

钾(I)(苯并-15-冠-5)新型配合物的合成及性质

董文魁

(兰州铁道学院环境工程系, 兰州 730070)

盛芬玲

(兰州大学分析测试中心, 兰州 730000)

在非水溶剂中合成了苯并-15-冠-5与碘化钾、硫氰化钾及苦味酸钾形成的三种新型固体配合物, 并进行了有关物理、化学性质表征。结果表明, 钾(I)离子不仅易与苯并-15-冠-5形成常见的1:2夹心式配合物, 而且还能生成稳定的1:1型固体配合物。

关键词: 钾 苯并-15-冠-5 配合物 性质

众所周知, 由于苯并-15-冠-5(B15C5)的腔径($D_o=1.7\sim 2.2\text{\AA}$)小于钾离子的直径($D_k=2.66\text{\AA}$), 因而它常易与钾离子形成M:L为1:2的夹心型 $K(B15C5)_2^+$ 配阴离子, 其平衡阴离子既可以为负一价的卤素离子^[1]、无机及有机基团^[2-3], 也可以为配阴离子^[4], 但尚未见到钾离子与B15C5形成1:1型固体配合物的报道。我们在研究了硫氰化钾与4'-Br-5'-NO₂B15C5的1:1型固体配合物^[7]后, 为使这一研究工作更加系统化, 又合成了碘化钾、硫氰化钾及苦味酸钾与B15C5的1:1型配合物, 它们比1:2夹心式配合物难合成, 且不符合通常的阳离子-空穴匹配原则。因此, 系统地研究这类非常结构配合物, 对于进一步弄清冠醚配位化学的特点具有一定的意义。

实 验 部 分

一、试剂

苯并-15-冠-5(B15C5): 四川沱江化工厂产品, 使用前在无水乙醇中重结晶, 熔点 79~79.5℃。

苦味酸钾(Kpic): 由氢氧化钾(A. R.)中和苦味酸(A. R.)制得, 用去离子水重结晶, 在约100℃下真空干燥至恒重。

丙酮: P₂O₅干燥, 蒸馏, 取55.5~56.5℃的馏分。

其余试剂(KI、KNCS等)均为分析纯。

二、分析测试

采用CARLO ERBA 1106型元素分析仪测定C、H、N含量, 用重量法测定K含量, 用沉淀滴定法测定I含量。其余分别用NICOLET 170SX型(FT-IR)红外光谱仪, 理学D/MAX-3C型X光衍射仪, 国产DDS-11A型电导率仪测定。

本文于1994年4月4日收到。

甘肃省中青年科技基金资助项目。

三、配合物合成

按 1:2 的摩尔比称取 B15C5 和相应的钾盐, 分别溶于尽量少的丙酮中(溶解钾盐一般均需水浴加热并不断搅拌), 然后在搅拌下将冠醚溶液滴加到钾盐溶液中(若将钾盐溶液滴入冠醚溶液, 则会出现 1:2 夹心式配合物沉淀), 回流 24h, 过滤, 浓缩滤液至 6~8ml, 冷却, 在不断搅拌下缓慢滴加乙醚, 使沉淀析出, 过滤, 用乙醚洗涤沉淀数次(>3), 然后在一定体积比的丙酮-乙醚混合溶剂中, 重结晶即制得产物。P₂O₅ 干燥, 产率约 75% 左右(以配体计)。

对于 Kpic 与 B15C5 的配合物, 还按 1:2、2:3、1:1、3:2、2:1、4:1 的反应摩尔比进行了合成。

结 果 与 讨 论

一、配合物的组成

配合物的元素分析结果列于表 1。

表 1 配合物的元素分析结果和摩尔电导

Table 1 Results of Elemental Analysis and Molar Conductance of Coordination Compound

composition of complexes	M.P. (°C)	found (calcd.) %				Λ_m (S · cm ² · mol ⁻¹)
		K	C	H	N(I)	
K(B15C5)I · 2CO(CH ₃) ₂	220	7.06	43.65	5.71	23.15	134.9
		(7.10)	(43.64)	(5.86)	(23.05)	
K(B15C5)NCS	158	10.64	49.29	5.49	3.81	123.3
		(10.70)	(49.30)	(5.52)	(3.83)	
K(B15C5)pic	172	7.25	44.92	4.02	7.67	130.0
		(7.30)	(44.86)	(4.14)	(7.85)	

可见, 在本文合成条件下, 三种不同的钾盐均与 B15C5 生成了摩尔比为 1:1(M:L)、不含水的配合物。通过改变 Kpic 和 B15C5 的反应比而得到的固体配合物, 经分析证明具有两种不同的组成。当盐: 醚反应摩尔比 ≤ 1:1 时, 得到的是 1:2 夹心式配合物; 当盐: 醚反应摩尔比 > 1:1 时, 得到的则是 1:1 型配合物。

以上所得配合物(除 Kpic 配合物为黄色棱柱状晶体外)为白色菱形晶体。KI 配合物须避光放置, 否则会因碘的析出而使产物发黄。经测定, KI、KNCS 及 Kpic 夹心式配合物熔点分别为 173°C、178°C~179°C 及 140°C, 与表 1 所列的 1:1 型配合物的熔点相比, 两种类型配合物的熔点明显不同。

二、溶解性及摩尔电导

实验表明, 配合物难溶于乙醇、乙醚、苯、四氯化碳, 能溶于乙腈、丙酮、DMF、DMSO。并且发现, 在同一溶剂中, 1:1 型配合物的溶解度比 1:2 型稍大一些。这可能与 1:1 型配合物的分子松散程度较大有关。

在 25°C 和约 10⁻³ mol · l⁻¹ 丙酮溶液中, 测得配合物的摩尔电导值(见表 1), 表明配合物均属于 1:1 型电解质^[8]。可认为在丙酮溶液中配合物电离成 K(B15C5)⁺ 配阳离子和平衡阴离子。

三、红外光谱

采用石蜡油糊法,在 $4000\sim 250\text{cm}^{-1}$ 范围内测得配体及配合物的红外光谱见表 2。

表 2 配体及配合物的红外光谱特征频率(cm^{-1})Table 2 Characteristic Frequencies of IR Spectra for B15C5 and Its Complexes (cm^{-1})

compound	C—O—C bond stretching frequencies		benzene ring frequencies	Ar—H bending $\delta_{\text{Ar-H}}$	—CH ₂ bending δ_{CH_2}
	Ar—O—R	R—O—R			
B15C5	1255(s)	1130(s)	1592(m)	742(s)	981(m)
	1225(s)	1095(s)	1509(m)		933(s)
	1200(w)	1075(s)	1453(s)		905(m)
		1050(s)			
K(B15C5)I·2CO(CH ₃) ₂	1249(m)	1124(s)	1589(m)	761(s)	—
	1209(m)	1093(m)	1496(s)		932(s)
	1160(w)	1071(m)	1457(s)		906(m)
		1031(m)			
K(B15C5)NCS	1245(s)	1126(m)	1590(m)	755(s)	—
	1212(s)	1101(s)	1504(s)		934(s)
	—	1072(m)	1454(s)		907(m)
		1048(m)			
K(B15C5)pic	1248(s)	1128(m)	1604(m)	785(m)	—
	1217(m)	1094(m)	1505(m)		939(s)
	1161(w)	1073(m)	1462(s)		905(m)
		1042(m)			

从表 2 可以看出,形成配合物后,B15C5 的 $\nu_{\text{Ar-O-R}}$ 和 $\nu_{\text{R-O-R}}$ 特征吸收频率均向低波数方向产生了一定的位移;981 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰(δ_{CH_2})均消失。由此可知,配体中醚氧原子与钾离子直接发生了配位^[1]。

其次,还可看到,KNCS 配合物分别在 2047 cm^{-1} , 826 cm^{-1} , 475 cm^{-1} 和 455 cm^{-1} (KNCS 分别在 2040 cm^{-1} , 749 cm^{-1} , 480 cm^{-1} 和 445 cm^{-1})处出现了 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, $\nu_{\text{C-S}}$, δ_{NCS} 吸收峰,表明该配合物中配阳离子 K(B15C5)⁺ 与平衡阴离子 NCS⁻ 间存在离子静电相互作用^[3]。Kpic 配合物分别在 1338 cm^{-1} , 1554 cm^{-1} , 704 cm^{-1} 和 743 cm^{-1} (Kpic 分别在 1341 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} , 702 cm^{-1} 和 736 cm^{-1})处出现了 $\nu_{\text{N-NO}_2}$, $\nu_{\text{as}(\text{NO}_2)}$ 和 $\nu_{\text{t}(\text{NO}_2)}$ 振动峰,且发现形成配合物后,Kpic 1264 cm^{-1} 的 C—O 伸缩振动位移到 1259 cm^{-1} ,红移程度很小(5 cm^{-1}),说明 C—O 键在配位过程中没有受到明显的影响,负电荷主要集中在苦味酸根上,钾离子与苦味酸根上的酚氧基本上是以离子键结合的^[9]。而已见报道的 1:2 夹心式配合物中,平衡阴离子 I⁻^[1]、NCS⁻^[3] 及 Pic⁻^[5] 与配阳离子 K(B15C5)₂⁺ 中 K⁺ 间均无相互作用,且已得到 X 射线单晶结构分析的证实。显然,这种差异是由于后者存在堆积效应所致。

另外,在配合物的红外光谱中,3600~3200 cm^{-1} 范围未出现水分子伸缩振动峰,证明配合物均是不含水的。KI 配合物在 1705 cm^{-1} 出现 $\nu_{\text{C=O}}$ 弱吸收峰,考虑合成条件和元素分析结果,可

以确定此配合物中含有丙酮。由于游离丙酮 $\nu_{C=O}$ 为 1710cm^{-1} , 若丙酮参加配位, 则 $C=O$ 键强度减弱, 键力常数降低, $\nu_{C=O}$ 应向低波数方向明显移动, 故配合物中丙酮并未参与配位。

四、X 射线粉末衍射分析

配体及配合物的 X 射线粉末衍射结果见图 1。

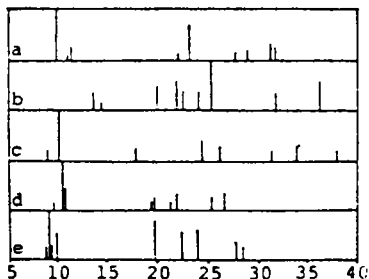


图 1 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern

- a. B15C5; b. $K(B15C5)I \cdot 2CO(CH_3)_2$;
c. $K(B15C5)pic$; d. $K(B15C5)NCS$;
e. $K(B15C5)_2NCS$

从图 1 可以看出, 三种 1:1 型配合物的衍射峰位置($2\theta^\circ$)及相对强度(I/I_0)均明显不同于配体, 说明有新物相生成。同时, 测得硫酸化钾的 1:1 型和 1:2 型配合物的衍射峰也各不相同。可见, 所制得的三种 1:1 型晶态物质均为新的配位化合物, 既不是盐与冠醚的机械加合物, 也不同于 1:2 夹心式配合物。

致谢: 本文得到张联祥教授和卢爱茹教授的有益指导, 在此作者表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Mallinson, P. R., Truter, M. R., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1818(1972).
- [2] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 92(2), 386(1970).
- [3] Parsons, D. G., Wingfield, J. N., *Inorg. Chim. Acta*, 18, 263(1976).
- [4] Parsons, D. G., Truter, M. R., Wingfield, J. N., *Inorg. Chim. Acta*, 14, 45(1975).
- [5] Bhagwat, V. W., Manohar, H., Poonin, N. S., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 17(7/8), 207(1981).
- [6] 周稚仙、张宪新、黄锦顺, *化学学报*, 44, 870(1986).
- [7] 董文魁、卢爱茹、张联祥, *西北师范大学学报(自)*, 26(1), 56(1990).
- [8] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, (7), 81(1971).
- [9] Tian Yangchi, Liang Yingqiu, Ni Jiazan, *J. Mol. Soc.*, 5(1), 83(1987).

SYNTHESIS AND PROPERTY OF NOVEL COMPLEXES OF (BENZO-15-CROWN-5) POTASSIUM (1) ION

Dong Wenkui

(Department of Environmental Engineering, Lanzhou Railway Institute, Lanzhou 730070)

Sheng Fenling

(Analysis and Testing Centre, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

In this paper, three novel solid complexes of benzo-15-crown-5 with potassium iodine, thiocyanate and picrate respectively, having compositions of $K(B15C5)X$ ($X = NCS^-$, Pic^-) and $K(B15C5)I \cdot 2CO(CH_3)_2$, have been synthesized in nonaqueous solvent, and characterized by elemental analyses, infrared spectra, X-ray powder diffraction analyses, molar conductance measurements. In addition, some differences between two types of complexes ($K^+ : B15C5 = 1 : 1$ or $1 : 2$) are reasonably discussed. If crown to salt ratio is one to one or larger than one to one, $1 : 2$ "sandwich structure" complexes are isolated, whereas $1 : 1$ complexes form if this ratio is smaller than one to one. The structure of $1 : 1$ type complexes isolated are not the same as that of the corresponding $1 : 2$ type complexes.

Keywords: potassium benzo-15-crown-5 complex property