

硫代草酸二乙二胺铬(Ⅲ)配合物的光化学

钱东金

(山东大学胶体与界面化学研究所, 济南 250100)

吴一凡 陈 忠*

(扬州师范学院化学系, 扬州 225002)

制备了铬(Ⅲ)的一个新配合物 $cis-[Cr(en)_2SC_2O_3] \cdot Cl \cdot H_2O$, 这里 en 表示乙二胺。在酸性水溶液中进行光照, 释放 H_2S , 生成 $cis-Cr(en)_2(C_2O_4)^+$, 测定了光分解反应的准一级速度常数, 配合物消失的量子产率取决于照射波长和溶液的酸度, 还讨论了光反应机制。

关键词: 硫代草酸(O, S)二(乙二胺)铬(Ⅲ)配合物 光化学 量子产率
准一级反应动力学

引 言

关于 cis 或 $trans-Cr(en)_2X_2$ 类型配合物^[1] ($X = Cl^-, Br^-, F^-, I^-, SCN^-, H_2O, N_3^-, OH^-, C_2O_4^{2-}, 1/2C_2O_4^{2-}$)的合成、光谱、动力学和光化学已有许多的报道。A.D.Krik 研究了 $[Cr(en)_2OX]^+$ 和 $[Cr(en)(OX)_2]^+$ 水合离子的光分解, 发现在光照过程中, 上述配离子中的乙二胺与酸性水溶液中的氢离子结合, 而草酸根仍与铬(Ⅲ)配位, 最后光反应产物为 $[Cr(en)(H_2O)_2(OX)]_{aq}^+$ 。最近我们研究了 $[Cr(en)_2(SC_2O_3)]^+$ 配合物的合成、动力学和光化学, 在 $[Cr(en)_2(SC_2O_3)]^+$ 配离子中, 配体 $SC_2O_3^{2-}$ 是以不对称配位原子 O, S 与铬(Ⅲ)配位, 而在 $C_2O_4^{2-}$ 配合物中, 配体 $C_2O_4^{2-}$ 是以对称的配位原子氧与铬(Ⅲ)配位, 实验表明这种具有不对称配位原子的配合物, 在酸性水溶液中, 无论在热反应和光反应时均发生不对称配位原子 S-Cr 键断裂。本文报道 $[Cr(en)_2(SC_2O_3)]^+$ 的光化学。

实 验

一.试剂 使用的所有化学药品均是化学纯和分析纯试剂。

二.仪器 821型袖珍数据 pH/离子计; HP8451A UV-Vis分光光度计; Oriel 66002 200WHg-Xe 弧灯。

三. $[Cr(en)_2(SC_2O_3)]Cl \cdot H_2O$ 的合成

配体 $K_2SC_2O_3$ ^[2] 及配合物 $cis-Cr(en)_2Cl_2$ ^[3] 的合成均按文献方法。 $cis-[Cr(en)_2(SC_2O_3)]Cl \cdot H_2O$ 的合成方法如下: 称取 1g $cis-[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 溶于 6ml 60℃ 的热水中, 得到紫红色透明溶液, 再加入 0.8g $K_2SC_2O_3$, 搅拌使其迅速溶解, 立即用三号玻璃砂芯漏斗过滤, 将滤液在 60℃ 搅拌五分钟, 即出现红色沉淀, 用冰水浴冷却, 抽滤, 并用

本文于1992年2月22日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

乙醇、乙醚洗涤,得到杏红色粉末状固体约 0.7g。将粗产品溶于极少量的 60℃ 的热水中,抽滤,用冰水冷却滤液,得到杏红色粉末状固体,用乙醇、乙醚洗涤,得到产品 0.2g。元素分析测试(理论)结果如下:

Cr:15.60(15.77); C:21.86(22.57); H:4.96(5.05); N:16.17(16.99); S:9.30(9.73).

四.分析方法

Cr(III)^[4] 和 $C_2O_4^{2-}$ ^[5] 的测定是按文献的方法。C、H、N、S 元素分析由山东大学化学研究所分析室测定,配合物中结晶水的测定是将配合物在 105℃ 的烘箱中烘干 4 小时,称重,计算失水的重量。

光分解产物 H_2S 的检测是用醋酸铅试纸, S 的测定是将光照溶液析出的硫沉淀分离,加王水溶解,向得到的溶液中加入 $BaCl_2$ 溶液,有白色的 $BaSO_4$ 生成。

五.光分解

光分解装置及光强度的测定与前文^[6]报道的相同。2537Å 的照射光源用医用紫外消毒灯, 258nm 由于干涉滤光片取得, 而 $\lambda_{max}=406nm$ 和 540nm 的宽带照射光则分别采用 $CuSO_4+NH_3 \cdot H_2O$ 和 $CuCl_2 \cdot CaCl_2$ 滤光液^[7], 并使用冷却池作为溶液滤光器来取得上列照射波长。406nm 和 540nm 的光强使用雷纳克氏盐光化计测定^[8]。

六.量子产率的计算.

用两种方法计算量子产率:

1.光密度法: 配离子 $[Cr(en)_2(SC_2O_3)]^+$ 在水溶液中, 光照时发生分解, 产生 $[Cr(en)_2OX]^+$ 及 H_2S 气体, 反应物在不同时间的浓度 C_t 可用下式计算:

$$C_t = \frac{A - \epsilon_2 C_0}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \quad (1)$$

式中 A 为光分解液在时间 t 以同样的样品暗反应为参比测得的光密度, C_0 为配合物的最初浓度, ϵ_1 和 ϵ_2 分别为配合物 $[Cr(en)_2(SC_2O_3)Cl \cdot H_2O]$ 和 $[Cr(en)_2OX]Cl$ 在波长 370nm 的摩尔消光系数。以 C_t 对光照时间 t 作图得一直线, 从直线的最初斜率计算量子产率。

2.作图法: 在光分解的较短时间内, 可认为溶液只有两个组分: $[Cr(en)_2(SC_2O_3)]^+(A)$ 和 $[Cr(en)_2OX]^+(B)$, 采用二组分作图法^[9], 可求得溶液中任一组分的百分含量。

七.光反应动力学常数的计算

由于在长时间光照过程中, 有硫析出, 从而干扰用分光光度法研究反应的动力学常数, 我们采用文献的方法^[10], 以 $C_0 - C_t$ 对 $\int C_t dt$ 作图得一直线, 该直线的斜率即为动力学常数 k (图 2)。

结 果 和 讨 论

一.光分解反应及准一级速度常数

配合物在不同波长照射时,均发生光分解反应。图 1 为配合物在水溶液中, 经 $CoSO_4$ 滤光液的光照溶液吸收光谱的变化。在短时间照射时, 呈现三个等吸收点, 分别在 400nm、442nm 和 526nm, 说明发生了光分解反应。

实验中利用公式(1)及二组分作图法, 求出反应物的瞬时浓度, 以 $C_0 - C_t$ 对 $\int C_t dt$ 作图得到一条直线, 表明光化学反应为准一级反应, 用最小二乘法计算其斜率, 即为准一级速度常

数(图2)。用光密度和作图法测得的不同照射波长,不同 pH 时的光分解反应准一级速度常数列于表 1。

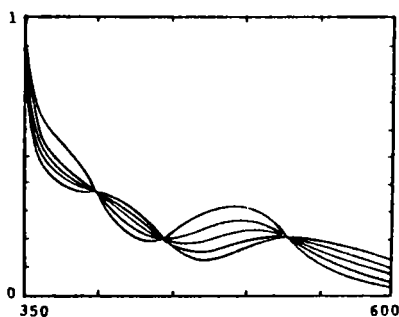


图1 配合物的水溶液用 CoSO_4 滤光液光照时吸收光谱的变化

Fig.1 Absorption spectra changes of the complex in aqueous solution irradiating with CoSO_4 solution filter, irradiation time (from top to bottom) 0, 15, 40, 70, 110s

$$I_a = 5.21 \times 10^{-7} \text{ einstein } \text{S}^{-1} \quad C_0 = 6.54 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

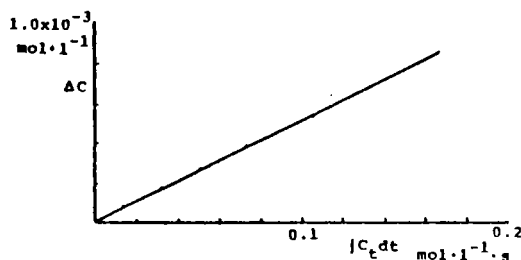


图2 $C_0 - C_t$ 对 $\int C_t dt$ 图

Fig.2 Plot of $C_0 - C_t$ vs $\int C_t dt$

$$\text{pH} = 3.1 \quad C_0 = 2.65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$I_a = 3.96 \times 10^{-7}$$

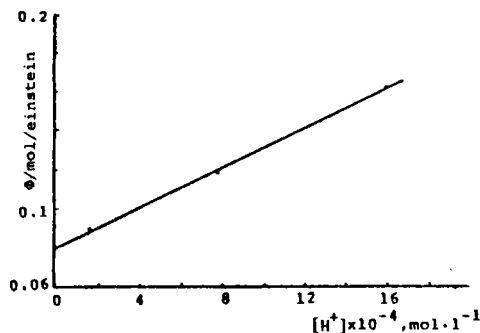
irradiation condition: CoSO_4 filter

图3 Φ 值随 $[\text{H}^+]$ 的变化

Fig.3 Change of Φ value with $[\text{H}^+]$

irradiation condition: CoSO_4 filter

$$I_0 = 5.42 \times 10^{-7} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$$



从表中数据可见, 光分解的准一级速度常数 k 与溶液 pH 值及入射光波长有关, pH 值增大, k 值减小。溶液吸收光越强, k 值越大, 入射光波长越短, k 值越大。

二. 光分解的量子产率

不同 pH 溶液在不同波长光照时, 配合物消失的量子产率列于表 2, 从表 2 数据可见, 量子

产率 Φ 随 pH 值增加而减小, 随照射光波长的减短而增大。

表 3 和图 3 表示不同 pH 时, 以 CoSO_4 滤光液光照, 配合物消失的量子产率随 pH 的变化。从表 3 和图 3 可见, 配合物消失的量子产率随 pH 的增加而减小, 量子产率 Φ 与酸度的关系可表示为 $\Phi = a[\text{H}^+] + b$, 其中 $a = 49.12 \text{ einstein}^{-1}$, $b = 0.081 \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$ 。

表 1 光分解反应的准一级速度常数 (25℃)

pH	irradiation wavelength nm	$C \times 10^{-3} \text{ mol/l}$	$I \times 10^{-8} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$	$k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	
				OD	plotting
2.8	253.7	3.56	0.983 ± 0.014	2.24 ± 0.10	2.28 ± 0.02
	258	3.25	0.901 ± 0.014	1.78 ± 0.14	1.81 ± 0.03
	$\lambda_{\text{max}} = 310$	3.81	43.8 ± 0.4	60.3 ± 0.2	66.4 ± 2.2
	$\lambda_{\text{max}} = 360$	4.45	56.9 ± 2.4	61.6 ± 0.9	63.2 ± 0.4
	$\lambda_{\text{max}} = 406$	3.78	90.7 ± 6.0	77.8 ± 3.5	83.2 ± 7.0
	$\lambda_{\text{max}} = 540$	8.30	15.2 ± 0.3	3.99 ± 0.12	4.78 ± 0.30
3.8	258	2.95	0.712 ± 0.004	0.964 ± 0.022	0.960 ± 0.016
	$\lambda_{\text{max}} = 310$	4.20	39.2 ± 1.4	35.3 ± 1.0	35.2 ± 1.8
	$\lambda_{\text{max}} = 360$	2.99	47.7 ± 1.7	35.1 ± 0.1	34.8 ± 0.4
	$\lambda_{\text{max}} = 406$	2.93	90.7 ± 6.0	45.2 ± 0.2	50.0 ± 0.7
	$\lambda_{\text{max}} = 540$	4.71	22.6 ± 1.2	3.64 ± 0.11	3.68 ± 2.4
5.0	253.7	3.56	0.983 ± 0.014	0.970 ± 0.009	0.932 ± 0.034
	258	3.49	0.884 ± 0.030	0.819 ± 0.032	0.920 ± 0.012
	$\lambda_{\text{max}} = 310$	3.62	43.8 ± 0.4	38.2 ± 1.3	41.4 ± 0.1
	$\lambda_{\text{max}} = 360$	4.37	57.9 ± 1.6	33.2 ± 0.2	34.8 ± 0.3
	$\lambda_{\text{max}} = 406$	2.55	90.7 ± 6.0	46.8 ± 0.1	42.8 ± 0.9
	$\lambda_{\text{max}} = 540$	8.10	9.57 ± 0.11	1.15 ± 0.05	1.30 ± 0.20

表 2 $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SC}_2\text{O}_3)]^+$ 消失的量子产率 ($\text{mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$) (25℃ 室温)

Table 2 Disappearance Quantum Yields ($\text{mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$) for $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SC}_2\text{O}_3)]^+$ at Room Temperature, 25℃

irradiation wavelength nm	pH = 2.8		pH = 3.8		pH = 5.0	
	OD	plotting	OD	plotting	OD	plotting
253.7	0.224	0.234			0.102	0.100
	± 0.009	± 0.001			± 0.002	± 0.007
258	0.219	0.190	0.128	0.120	0.098	0.105
	± 0.007	± 0.005	± 0.012	± 0.008	± 0.003	± 0.002
$\lambda_{\text{max}} = 310$	0.170	0.178	0.109	0.109	0.095	0.099
	± 0.003	± 0.003	± 0.005	± 0.004	± 0.002	± 0.001
$\lambda_{\text{max}} = 360$	0.160	0.156	0.092	0.094	0.080	0.084
	± 0.001	± 0.014	± 0.002	± 0.002	± 0.001	± 0.001
$\lambda_{\text{max}} = 406$	0.147	0.155	0.082	0.090	0.073	0.072
	± 0.006	± 0.012	± 0.001	± 0.001	± 0.001	± 0.001
$\lambda_{\text{max}} = 540$	0.110	0.122	0.052	0.053	0.049	0.048
	± 0.005	± 0.005	± 0.001	± 0.002	± 0.001	± 0.001

表 3 $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SC}_2\text{O}_3)]^+$ 消失的量子产率随 pH 的变化 (25℃ 室温, CoSO_4 滤光)

Table 3 Disappearance Quantum Yield Change with pH (Room Temperature, 25°C CoSO₄ Filter)

[H ⁺] mol / L	1.6×10^{-3}	7.9×10^{-4}	1.6×10^{-4}	$\sim 10^{-5}$
pH	2.8	3.1	3.8	5.0(水)
Φmol / einstein	0.160 ± 0.001	0.117 ± 0.003	0.092 ± 0.002	0.080 ± 0.001

三.光分解时溶液 pH 的变化

图 4 表示用通过冷却的白光光分解时, 溶液 pH 值随照射时间的变化。图中曲线 *a* 为配合物在水溶液中光分解时 pH 值的变化。从曲线 *a* 可见, pH 值随照射时间的增加先是减小再增大, 说明光化学反应先有 H_2S 气体放出(H_2S 气体可用醋酸铅试纸检出), 从而增加了水溶液的酸度, 然后再释放乙二胺, 并使溶液 pH 升高。曲线 *b* 为光分解 pH=2.8 的酸性溶液, pH 值随光照时间的变化。由图可见, 光分解溶液的 pH 随照射时间的增加而增大, 这是因为在酸性溶液中, 产生的 H_2S 气体易于释放, 量子产率较高, 随着乙二胺的释放, 使 pH 值增加较快。

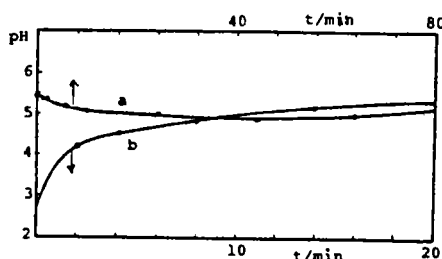


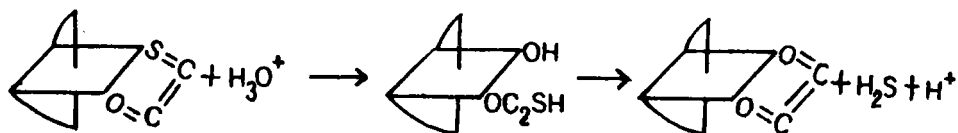
图 4 光分解溶液 pH 随照射时间的变化

Fig.4 Change of pH for photolysis solution with time

a-distilled water pH = 5.0 *b*-pH = 2.8

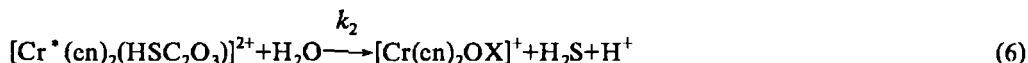
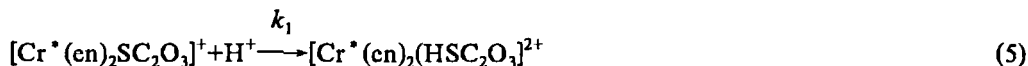
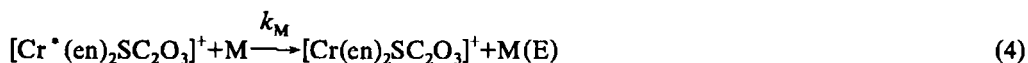
根据我们对配合物 $\text{Cr}(\text{cn})_2(\text{SC}_2\text{O}_3)^+$ 热反应和光反应的研究结果, 其反应机制是一致的, 在酸性水溶液中首先是放出 H_2S , 但在溶液中并不能检验出 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 这可能是因为铬(III)与双齿配体草酸根离子具有强键, 使草酸根离子不发生明显的解离, 生成了 $\text{Cr}(\text{cn})_2(\text{OX})^+$, 随着光分解的进行, 溶液 pH 升高, 可以说明, 该配合物的光分解的方式与 A.D.Krik 等报告的结果是一致的, 关于这一反应的方式, A.D.Krik 已作了讨论。

在配合物 $\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SC}_2\text{O}_3)^+$ 中, 配体 $\text{SC}_2\text{O}_3^{2-}$ 具有不对称配位原子(O,S)与铬(III)配位, 这种具有不对称配位原子的配合物, 在酸性水合机制中很容易通过结合一个 H^+ 形成共轭酸, 然后再通过慢反应解离。由于配离子具有不对称配位原子, $\text{Cr}-\text{O}$ 键与 $\text{Cr}-\text{S}$ 键相比, S 的电负性小于 O 原子, 因此 $\text{Cr}-\text{O}$ 键较 $\text{Cr}-\text{S}$ 键稳定, 同时由于配位原子硫结合一个 H^+ 后, 增加了它的正电荷, 因此易发生 $\text{Cr}-\text{S}$ 键的破裂。热反应和光反应的方式可表示如下:

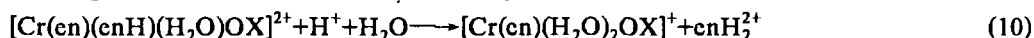
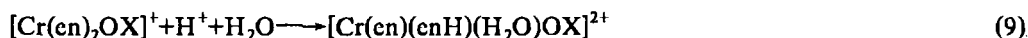


A.D.Krik 研究 $\text{Cr(en)}_2\text{OX}^+$ 热反应和光反应时也认为可能形成了 $\text{Cr(en)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{OXH}$ 中间物⁽²⁾, 这种观点与我们的上述讨论是一致的。

根据实验结果及上面的讨论, 我们建议在酸性水溶液中光反应的机制如下 (Δ : 释放的能量, M 为溶剂):



进一步的反应为⁽¹⁾



最终产物从吸收光谱的测定被确定为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OX}]^+$ 。

设 $[\text{Cr}^*]$ 表示 $[\text{Cr}^*(\text{en})_2\text{SC}_2\text{O}_3]^+$ 的浓度, $[\text{Cr}]$ 表示 $[\text{Cr(en)}_2\text{SC}_2\text{O}_3]^+$ 的浓度, 则

$$d[\text{Cr}^*] / dt = I_a - k_L[\text{Cr}^*] - k_m[\text{Cr}^*] - k_1[\text{Cr}^*][\text{H}^+] - k_3[\text{Cr}^*] \quad (11)$$

根据稳态理论 $d[\text{Cr}^*] / dt = 0$

$$\therefore [\text{Cr}^*] = I_a / (k_L + k_m + k_1[\text{H}^+] + k_3) \quad (12)$$

反应物 $[\text{Cr(en)}_2\text{SC}_2\text{O}_3]^+$ 浓度的变化为

$$\begin{aligned} -d[\text{Cr}] / dt &= I_a - k_L[\text{Cr}^*] - k_m[\text{Cr}^*] \\ &= I_a - (k_L + k_m) \cdot I_a / (k_L + k_m + k_1[\text{H}^+] + k_3) \\ &= \frac{I_a k_3}{k_L + k_m + k_1[\text{H}^+] + k_3} + \frac{I_a k_1}{k_L + k_m + k_1[\text{H}^+] + k_3} [\text{H}^+] \end{aligned} \quad (13)$$

因 $[\text{H}^+]$ 很小, 则

$$k_L + k_m + k_1[\text{H}^+] + k_3 \approx k_L + k_m + k_3 \quad (14)$$

量子产率

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{V}{I_a} \cdot \frac{dC}{dt} \\ &= \frac{V k_3}{k_L + k_m + k_3} + \frac{V k_1}{k_L + k_m + k_3} [\text{H}^+] \\ &= a [\text{H}^+] + b \end{aligned} \quad (15)$$

式中 a 为量子产率 Φ 与 $[H^+]$ 关系图中的斜率, b 为截距。

$$a = Vk_1 / (k_L + k_m + k_3) \quad (16)$$

$$b = Vk_3 / (k_L + k_m + k_3) \quad (17)$$

理论推导方程与实验结果一致。

致谢: 美国南加州大学 Arthur.W.Adamson 教授建议合成该配合物并进行光化学研究,

特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Krik, A.D., Moss, K.C., Valentin, J.G., *Can. J. Chem.*, **49**, 1524(1971).
- [2] Leitheiser, M., Couconvanis, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 811(1977).
- [3] Pedersen, E., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 3367(1970).
- [4] Haupt, G. J., *Res. Natl. Bar. sta nd. (U.S)*, **48**, 414(1952).
- [5] Buriel-Marti, F. et al., *Anal. Chem.*, **25**, 583(1953).
- [6] 陈 忠、张静智、丁世良、沈晋明, 科学通报, **1**, 37(1988).
- [7] Calvert, J. C., Pitts, J. N., *Photochemistry*, P. Wiley, New York, 1966.
- [8] Wegner, E.E., Adamson, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 394(1966).
- [9] 陈 忠, 无机化学, **2**, 21(1986).
- [10] (德)H.J., 比特里希, D. 哈佰兰德, G. 尤斯特著, 陆震淮译, 化学动力学计算方法, 北京, 高等教育出版社, (1987).

PHOTOCHEMISTRY OF (THIOOXALATO-O,S) BIS(ETHYLENEDIAMINE) CHROMIUM(Ⅲ) COMPLEX

Qian Donjin

(The Institute of Colloid and Surface Chemistry of Shandong University, Jinan 250100)

Wu Yifan

Chen Zhong

(Department of Chemistry, Yangzhou Teacher's College, Yangzhou 225002)

A new complex of Cr(Ⅲ), *cis*-[Cr(en)₂(SC₂O₃)]Cl · H₂O, where en denotes ethylenediamine, was prepared. The irradiation of *cis*-[Cr(en)₂(SC₂O₃)] in acidic solution leads to release of H₂S, producing *cis*-Cr(en)₂(C₂O₄)⁺. The pseudo-first order rate constants of photoreaction were determined. The quantum yield of disappearance for the complex depends on irradiation wavelengths and acidity of solution. Photoreaction mechanism is discussed.

Keywords: (thiooxalato-O,S)bis(ethylenediamine)chromium(Ⅲ)complex
photochemistry quantum yield pseudo-first order rate constant