

[Fe(phen)₃](ClO₄)₃ 与 Na₂SO₃ 在室温下的固相氧化还原反应

张卫华*

(湖北师范学院化学系, 黄石 435002)

忻新泉

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文研究室温下[Fe(phen)₃](ClO₄)₃·H₂O与Na₂SO₃发生的固-固相氧化还原反应。用 Mössbauer 谱、XRD、IR、元素分析和磁化率测定等手段表征了反应 24h 后的固相产物。实验表明, 室温下该反应速度快, 反应进行完全。

关键词: Mössbauer 谱 室温固相反应 铁配合物 氧化还原反应

由于多组份体系固相化学反应的检测、跟踪都很困难, 因而很少取得实质性进展, 尤其室温下的固相反应研究报道较少^[1-4]。随着固体化学在材料科学研究中的应用日益广泛, 进一步开展室温或低热温度下的固相反应研究, 探索和寻找固相反应的规律性, 不仅具有重要的理论意义, 而且可为低热温度条件下固-固相反应合成某些具有特殊功能的新型固体材料开辟一条新路。

本文报道室温下[Fe(phen)₃](ClO₄)₃·H₂O与Na₂SO₃在固体碱NaOH存在时发生的固相氧化还原反应, 发现该反应速度快, 反应完全。采用 Mössbauer 谱方法并配合元素分析、XRD、IR 和磁化率测定等多种手段表征了固相产物, 得到令人满意的结果。

实 验 部 分

一. 试剂与仪器

[Fe(phen)₃](ClO₄)₃·H₂O 按文献^[5]合成。Na₂SO₃ 和 NaOH 为 A.R. 级。

Mössbauer 谱采用美国 ASA-S-600 型 Mössbauer 谱仪在室温下测定, 放射源为 ⁵⁷Co(Rh), 源强 3.7×10⁸Bq, 用 25μm 厚标准 α-Fe 箔进行速度定标, 所得谱图用非线性最小二乘法按每一吸收峰均为洛仑兹型谱进行拟合。元素分析采用 PE-240C 型元素分析仪, 红外光谱由 Nicolet FTIR 170SX 记录, KBr 压片, 远红外谱用石蜡油法测定。固相产物磁化率采用 CF-1 型提拉样品磁强计测定, XRD 谱用日本岛津 XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪测定,

收稿日期: 1994-12-05.

国家自然科学基金, 国家教委博士点基金和湖北省教委科研基金重点资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 张卫华, 男, 41 岁, 副教授。现从事固相化学反应研究。

Cu 靶。

二. 样品的制备

将 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_3 与 NaOH 以物质的量之比2:1:2在室温下于干燥手套袋中充分混匀研磨,至反应混合物的粒度为80~120mesh,在避光的干燥器中反应24小时后,装样测定。

结 果 与 讨 论

一. 固相产物元素分析

当 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2SO_3 和 NaOH 混匀研磨时,可观察到混合物的颜色由蓝色逐渐变为红色,表明反应速度较快。室温下放置24小时后,固相产物用纯水充分洗涤,真空干燥,得红色结晶 $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Fe}$ 。相当于 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

元素分析(%)计算值: C 53.16, H 3.23, N 10.33, Fe 6.87; 测定值: C 53.08, H 3.16, N 10.25, Fe 6.74。

二. 磁化率

用CF-1型提拉样品磁强计在室温下测试了固相产物的磁化率。反磁磁化率用Pascal常数校正,有效磁矩值按公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(X'_M T)^{1/2}$ 计算。实验测定结果表明,反应物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 2.10 \text{ B.M.}$,配合物基态的电子组态为 $(t_{2g}^5)(e_g^0)$,光谱项 $^2T_{2g}$ 。而产物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的磁矩为零,表明Fe(II)配合物中所有的电子都已成对,基态的电子组态为 $(t_{2g}^6)(e_g^0)$ 。光谱项为 $^1A_{1g}$ 。

三. 红外光谱

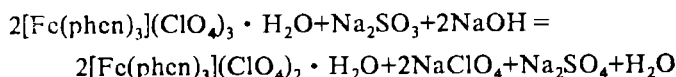
红外吸收光谱的研究表明,与邻二氮菲相比,Fe(II)配合物的生成,使得C=N及C=C基团的伸缩振动频率移向高波数, $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1635 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ 。并在 530 cm^{-1} 附近处出现强吸收频带。这些均表明Fe(II)与配位体间存在较强的 π 成键作用。

固相氧化还原反应产物的远红外光谱测定结果表明,在 394 cm^{-1} 和 347 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{phen})}$ 振动吸收峰,与Fe(III)配合物的 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{phen})}$ 振动吸收频率(372 cm^{-1} 和 324 cm^{-1})相比,有较明显的频率改变^[6]。

四. XRD 谱

测定了室温下 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2SO_3 固相反应(物质的量之比2:1)产物的XRD谱。实验结果表明,反应24h后,反应物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_3 的衍射峰基本消失,并有 NaClO_4 和 Na_2SO_4 出现,说明反应进行得很完全。

从以上实验结果,可以得到如下固相反应方程式:



固相反应产物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所含结晶水量已用热重分析法确证。实验结果表明, $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为一次脱水,60~140℃失重量约2.30%,相当于失去一分子水(理论值2.22%),脱水温度较低说明是结晶水。

五. Mössbauer 谱

图1是 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图1-a)和 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2SO_3 固相反应产物(图1-b)的室温穆斯堡尔谱。Mössbauer谱参数列于表1。实验结果表明铁的价态在反应

前后发生了变化。反应前，铁以低自旋 Fe(Ⅲ)配合物形式存在，而反应后其产物为低自旋 Fe(Ⅱ)配合物，并且它们都是具有八面体对称性的六配位配合物。

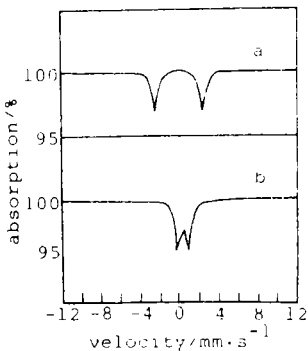


图 1 固相反应室温穆斯堡尔谱

Fig.1 Room temperature Mössbauer spectra of [Fe(phen)₃](ClO₄)₃ · H₂O and the solid state redox reaction product of [Fe(phen)₃](ClO₄)₃ · H₂O with Na₂SO₃ and NaOH in 2 : 1 : 2 mole ratio
a-[Fe(phen)₃](ClO₄)₃ · H₂O
b-[Fe(phen)₃](ClO₄)₃ · H₂O+Na₂SO₃+NaOH

表 1 Mössbauer 谱参数

Table 1 Mössbauer Parameters of the Solid State Redox Reaction Products of [Fe(phen)₃](ClO₄)₃ · H₂O with Na₂SO₃ at Room Temperature

samples	δ(relative to α-Fe) (mm / s)	ΔE _Q (mm / s)	Γ(mm / s)
[Fe(phen) ₃](ClO ₄) ₃ · H ₂ O	-0.27	4.36	1.18
[Fe(phen) ₃](ClO ₄) ₃ · H ₂ O+Na ₂ SO ₃ +NaOH (2 : 1 : 2)	0.34	0.72	0.64

化学位移反比于 *s* 电子在核处的几率密度。在核处的几率密度越小，化学位移就越大。当中心原子由 Fe(Ⅲ)变为 Fe(Ⅱ)后，有一个电子进入 3*d* 壳层，由于对 *s* 电子的屏蔽效应增加，降低了 *s* 电子在核处(*r*=0)的电子密度，故使化学位移 *σ* 向正的方向有较大变化。

在 Mössbauer 谱学中，四极裂距与电子的布居，配位体点阵等因素有关。对低自旋 Fe(Ⅱ)，*d* 电子在 *T*_{2g} 轨道上，处于全满态，根据群论结果，可知满充态的对称性是球形对称，因此，在低自旋 Fe(Ⅱ)的配合物中，随着配体的八面体对称性增大，往往导致四极分裂 Δ*E*_Q 减小。故在低自旋 Fe(Ⅱ)的配合物中，四极分裂一般比较小，而在低自旋 Fe(Ⅲ)配合物中，四极分裂却相当大⁽⁷⁾。

参 考 文 献

- [1] 郑丽敏、忻新泉、梅毓华, 化学学报, **49**, 1473(1991).
- [2] 郑丽敏、张卫华、忻新泉, 高等学校化学学报, **13**, 1205(1992).
- [3] 贾殿赠、忻新泉, 化学学报, **51**, 358(1991).
- [4] 张卫华、徐 斌、忻新泉, 科学通报, **40**, 427(1995).
- [5] 日本化学会编, 无机化合物合成手册, 第三卷, 化工出版社, 北京, 520 页(1986).
- [6] 中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外及拉曼光谱, 化工出版社, 北京, (1991).
- [7] 张宝峰, 穆斯堡尔谱学, 天津大学出版社, 天津, (1991).

SOLID STATE REDOX REACTION OF $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ WITH SODIUM SULFITE AT ROOM TEMPERATURE

Zhang Weihua

(Department of Chemistry, Hubei Normal University, Huangshi 435002)

Xin Xinquan

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

This note reports the solid state redox reaction of $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with sodium sulfite at room temperature. It has been found out that the reaction is complete, and the reaction velocity is fast. Mössbauer spectrometry, elemental analysis, XRD, FTIR and Magnetic susceptibility were used to characterize the solid state product.

The Mössbauer spectra shows that the valence of iron has changed during the reaction. Iron existed in low-spin Fe(III) complex before reaction. While iron existed in low-spin Fe(II) complex after reaction. They are all octahedral symmetrical six-coordinated complexes.

Keywords: Mössbauer spectrometry redox reaction iron complex
solid state reaction at room temperature