

研究简报

铁系元素冠醚配合物的研究

IX. 铁系氯化物与 4'-溴-5'-硝基苯并 -15-冠-5 固体配合物的合成及性质

张联祥 卢爱茹 董文魁 车治军

(西北师范大学化学系, 兰州 730070)

关键词: 铁系元素 配合物 冠醚配合物

近年来, 有关过渡金属离子冠醚配合物的研究虽有一些报道, 但这些研究所涉及的配体大多数是单取代苯并冠醚, 对双取代苯并冠醚配位的研究则很少⁽¹⁾。为了进一步弄清取代冠醚对过渡金属配位性能的影响, 我们研究了混合双取代的苯并-15-冠-5, 根据文献[2,3]合成了 4'-溴-5'-硝基苯并-15-冠-5, 并制备了一种新的配合物 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}$, 经性质证明此配合物是 1:1 型非溶剂合、不含水的固体配合物, 其三个 Cl^- 离子位于配合物的外界。

一、配合物的合成与组成

配体: 4'-溴-5'-硝基苯并-15-冠-5 按文献[2,3]合成。元素分析值 (%) 为: C, 42.86; H, 4.54; N, 3.56, 与计算值 (%) C, 42.85; H, 4.62; N, 3.57 相符。熔点 113.5-114.5℃, 与文献[3]一致。

配合物: 将 1mmol(0.27 克) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10ml 无水乙醇中, 溶液呈黄色; 另将 1mmol (0.392 克) 配体 L 溶于 10ml 三氯甲烷中, 溶液呈淡黄色。在不断搅拌下, 将前者缓慢滴加到后者中, 继续反应 6 小时, 静置, 仍为黄色溶液; 然后回流两小时, 溶液变为桔黄色, 水浴浓缩溶液至 6ml 左右, 滴加约 25ml 无水乙醚, 立即出现大量黄色沉淀, 过滤, 用无水乙醇、三氯甲烷和无水乙醚 (1:1:3) 混合溶剂洗三次, 再用无水乙醚洗三次后, P_2O_5 真空干燥, 得 0.39 克黄色粉末状固体, 产率 70%。

配合物的组成: 分析方法同文献[1], 结果见表 1。

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	found (calcd.)%				
		C	H	N	Cl	Fe
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}$	yellow	30.53 (30.31)	3.40 (3.25)	2.85 (2.53)	18.97 (19.19)	10.24 (10.08)

配合物在空气中稳定, 不易吸潮。

二、红外光谱

可以看出,冠醚及其配合物的特征吸收峰的形状、位置和强度明显不同。如双烷基醚(C-O-C)的吸收峰从 1129cm^{-1} 到 1126cm^{-1} 、 1124cm^{-1} 到 1101cm^{-1} , 红移了 $3\sim 23\text{cm}^{-1}$; 芳烷基醚(Ar-O-R)的吸收峰从 1272cm^{-1} 到 1269cm^{-1} 、 1220cm^{-1} 到 1217cm^{-1} , 红移了 3cm^{-1} 。同时配合物在 385cm^{-1} 处出现 Fe-O 振动吸收峰, 进一步说明所生成的配合物中存在着醚氧原子与 Fe^{3+} 离子的直接配位作用。

其次,配合物中没有出现水以及三氯甲烷等溶剂的吸收峰,表明配合物是不含水、非溶剂合的,这与元素分析结果相一致。

三. 紫外光谱

使用岛津 UV-300 型紫外-可见光谱仪,二甲亚砜溶样,结果见表 2。

表 2 紫外吸收光谱数据

Table 2 Data of UV Spectra

compound	concentration ($\times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	assignment
L	4.248	264	5600	$\pi-\pi^*$
		282	1960	$\pi-\pi^*$
		354	2500	$n-\pi^*$
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}$	4.260	260	22800	$\pi-\pi^*$
		346	12500	$n-\pi^*$

可以看出,形成配合物后,配体 264nm 和 354nm 的紫外吸收峰分别紫移了 4nm 和 8nm,且摩尔消光系数增加了四到五倍。同时 282nm 附近的弱紫外峰完全消失。

四. 溶解性及摩尔电导

配合物易溶于甲醇、丙酮、氯仿、DMSO、DMF; 难溶于苯、乙醚、正庚烷。

使用国产 DDS-11A 型电导率仪在 25°C 测得配合物在甲醇和丙酮溶液($4.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 中的摩尔电导值分别为 309 和 $251 \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 属于 1:3 电离类型。

五. 差热和热重分析

结果表明,配合物的热分解行为明显不同于配体。L 在 114°C 处出现熔融峰,随后在 305°C 氧化分解,一步完成。而 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}$ 的热分解是分步进行的。先在 260°C 出现一个强而尖的放热峰,且质量损失较大,这是配合物断键、分解,气化之热效应,随后分解产物开始相继燃烧氧化,在 462°C 产生一个宽而强的放热峰, TG 曲线继续失重,相应于配合物的进一步分解。

六. X-射线粉末衍射分析

结果表明,配合物 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}$ 与配体 L 及盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 2θ 与 d 值明显不同。新物相的出现,进一步证明所得产物为配合物。

参 考 文 献

- [1] 张联祥等, 无机化学, 4(2), 134(1988).
- [2] Ungaro, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98(17), 5198(1976).
- [3] 欧阳心心、徐汉生, 化学学报, 40(10), 952(1982).

STUDIES ON IRON SERIES COORDINATION COMPOUND WITH CROWN ETHER

IX. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IRON SERIES CHLORIDES WITH 4'-BROMO-5'-NITROBENZO-15-CROWN-5 COMPLEXES IN SOLID STATE

Zhang Lianxiang Lu Airu Dong Wenkui Che Zhijun

(Department of Chemistry Northwest Teacher's University, Lanzhou 730070)

The 1:1 solid coordination compound $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}(\text{L}, 4'\text{-Br}-5'\text{-NO}_2\text{-benzo-15-crown-5})$ has been synthesized in anhydrous chloroform and ethyl alcohol mixed solvent and characterized by elemental analyses, IR and UV spectra, TG and DTA, as well as X-ray powder diffraction.

Keywords: iron series element coordination compound crown ether coordination compound