

铁系元素冠醚配合物的研究

V. 三氯化铁与4'-溴苯并-15-冠-5 固态配合物的合成和性质

张联祥 卢爱茹 张有明 董芳
(西北师范学院化学系, 兰州)

本文报导了三氯化铁(水合物)与4'-溴苯并-15-冠-5(L)固态配合物的合成, 对合成的新配合物, 进行了元素定量分析及摩尔电导测定, 并作了红外光谱、紫外光谱、热重和差热以及X-射线粉末衍射分析的性质表征。从而证明, 该配合物中 FeCl_3 与配体L比为1:1, 是溶剂化剂, 含有结晶水的固态配合物。

关键词: 铁系元素 配合物 冠醚配合物

继前文^[1-3], 我们合成了三氯化铁(水合物)与4'-溴苯并-15-冠-5 固态配合物, 以探讨铁系元素与苯并-15-冠-5 及其衍生物形成配合物的规律。

一、配合物的合成与组成

配体的合成: 按文献[4]合成。

配合物的合成: 按等摩尔(1.0 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和L在乙腈溶液中混合搅拌, 得到桔黄色固体。

配合物的组成: C、H、N 用意大利 1106 型元素分析仪测定; Fe 用 EDTA 配位滴定法常规测定; Cl 用汞量法测定。测定结果如表 1 所示:

表 1 配合物的颜色及元素分析结果

Table 1 Color and Elemental Analysis of Coordination Compound

coordination compound	color	result of elemental analysis(%)				
		C	H	N	Cl	Fe
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	orange yellow	31.80	4.12	1.46	19.15	9.14
		(31.79)	(4.33)	(1.24)	(18.82)	(9.89)

calculated values are given in parentheses

二、红外光谱

使用美国 Perkin-Elmer 983 型红外吸收分光光度计, KBr 压片测定, 其结果如图 1 所示。

本文于1987年10月21日收到。

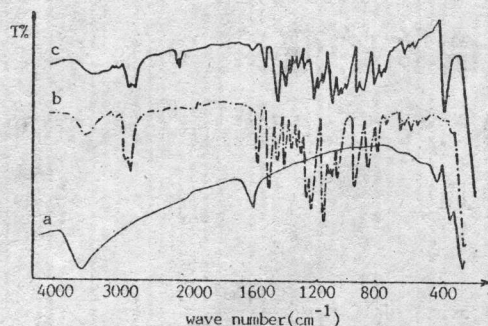


图 1 红外吸收光谱

Fig. 1 IR absorption spectra

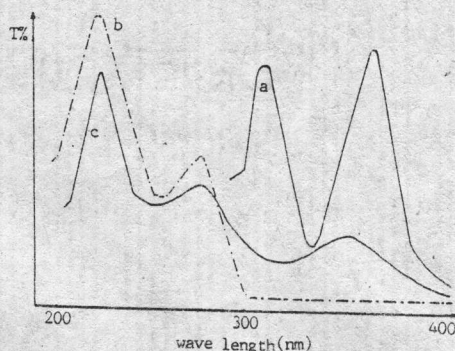
a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: L;c: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

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: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

从图 1 可以看出, 由于配合物的生成, 配合物与配体 L 相比, 特征吸收峰的形状、位置和强度均发生了变化。如脂烷基醚 C—O—C 的特征吸收伸缩振动频率从 1108、1095 和 1051 cm^{-1} 分别移到了 1086、1072、和 1044 cm^{-1} , 向低频方向移动了 $7\sim 23\text{ cm}^{-1}$; 芳烷基醚 Ar—O—C 的特征吸收伸缩振动频率从 1299、1255 和 1225 cm^{-1} 分别移到 1252、1223 和 1196 cm^{-1} 处, 向低频方向移动了 $29\sim 47\text{ cm}^{-1}$ 。其次, 在配合物的红外吸收光谱中, 在 1587、1497 和 1452 cm^{-1} 处, 出现了苯环的特征吸收峰。在配体和配合物中分别在 646 cm^{-1} 和 649 cm^{-1} 出现 Ar—Br 吸收峰。配合物在 2277 cm^{-1} 处出现弱的 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 吸收峰, 说明配合物中含有乙腈。在 3415 cm^{-1} 处, 出现宽的吸收峰, 在 1660 cm^{-1} 处, 出现弱的吸收峰, 说明配合物中含有水分子, 以结晶水的形式存在。另外, 配合物在 378 cm^{-1} 出现了 Fe—O 键的伸缩振动吸收峰, 更进一步证明了配合物的生成。

三、紫外光谱

使用日本岛津 UV-300 型紫外吸收分光光度计, 甲醇溶样, 在近紫外区 200—400 nm 进行测量, 测得结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的最大吸收波长 λ_{max} 和摩尔消光系数 ϵ_{max} 彼此各不相同。其中 L 的 284 nm 处的最大吸收峰, 是冠醚苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁造成的, 与苯并-15-冠-5 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (276 nm) 相比, 发生了明显的红移, 这是由于 Br—Ar 的 $p-\pi$ 共扼所引起的。配合物跟配体相比, 第一最大吸收峰红移 2 nm, 这可以认为是由配体中主要定域在 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 上的最高占据轨道较易还原的 Fe (III) 3d 轨道的电荷迁移产生的。紫外光谱的显著变化, 提供了配合物生成的又一证据。

四、热重和差热分析

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 。测定结果如图 3 所示：

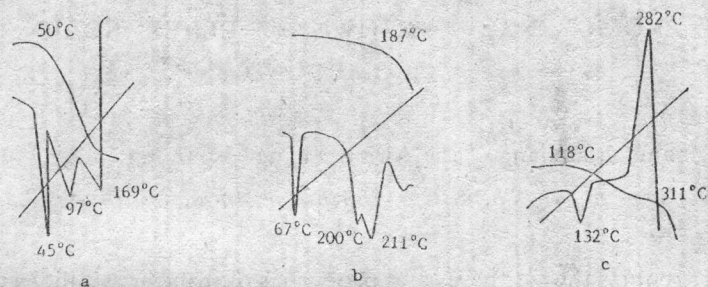


图 3 热重和差热分析曲线

Fig. 3 TG and DTA curve

a: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b: L; c: $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

在 a 中，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，大幅度失重，至终结。在 b 中的 DTA 曲线 67°C 有一吸热峰，这是它的熔点（文献值为 66°C – 68°C ）；在 200 和 211°C 有两个吸热峰，相应 TG 曲线 187°C 开始失重，配体氧化分解。在 c 中 DTA 曲线 132°C 有一吸热峰，相应 TG 曲线 118°C 失重，表明失去乙腈（3.83%）。随后连续氧化分解，在相应的 TG 曲线 311°C 处，大幅度失重，直至不再失重。配体、配合物及盐的热行为迥然不同，提供了配合物生成的又一证据。

五、配合物的电导

在甲醇中，测定了配合物的摩尔电导，其结果表明，该配合物在甲醇溶液中为 1:1 型电解质。

六、X-射线粉末衍射分析

配合物用 Cu 靶，配体用 Co 靶，工作电压为 35 kV，工作电流为 15 mA，时间常数 T 为 1 秒。

测定结果看出，配合物与配体的一系列 2θ 和 $d(\text{\AA})$ 值互不相同。新物相的出现，说明配合物确已生成。

参 考 文 献

- [1] 张联祥等，无机化学，2 (2)，95 (1986).
- [2] 卢爱茹等，无机化学，3 (4)，(1987).
- [3] 卢爱茹等，西北师范学院学报（自然），2，31 (1987).
- [4] Ungaro, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (17) 1598 (1976).

STUDIES ON IRON SERIES COORDINATION COMPOUNDS WITH CROWN ETHER

V. SYNTHESSES AND PROPERTIES OF FERRIC CHLORIDE WITH 4'-BROMOBENZO-15-CROWN -5-ETHER SOLID COORDINATION COMPOUND

Zhang Lianxiang Lu Airu Zhang Youming Dong Fang
(*Department of Chemistry, Northwest Normal Institute, Lanzhou*)

This paper reports the syntheses and properties of iron three halides with 4'-bromobenzo-15-crown-5-ether solid coordination compound. $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synthesized is a new kind of crown ether coordination compound, in which $\text{FeCl}_3:\text{L}$ is equal to 1:1. It is solvated and it contains two moles crystal water. It was identified by elemental analysis, IR, UV, TG, DTA, mole conductance and X-ray powder diffraction analysis.

Keywords: iron series element coordination compound crown ether coordination compound