

三价铬丙二酸配合物 $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及性质研究

谢伟文 翁林红 郑瑜 张琳娜

(中科院福建物质结构研究所, 福州 350002)

朱自莹 傅桂香

(中科院上海有机化学研究所, 上海 200032)

在三重桥氧三核铬羧酸配合物的系列研究中, 采用与铬的一元羧酸配合物类似的实验条件, 以丙二酸为配体合成了不同构型的配合物 $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 通过 X 射线衍射测定了其单晶结构, 并对 $-\text{COO}$ 的配位方式作了讨论, 还研究了配合物的红外光谱、拉曼光谱、紫外可见光谱、质谱、磁化率等性质, 探讨了性质与结构的关系, 并由此论证了二元羧酸和铬形成的双齿螯合构型化合物的稳定性。

关键词: 铬配合物 羧酸配合物 晶体结构。

近年来, 对一类含三重桥氧三核金属羧酸配合物的研究日趋活跃, 这不仅因为它们具有异常的物理化学性质^(1,2), 而且还因为它们在催化性能等方面潜在着广阔的应用前景^(3,4)。

就三核铬羧酸配合物而言, 在以往报道中, 以一元羧酸为配体的较为多见, 而以二元羧酸为配体的尚未见报道。我们在研究中发现, 采用与铬一元羧酸配合物类似的实验条件, 以丙二酸为配体合成得到了标题化合物, 在此, 丙二酸根与铬形成双齿螯合结构, 其中 $-\text{COO}$ 是以单齿形式与铬配位, 而不像在三核系列化合物中与铬形成双齿桥联的配位结构^(5,6)。为了加深对铬二元羧酸化合物的了解, 我们对化合物进行了研究。本文就该化合物的合成、晶体结构以及红外拉曼光谱、紫外可见光谱、质谱、磁化率等性质作了报道, 同时还探讨了性质与结构的关系。

实 验

一.合成:

将 50ml NaOH(6g, 0.15mol) 水溶液滴加于 10ml $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13.3g, 0.05mol) 水溶液中, 不断搅拌。过滤生成的氢氧化铬, 用水洗至 AgNO_3 溶液检验无 Cl^- , 将 60ml 丙二酸(8g, 0.077mol)水溶液加到氢氧化铬中, 加热回流 4.5h, 过滤, 滤液稍加热浓缩, 于 5°C 下静置两天, 即得紫色晶体, 用水重结晶, 可得紫色菱形单晶, 其化学式为 $\text{C}_9\text{H}_{26}\text{O}_{22}\text{Cr}_2$, 元素分析结果(%)为 C 18.53, H 4.78, Cr 18.16, 相应的理论值为 C 18.30 H4.40, Cr 17.63。

本文于1992年1月21日收到。

福州结构化学国家重点实验室科学基金和物构所所长择优基金资助项目。

二.性质测定:

在 P-E577 型全光栅红外分光光度计($4000-200\text{cm}^{-1}$)和 Digilab FTS-20E/D-V 真空型付里叶变换红外光谱仪($500-110\text{cm}^{-1}$)上, 用 CsI 压片测得红外吸收光谱。拉曼光谱是在 JY-T800 型激光拉曼光谱仪上记录, 采用 Ar 激光器, 波长为 5145\AA , KBr 直接压片法制样。紫外可见光谱在岛津 UV-3000 型紫外可见分光光度计上, 用水作溶剂, 在 $900-190\text{nm}$ 内录谱, 所用石英池厚度为 1cm 。FAB-MS(快原子轰击质谱)在 Finnigan MAT 8430 双聚焦高分辨质谱仪和 SS-300 数据系统上, 用 DEA+NBA(即二乙醇胺和间硝基苄醇)为底物进行测定, 仪器分辨率为 1000。磁化率是在自制的磁天平上, 于 291K 下用 Faraday 粉末法测得。

三.结构测定:

将大小为 $0.01 \times 0.50 \times 0.50\text{mm}$ 菱形单晶置于 Rigaku AFC 5R 四圆衍射仪上, 用石墨单色器, $\text{MoK}\alpha(\lambda=0.71069\text{\AA})$ 射线, $\theta-2\theta$ 变速扫描方式, 在 $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内收集到衍射点数 4214 个, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的衍射点 3291 个。

$[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r=590.29$, $F(000)=1216$, 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 单胞参数 $a=7.024(2)$, $b=20.723(8)$, $c=14.671(5)\text{\AA}$, $\beta=93.59(0)^\circ$, $V=2131(211)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.840\text{gcm}^{-3}$, $\mu=10.952\text{cm}^{-1}$ 。

晶体结构使用直接法、差 Fourier 和最小二乘法修正找出所有非氢原子坐标, 最后对所有非氢原子坐标参数和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正, 最后偏离因子 $R=0.049(R_w=0.053)$ 。

结 果 及 讨 论

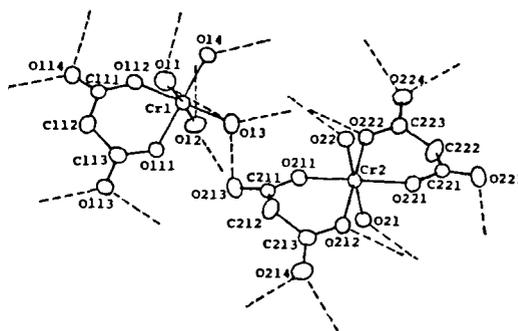
一.晶体结构:

结构分析结果表明, 标题化合物属离子型结构, 它由配阳离子 $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、配阴离子 $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 和四个结晶水组成, 图 1 为配阴、配阳离子的结构示意图, 表 1 所列为主要键长、键角数据。

由图 1 可见, 配阴、配阳离子中的丙二酸根皆以双齿螯合形式与铬配位, 形成六员环, 铬原子的其余位置配位着水分子, 其中的 CrO_6 都形成了一个准八面体的配位构型。

图 1 配阴、配阳离子的结构示意图

Fig. 1 Configuration of the cation and anion



配阴离子、配阳离子和结晶水以氢键缔结成一无限延伸的网状结构, 图 1 中以虚线表示氢键, 其中, 每个配阴离子以铬原子为准对称中心, 周围分布四个配阳离子, 而配阳离子以其 $\text{Cr}_1\text{O}_{11}\text{O}_{12}\text{C}_{112}$ 为准对称面, 氢键连接四个配阴离子。

一般说来,二元羧酸根离子主要以单齿或双齿形式与金属配位,其中最常见的是双齿螯合结构,标题化合物就属此例。据文献^[7]报道,当二元羧酸与铁形成三核系列配合物时,二元羧酸根是作为金属原子间的桥联基团,且是以-COO的双齿桥联与金属配位的,这与一元羧酸的三核系列化合物一致。在我们所研究的三核铬羧酸化合物中,Cr-O(酸)的平均键长都大于1.970 Å,如Cr-O(甲酸)为1.973 Å,Cr-O(乙酸)为1.980 Å^[5],它们都大于标题化合物的Cr-O(丙二酸)键长。故我们可以这样推断,就铬丙二酸化合物而言,双齿螯合结构更为稳定,这也许就是在相似条件下不易形成三核铬丙二酸配合物的原因所在。

表 1 主要键长和键角数据

Table 1 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (deg.)

Cr(1)	O(11)	1.992(3)		Cr(2)	O(212)	1.971(2)	
Cr(1)	O(12)	1.982(2)		Cr(2)	O(221)	1.939(2)	
Cr(1)	O(13)	1.979(3)		Cr(2)	O(222)	1.950(2)	
Cr(1)	O(14)	1.981(3)		O(211)	C(211)	1.265(5)	
Cr(1)	O(111)	1.925(2)		O(212)	C(213)	1.275(4)	
Cr(1)	O(112)	1.916(2)		O(213)	C(211)	1.240(4)	
O(111)	C(111)	1.273(5)		O(214)	C(213)	1.234(5)	
O(112)	C(113)	1.268(5)		O(221)	C(221)	1.279(4)	
O(113)	C(111)	1.242(5)		O(222)	C(223)	1.284(5)	
O(114)	C(113)	1.248(5)		O(223)	C(221)	1.238(4)	
C(111)	C(112)	1.509(5)		O(224)	C(223)	1.228(5)	
C(112)	C(113)	1.514(5)		C(211)	C(212)	1.521(5)	
Cr(2)	O(21)	2.003(2)		C(212)	C(213)	1.512(5)	
Cr(2)	O(22)	2.018(2)		C(221)	C(222)	1.522(5)	
Cr(2)	O(211)	1.950(2)		C(222)	C(223)	1.516(5)	
O(11)	Cr(1)	O(12)	176.8(1)	O(22)	Cr(2)	O(211)	89.6(1)
O(11)	Cr(1)	O(13)	91.5(1)	O(22)	Cr(2)	O(212)	91.8(1)
O(11)	Cr(1)	O(14)	90.4(1)	O(22)	Cr(2)	O(221)	89.8(1)
O(11)	Cr(1)	O(111)	89.0(1)	O(22)	Cr(2)	O(222)	87.8(1)
O(11)	Cr(1)	O(112)	87.8(2)	O(211)	Cr(2)	O(212)	90.2(1)
O(12)	Cr(1)	O(13)	91.3(1)	O(211)	Cr(2)	O(221)	179.4(2)
O(12)	Cr(1)	O(14)	91.1(1)	O(211)	Cr(2)	O(222)	89.8(1)
O(12)	Cr(1)	O(111)	89.7(1)	O(212)	Cr(2)	O(221)	89.6(1)
O(12)	Cr(1)	O(112)	89.4(1)	O(212)	Cr(2)	O(222)	179.6(2)
O(13)	Cr(1)	O(14)	92.1(2)	O(221)	Cr(2)	O(222)	90.3(1)
O(13)	Cr(1)	O(111)	87.0(2)	Cr(2)	O(211)	C(211)	129.3(2)
O(13)	Cr(1)	O(112)	179.2(2)	Cr(2)	O(212)	C(213)	129.1(2)
O(14)	Cr(1)	O(111)	178.7(1)	Cr(2)	O(221)	C(221)	128.5(2)
O(14)	Cr(1)	O(112)	88.3(2)	Cr(2)	O(222)	C(223)	128.7(2)
O(111)	Cr(1)	O(112)	92.7(1)	O(211)	C(211)	O(213)	122.3(3)
Cr(1)	O(111)	C(111)	128.3(2)	O(211)	C(211)	C(212)	120.5(3)
Cr(1)	O(112)	C(113)	127.6(2)	O(213)	C(211)	C(212)	117.1(3)
O(111)	C(111)	O(113)	121.0(3)	C(211)	C(212)	C(213)	117.3(4)
O(111)	C(111)	C(112)	121.4(4)	O(212)	C(213)	O(214)	123.5(3)
O(113)	C(111)	C(112)	117.6(4)	O(212)	C(213)	C(212)	119.3(3)
C(111)	C(112)	C(113)	120.7(3)	O(214)	C(213)	C(212)	117.1(3)
O(112)	C(113)	O(114)	120.4(3)	O(221)	C(221)	O(223)	121.2(3)
O(112)	C(113)	C(112)	122.0(3)	O(221)	C(221)	C(222)	119.9(4)
O(114)	C(113)	C(112)	117.5(4)	O(223)	C(221)	C(222)	118.8(4)
O(21)	Cr(2)	O(22)	179.2(2)	C(221)	C(222)	C(223)	115.2(3)
O(21)	Cr(2)	O(211)	89.8(1)	O(222)	C(223)	O(224)	122.6(3)
O(21)	Cr(2)	O(212)	88.9(1)	O(222)	C(223)	C(222)	119.0(3)
O(21)	Cr(2)	O(221)	90.8(1)	O(224)	C(223)	C(222)	118.3(3)
O(21)	Cr(2)	O(222)	91.5(1)				

二.性质的研究:

1. 红外及拉曼光谱:

配合物的红外和拉曼光谱主要谱峰及其归属列于表 2.

通常, 对于金属羧酸配合物, 其-COO 的反对称和对称伸缩振动频率差值 Δ 与其配位形式有如下关系: $\Delta(\text{单齿}) > \Delta(\text{桥联}) > \Delta(\text{双齿})$. 该配合物配位基丙二酸根上的-COO 是以单齿形式与铬配位, 参考文献^[8]对其他过渡金属丙二酸配合物的-COO 伸缩振动频率的归属, 我们将红外谱中 1580 和 1290 cm^{-1} 两个谱峰分别归属为丙二酸根的-COO 的反对称和对称伸缩振动, 其 Δ 值为 290 cm^{-1} , 这与三核铁丙二酸配合物^[7]中桥联配位的-COO 的 Δ 值 200 cm^{-1} ($\nu_{\text{COO}}^{\text{as}} = 1580\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{COO}}^{\text{s}} = 1380\text{cm}^{-1}$) 相比, 显然要大.

依照对铬羧酸系列化合物的研究^[9] 骨架振动频率多位于低波数区域. 根据该配合物的骨架结构, 结合氩气中原位红外变温热解实验及 TG 分析结果^[10], 我们对低波数区域的谱峰作了如表 2 所示的归属.

表 2 振动光谱主要谱峰及归属

Table 2 Vibrational Frequencies and Their Assignments		
IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})	assignment
3500-3200(s)		ν_{OH}
1630-1600(s)		$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
1580(s)	1559(ms)	$\nu_{\text{COO}}^{\text{as}}$
1435(s)	1443(s)	δ_{CH_2}
1290(ms)	1278(ms)	$\nu_{\text{COO}}^{\text{s}}$
995(ms)		$\delta_{\text{Cr-O-H}}$
950(m)	951(m)	$\nu_{\text{C-C}}$
875(m)		$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$
760(ms)		ρ_{CH_2}
530(m)	525(w)	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$
495(m)	499(m)	$\nu_{\text{Cr-Omc}}$
455(m)	457(ms)	$\nu_{\text{Cr-Oma}}$
380(ms)	388(w)	$\nu_{\text{Cr-Owc}}$
270(ms)	284(w)	$\nu_{\text{Cr-Owa}}$

红外谱在 3500-3200 cm^{-1} 及 1630-1600 cm^{-1} 处出现了强而宽的谱峰, 且都往低波数扩展, 这与化合物中存在大量水及氢键的结构特点相吻合.

2. 紫外可见光谱:

配合物的吸收光谱在紫外区 205nm 处出现了一个强峰, 其应是配体丙二酸根的吸收谱带. 可见区出现了三个谱峰 405nm(m)、555nm(m)和 670nm(sh), 它们应属于 Cr(III)的 $d \rightarrow d$ 跃迁. 由于 Cr(III)处于近八面体对称环境, 根据自旋允许跃迁, 这些谱带分别归属于 ${}^4B_1({}^4A_{2g}) \rightarrow {}^4E({}^4T_{1g})$, ${}^4B_1({}^4A_{2g}) \rightarrow {}^4E({}^4T_{2g})$ 和 ${}^4B_1({}^4A_{2g}) \rightarrow {}^4B_2({}^4T_{2g})$ ^[11].

3. 质谱:

我们用 FAB-MS 法获得了该配合物的阳离子谱. 该配合物的配位水在质谱的高真空系统中容易失去, 失水后的离子碎片极易与底物(DEA+NBA)反应形成一系列的加成离子, 见表 3. 从表中所列数据可见, 丙二酸根与铬螯合所形成的六员环相当稳定, 它存在于所观察到的

一系列加成离子碎片中,这就进一步证实了我们在结构讨论中关于“双齿螯合结构稳定”的推断。

4.磁化率:

室温下测得标题化合物的磁化率 $\chi = 20.34 \times 10^{-6}(\text{c.g.s})$, 其属顺磁性物质。经过抗磁修正计算得磁矩 $\mu = 3.79\text{B.M.}$, 并由此得出配合物中磁性中心铬的未成对电子数为 3, 这与结构测定结果铬的六配位近八面体结构相吻合。

5.溶解性:

该化合物相当稳定,除水外,一般常见的溶剂(如氯仿、乙腈、丙酮、乙醇、甲苯、苯、乙醚等)都较难溶解,这主要是由于配合物中存在大量的氢键,将阴、阳离子及结晶水连接成无限延伸的网状结构所致。

以上诸性质,都很好验证了结构测定结果。

总之,对于铬羧酸配合物,尽管一、二元羧酸与铬的配合物在相似条件下合成,却形成了两类迥然不同的配合物,前者的六个-COO 配基以双齿桥联形式与含三重桥氧的三核铬形成配合物,而后者-COO 配基则是以单齿形式与单核铬配位形成稳定的螯合构型。

表 3 配阳离子的 FAB-MS 数据

Table 3 FAB-MS Data of the Cation

main fragments	m / z
$[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}$	155(10)*
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + \text{DEA}$	260(100)
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + 2\text{DEA}$	365(18)
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + \text{DEA} + \text{NBA}$	431(10)
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + 3\text{DEA}$	470(1.2)
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + 2\text{DEA} + \text{NBA}$	518(5.8)
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + 4\text{DEA}$	575(2.4)
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + 3\text{DEA} + \text{NBA}$	623(1.4)
$\{[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{+1}\} + 2\text{DEA} + 2\text{NBA}$	671(1.2)

* The figures in parentheses are relative abundance.

致谢: 衷心感谢 何玲洁、蔡素华、郑曼娜、蔡玉奎、林厚松同志的帮助。

参 考 文 献

- (1) Mansurov, M.M., Semanova, G.L., Yakubov, Kh.M., Zhemchuzhnikova, T.A., *Zh. Neorg. Khim.*, **28**, 1460(1983).
- (2) Blake, A.B. Yavari, A., *J. Chem. Soc. Comm.*, 1247(1982).
- (3) 郑 瑜、谢伟文、何玲洁、蔡玉奎、郭友嘉、蔡素华、张琳娜, *光谱学与光谱分析*, (3), 25(1992).
- (4) Mansurov, M.M., Semanova, G.L., Yakubov, Kh.M., Pendin, A.A., *Zh. Anal. Khim.*, **40**, 1267(1985).

- (5) Glowiak, T., Kubiak, M., Jezowska-Trzebiatowska, B., *Crystallography*, (5), 359(1977).
(6) 吴鼎铭、谢伟文、张琳娜, 结构化学, (3), 212(1992).
(7) Dziobkowski, C.T., Wroblewski, J.T., Brown, D.B., *Inorg. Chem.*, **20**, 671(1981).
(8) Allan, J.R., Carson, B.R., *Thermochemical Acta*, **147**, 353(1989).
(9) Zhang, L.N., Liu, Z.P., He, L.J., Cai, S.H., Jiang, F.Y., *Acta Chimica Sinica English Edition*, (3), 221(1989).
(10) 谢伟文等, 第七届分子光谱学术讨论会论文集, A93, 成都, 1992年9月.
(11) Dubicki, L., Martin, R.L., *Aust. J. Chem.*, **22**, 701(1969).

**STUDY ON THE SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND
PROPERTIES OF THE CHROMIUM(III) MALONATE COMPLEX**
 $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Xie Weiwen Weng Linhong Zheng Yu Zhang Linna

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002)

Zhu Ziying Fu Guixiang

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai 200032)

On the study of trinuclear μ_3 -oxo carboxylate complexes of chromium, the unexpected $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was synthesized. It was characterized by elemental analysis, mass spectrometry, magnetic susceptibility and IR, Raman and UV-visible spectroscopies. The X-ray structure was determined. Crystal data: monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 7.024(2)$, $b = 20.723(8)$, $c = 14.671(5) \text{ \AA}$, $\beta = 93.59(0)^\circ$, $V = 2131(211) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, final $R = 0.049$, $R_w = 0.053$. The relationship between properties and the structure was discussed as well.

Keywords: chromium complex carboxylate complex crystal structure