 。在641 cm^{-1} 处有C—I键的吸收峰。在3415和1608 cm^{-1} 的吸收峰, 表明有结晶水存在, 这与元素分析相符合。

三. 紫外光谱

使用日本岛津UV300型紫外—可见光谱仪, 乙腈溶样, 测量范围200—400nm, 所得结果, 如图2所示。

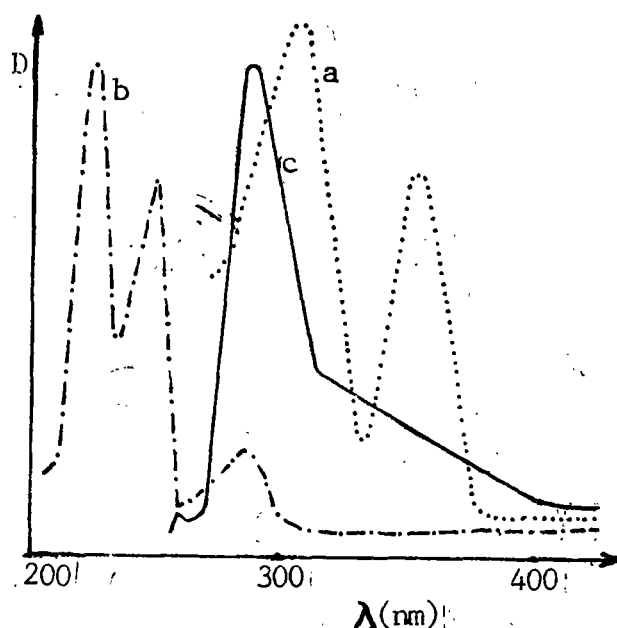


图2 紫外吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectra

a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: L; c: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

从图2看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的最大吸收波长 λ_{max} 为310nm和360nm, 摩尔消光系数 ϵ_{max} 为4823 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和4223 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 配体L的最大吸收波长 λ_{max} 为208nm、237nm和282nm, 摩尔消光系数 ϵ_{max} 为36181 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、13227 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和25454 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 配合物 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的最大吸收波长 λ_{max} 为282nm, 摩尔消光系数 ϵ_{max} 为6312 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。紫外吸收光谱的这些变化说明, 配合物确已生成。

四. 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 mm/min; 参比物: Al_2O_3 , 测量结果如图3所示。

从图3a看出, 在DTA曲线上有三个吸热峰, 分别位于 45°C 、 97°C 和 169°C , 相应的TG曲线 50°C 处开始大幅度失重, 表示氧化分解。在图3b中, DTA曲线 78°C 处, 有一吸热峰, 表示其熔点, 这与毛细管法测定一致。在 292°C 处有一小的吸热峰, 相应的TG曲线 178°C 处, 开始大幅度失重, 于 290°C 处失重完毕。在图3c中, DTA曲线 102°C 处有一吸热峰, 相应的TG曲线 93°C 处有一小的失重, 表明配合物结晶水失去的湿度, 189°C 和 274°C 两个放热峰, 相应的TG曲线于 162°C 开始连续失重, 说明氧化分解。最后在DTA曲线 321°C 处有一大而宽的放热峰, 相应的TG曲线在 225°C 开始大幅度失重, 至 394°C 趋于水平, 表示分解反应基本结束。

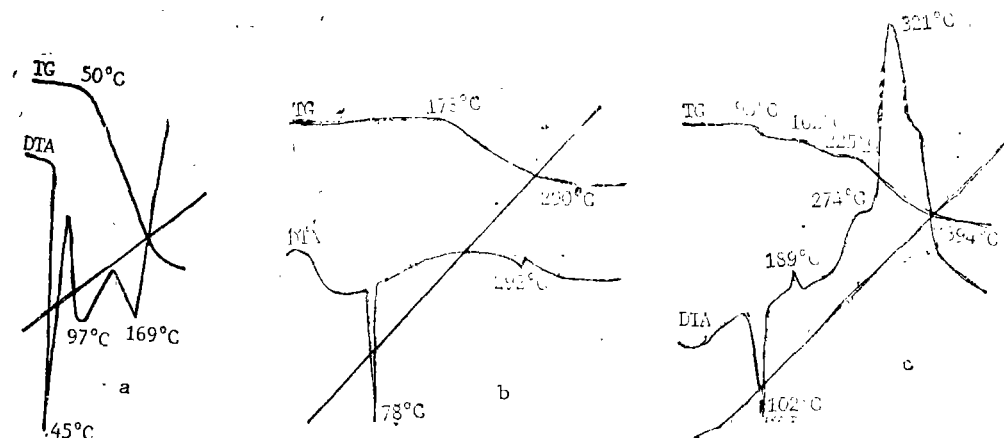


图3 差热和热重分析曲线

Fig. 3 DTA and TG curve

a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: L; c: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

五. X—射线粉末衍射分析

使用日本岛津XD—3A型X—光衍射仪, Co靶, 管压35kV, 管流20mA, $\text{CoK}_\alpha = 1.7902 \text{ \AA}$, 狭缝1, 时间常数 $T = 1$ 秒, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 走纸速度 $40\text{mm}/\text{min}$, 测量结果如表2所示。

表2 X—射线粉末衍射数据

Table 2 Data of X-Ray Powder Diffraction for L and $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$					
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0
10.50	9.7823	69.0	43.16	2.4336	59.4
13.07	7.8648	84.3	45.76	2.3022	47.4
17.67	5.8628	96.0			
20.38	5.0596	92.7			
22.14	4.6618	72.0			
24.30	4.2528	98.0			
25.45	4.0636	76.7			
26.82	3.8596	100			
28.04	3.6948	87.4			
28.57	3.6276	9.0			
31.60	3.2874	81.2			
32.89	3.1616	75.9			
40.04	2.6146	73.6			

续表 2

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0
32.2	3.2277	7	51.60	2.0566	8
32.5	3.1987	4	45.50	1.9549	29
34.4	3.0270	7	55.10	1.9256	13
35.1	2.9684	4	57.10	1.8726	11
35.5	2.9361	8	60.40	1.7795	11
36.3	2.8735	16	61.20	1.7581	9
36.8	2.8357	6	66.40	1.6347	4
37.3	2.7991	80	67.20	1.6175	6
37.8	2.7634	84			
38.1	2.7424	11			
38.6	2.7082	37			
39.2	2.6683	8			
40.1	2.6108	51			

由表 2 看出, 配体 L 与配合物 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 2θ 与 d 值彼此不同, 表明新相的出现, 从而说明配合物的生成。

参 考 文 献

- [1] Ungaro, R., Elhaj, B., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98(17), 5198(1976).
- [2] 万捷等, 武汉大学学报(自然), 3, 75(1983).
- [3] 金祥林等, 高等学校化学学报, 6(12), 1051(1985).
- [4] Eileen M., Hyde et al., *J. C. S. Dalton*, 1696(1978).
- [5] 张联祥等, 无机化学, 2(2), 95(1986).

STUDIES ON IRON SERIES COORDINATION COMPOUNDS WITH CROWN ETHER

II. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IRON SERIES CHLORIDES WITH 4'-IODOBENZO-15-CROWN-5(L) COORDINATION COMPOUND IN SOLID STATE

Lu Airu Zhang Lianxiang Zhang Weikai Miu Rongsheng
(*Department of Chemistry, Northwestern Teacher's College, Lanzhou*)

Wang Liufang Yan Guohong
(*Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou*)

The synthesis and properties of coordination compounds of iron series chlorides (FeCl_3 , CoCl_2 and NiCl_2) with 4'-iodobenzo-15-crown-5 were reported in this paper.

Synthesized $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is a new kind of 1:1 crown ether coordination compound. Which contains three moles crystal water and characterized by element analysis, IR spectrum, UV spectrum, DTA TG and X-ray.

Under the same conditions, the coordination compounds of CoCl_2 and NiCl_2 with 4'-iodobenzo-15-crown-5 were not formed.

Keywords iron series element coordination compound crown ether
coordination compound