三核铁甲酸配合物的热解过程 及其若干催化活性碎片的研究

郑 瑜 黄清镇 谢伟文 张琳娜

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

三重桥氧三核铁甲酸配合物[Fe₃(µ₃-O)(µ-O₂CH)₆(H₂O)₂ • (O₂CH)] • 2H₂O 的热反应行为十分有 趣,其在热解过程某阶段失去部分配体后的碎片能活化乙炔进行加氢或加水反应生成乙烯、乙醛和丙 酮⁽¹⁾,为揭示这些活性碎片的本质,我们应用了原位红外光谱(in situ IR),热重(TG)、差热分析 (DTA),气相色谱(GC)、X-射线粉未衍射(XRD)和质谱(MS)等手段综合研究该化合物的热解过程,求 出各热解碎片的组成,并研究它们在不同条件下的反应性能.本文报道它们相互验证的定性及定量结 果.

关键词: 三核铁配合物 热解 活性碎片

我们在三核铁甲酸配合物 (Fc₃(μ₃-O)(μ-O₂CH)₆(H₂O)₂ • (O₂CH)) • 2H₂O 的单晶结构 确定之后⁽²⁾,继续对它的性能与结构的关系进行了深入研究,发现配合物在含水汽的乙炔体 系中随温度的变化,其裂解的碎片能活化乙炔进行加成反应。尽管一类含 μ₃-O 的过渡金属羧 酸配合物具不寻常的物化性能早就被化学工作者们所发现⁽³⁻⁶⁾,然而园满的理论阐述及广泛 的应用研究尚不多见⁽⁷⁻⁹⁾,因此,可以预期,对标题化合物性能的进一步探索,将为发掘和 利用其具有应用前景的新性能提供科学依据。

实验部分

一.试样制备:参考文献 (2) 合成

二.差热分析: Perkin-Elmer DSC-4 差热分析仪,升温速率为 5℃ / min,测温精度±3℃。

三.热**重分析**:约 14g 样品置 Perkin-Elmer TGS-2 热重分析仪中,升温速度 5℃/min,测温 范围为室温至 520℃.

四.原位红外光谱实验:样品置红外变温池⁽¹⁰⁾中,分别在流动态氩气、密闭于氩气或含水汽的乙炔气(即乙炔钢瓶气通过水除丙酮)中,置 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计上逐渐升温,原位记录不同阶段气、固相产物的吸收光谱。

五.X-射线衍射分析: Guinier Lenne 高低温粉末照相机,辐射为 CuK_a36kV / 18mA,升温速 度 1℃ / min, 衍射窗口为 5mm, 底片走速 5mm / min.

本文于1992年5月5日收到。

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课题。

结果与讨论

一、配合物在含水汽的乙炔体系中反应行为的红外光谱研究 (1)。

试样密闭于含饱和水汽的乙炔气体中,原位"跟踪"气相产物的红外光谱变化。由于变温 池两端窗片材料厚度对测定灵敏度的影响,且水和乙炔的伸缩振动吸收峰十分靠近,致使室 温下在大量乙炔存在时难以检测到水汽吸收峰。如图1所示,随温度的升高,首先检测到水 汽的吸收峰,其峰强随温升而增,约于90℃达最强,继而减弱,105℃时出现甲酸蒸汽的吸收 峰,强度亦随着温度的升高而增加,约于170℃达最强后开始下降,其间从130℃起出现了二 氧化碳和一氧化碳的吸收峰,这是由于进行了如下反应:

 $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$

(1)

的结果。当温度升达 225℃时,乙烯的吸收峰被检测到,其强度随温升而增,280℃后达恒值。紧随乙烯之后于 230℃出现了乙醛的吸收峰,其峰强也随温度而增加,265℃时最大,而后减弱,乃至消失。更有趣的是,从 280℃起观测到丙酮峰,其量在 305℃时最大,然后减少,至 340℃消失。

图 1 标题化合物在含水汽的乙炔体系中主 要气相产物的原位变温红外光谱图

Fig.1 In situ IR variable-temperature IR spectra of the gaseous products obtained in the system of the complex with acetylene and water vapor.



上述不同温度下所出现的产物均被气相色谱分析所验证⁽¹⁾。这些实验事实说明,标题化 合物在含水汽的乙炔体系中热解至某温度时,失去部分配体后的某些活性碎片[Cat-I]、[Cat-Ⅱ]能活化乙炔而发生如下加成反应:

$$C_2H_2+H_2 \frac{[Cat-I]}{225-265C} C_2H_4$$
 (2)

$$C_2H_2+H_2O \xrightarrow{[Cat-I]} CH_3CHO$$
 (3)

$$2C_{2}H_{2}+3H_{2}O = \frac{[Cat - \Pi]}{280 - 305C} CH_{3}CCH_{3}+CO_{2}+H_{2}$$
(4)

因而, 搞清这些活性碎片的组成为本研究的目的。为此, 我们对标题配合物的热解全过 程进行了深人细致的探索。

二配合物热解过程的研究

1. 在氩气中热解的原位红外光谱:

固相的变化:试样溶于乙醇后成膜于 CsI 晶片上,在流动态氩气气氛中升温,原位记录 诸带的变化,结果示于图 2,由图可见,升温后水的吸收峰(3600-3200,1630cm⁻¹)减弱,从 105℃开始,端配位甲酸基的特征吸收峰(~1570,1302,790cm⁻¹)⁽²⁾开始减弱,130℃几乎消 失,约于 190℃时归属于桥配位甲酸基的特征峰(~1620,1370,760cm⁻¹)⁽²⁾开始削弱,并随



图 2 标题化合物在氢气中的原位变温红外光谱图

Fig.2 In situ variable-temperature IR spectra of the complex in Ar

温升而渐消失,约 290℃遗留下部分强吸收峰,其余仅依稀可辨,320℃后 600cm⁻¹ 以上区域 的吸收峰几全消失,且开始呈现 Fc₃O₄ 的特征峰(~570cm⁻¹ 峰加宽 400cm⁻¹ 峰位移至 470cm⁻¹).上述实验说明,端配位甲酸基约从 105℃开始脱落,而桥配位甲酸基的脱落过程则 持续于较宽的温度范围(~190-320℃).

气相的变化:试样置池底部,密封于氩气气氛中,原位"跟踪"配合物在热解各阶段的气相产物.结果表明,热解的气相产物仅为 H₂O, HCOOH, CO₂和 CO,而且它们均被气相色 谱分析所验证.图 3 为这些产物的吸收峰强度随温度变化的曲线,图中 H₂O 的吸收峰出现两 次回升,说明配合物失水过程是分步进行,且升温过程可能发生某些化学反应,即脱落的端 和桥式配位甲酸基进行(1)反应,因而红外谱上出现甲酸蒸汽吸收峰强下降、二氧化碳峰迅速 上升及水蒸汽峰的回升等现象。

- 图 3 H₂O、HCOOH、CO和CO₂的红外吸收 峰强度随温度的变化图
- Fig.3 Curves of the IR intensity of H₂O, HCOOH, CO and CO₂versus temperature



2. 差热--热重分析

长期以来, DTA 和 TG 是研究配位化合物热稳定性和热分解的强有力的手段, 从 DTA-TG 曲线可知配合物的吸、放热及重量变化情况, 为验证上述原位红外光谱和气相色谱 的结果, 我们又从 DTA、TG 法研究热解过程, 并给出定量结果. 图 4 为试样的差热--热重曲 线. DTA 曲线表示, 存在四个较明显的热效应, 而对照 TG 曲线也可找到四个相应的失重过 程.



众所周知, TG 曲线中重量的减失是由于解离和分解的综合效应。图中 DTA 曲线第一、 二两个热效应(50-130℃)所反映的是配合物失去吸附水、结晶水和端配位甲酸基的过程, 第三 个热效应(130-190℃)为脱配位水的过程, 第四个热效应(190-320℃)由一小吸热峰和一强放热 峰组成, 这是由于脱桥配基后立即燃烧所致。TG 曲线上与之相应的过程为 50-92℃, 92-130℃, 131-192℃和 192-320℃。由于配合物单晶结构已定⁽²²⁾,可从 TG 法的实测失重 量准确地推算出所对应的组分,表1列出了热解各阶段由实验所得碎片的组成,结果与理论 值相符。

3. 高温 X-射线粉末衍射实验

通过 HXRD 法观察配合物相结构的变化,进一步证实上述热解过程,

室温→90℃ 呈观清析的衍射线条,表示配合物仍以晶态存在。

- 90℃→~200℃ 衍射线变宽且渐趋模糊,说明失去水及端配位甲酸基后,配合物骨架 仍松散存在。
- 200℃→300℃ 无衍射线存在,说明部分桥式配位基脱落后的碎片呈无定形。
- 300℃→320℃ 出现 Fe₃O₄ 衍射线。
- 320℃→410℃ 出现 ~Fe₂O₃ 衍射线.
- 410℃→500℃ 出现 α-Fe₂O₃ 衍射线。

从上述原位红外光谱、气相色谱、热重-差热和 X-射线衍射分析等综合研究结果,可将 配合物的热解全过程综述如下:

 $(Fe_{3}(\mu_{3}-O)(\mu-O_{2}CH)_{6}(H_{2}O)_{2}(O_{2}CH)) \cdot xH_{2}O$ $50-105C - xH_{2}O$ $(Fe_{3}(\mu_{3}-O)(\mu-O_{2}CH)_{6}(H_{2}O)_{2}(O_{2}CH))$ $105-130C - O_{2}CH$ $(Fe_{3}(\mu_{3}-O)(\mu-O_{2}CH)_{6}(H_{2}O)_{2})$ $130-190C - 2H_{2}O$



三、活性碎片本质的探讨

在了解了配合物的热解全过程后,我们已不难推出配合物在含水汽的乙炔体系中热解时 失去部分配体后的催化活性碎片,根据表 1,在~240℃和 290℃的碎片组分,我们有理由推 斯[Cat-I]为[Fe₃O(O₂CH)₃],而[Cat-II]为 (Fe₃O(O₂CH)O).值得指出的是,在质谱分 析⁽¹¹⁾中,不论是以快原子轰击(FAB)或是电子轰击(EI)的方式,均存在这两类碎片峰,而且 丰度不小,这就从另一角度证明该碎片存在的客观可靠性。

表	1	热	重	分	析	数	搊
			_			-	_

Table 1 Thermogravimetric Analysis

decomposition		"molecular weight"			
temperature(C)	component	calcd.	exp.		
R.T.	(Fc ₃ O(O ₂ CH) ₇ (H ₂ O) ₂) xH ₂ O	x"M.W"" 2 571	A. 3 589(100%)** B. 2 570(100%)		
~ 130	Fe ₃ O(O ₂ CH) ₆ (H ₂ O) ₂	490	491 (88.6%) 495 (86.5%)		
~ 190	Fe3O(O2CH)6	454	449 (81,9%) 451(80.7%)		
~ 240	Fe ₃ O(O ₂ CH) ₃	319	323(54.5%) 320(58.0%)		
~ 290	Fe3O(O2CH)O	245	246(41.5%) 244(44.3%)		
520	1.5Fe ₂ O ₃	240	240(40.4%) 239(43.2%)		

* The difference of M. W. is dependent on the content of crystal and adsorbed water.

* * Figures in parenthetic are TG experimental values.

参考文献

- [1]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, 25-28(1992).
- [2] 郑 瑜、黄致盈、谢伟文、张琳娜、朱自莹、傅桂香,化学学报,50,151-156(1992).
- [3] Kapoor, R., Kapoor, P., Sharma, R., Z. Naturforsch., 40B, 247(1985).
- [4] Mansurov, M. M., Scmenova, G. L., Yakubov, Kh. M., Zhemchuzhnikova, T, A., Zh. Neorg. Khim., 28, 1460(1983).
- [5] Blake, A. B., Yavari, A., J Chem. Soc. Chem. Comm., 1247(1982).
- [6] Blake, A. B., Yavari, A., Kurichi, H., ibid, 796(1981).
- [7] Travin, S. O., Travina, O. A., Pyrmal, A. P., Skyratov, Yu. E., Zhemchuzhnikova, T. A., Yakubov, Kh. M., *Khim. Phizika*, 9, 1247(1983).
- [8] Mansurov, M. M., Semenova, G. L., Yakubov, Kh. M., Pendin. A. A., Zh, Anal. Khim., 40, 1267(1985).
- [9] Shimaniska-Byzar, T., Zyulkovski, Yu. Yu., Koord. Khim., 2, 1172(1976).
- [10] Zhang Linna, Huang Deru, Pen Caorong, Wugousuo Tongxun, 2, 71(1980).
- [11] 傅桂香、俞 璐、朱白莹、郑 瑜、谢伟文、张琳娜, 结构化学, 6, 414(1992).

STUDY ON THE THERMAL DECOMPOSITION PROCESS OF THE OXO-TRINUCLEAR IRON FORMATE COMPLEX AND SOME OF ITS CATALYTICAL ACTIVE FRAGMENTS

Zheng Yu Huang Qingzhen Xie Weiwen Zhang Linna

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

The reaction behavior and the thermal decomposition of the title complex is real interesting. It has been observed by in situ IR analysis that over 220°C some active components obtained by losing part of the ligands of the complex showed up activity for the addition reactions of acetylene forming the ethylene, acetaldehyde and acetone. The process of thermal decomposition and the components of active fragments have been investigated by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, in situ IR, X-ray powder diffraction and MS data. The results of the analysis have been discussed as well.

Keywords:

trinuclear iron complex

thermal decomposition

active fragment