

# 1,3,5-三甲苯三羰基钼的制备与表征



## 1 实验目的

- 了解金属有机化合物合成和结构特点;
- 了解红外光谱, 核磁共振谱和质谱等方法在研究金属有机化合物中应用.

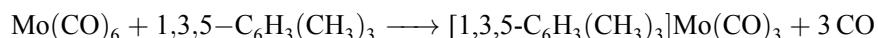
## 2 实验原理

羰基化合物是金属有机化合物的一类. 这类化合物中金属原子的表观氧化态处于零价或低价, CO 共有 10 个价电子, 其电子构型为  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$ .

根据CO 的分子轨道图, 它的最高占有分子轨道 (HOMO) 是一个  $\sigma$  成键轨道, 由于  $sp$  杂化的结果, 这对成键电子实际上可近似视为在碳原子侧的一对孤对电子, 当它与金属 M 络合时, 可以形成  $OC \rightarrow M$  的  $\sigma$  配位键, 即碳原子的孤对电子与金属的  $d_{z^2}$  轨道, 对后过渡金属也存在  $d_{z^2}$  与对称性匹配的配体的  $s$  和/或  $p_z$  轨道成键的可能) 相互作用.

另一方面, 由于CO 有空的  $\pi$  反键轨道 (分子轨道图中的  $2\pi^*$ , 即最低未占分子轨道 (LUMO)), 能接纳金属原子的  $d$  轨道 (一般为金属的  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道, 对后过渡金属也存在对称性匹配的  $d_{xz}$  与配体的  $p_x$ ,  $d_{yz}$  与配体的  $p_y$  轨道成键的可能) 电子形成反馈键 (Back Bonding) 从而加强了金属-碳配位键, 同时削弱了 CO 中碳氧三键的强度.

将  $Mo(CO)_6$  在 1,3,5-三甲苯中回流, 就可以生成  $[1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3]Mo(CO)_3$ .<sup>1</sup>



这是一个夹心型结构的化合物, 其中的苯环与三个 CO 形成的平面平行. 可以把这个化合物看成正八面体配合物, 因为其中的  $OC-Mo-CO$  键角都接近  $90^\circ$ , 和在  $Mo(CO)_6$  中的键角一样. 芳烃处于八面体的一个面上. 苯的作用像三个烯烃体, 根据 X 射线结果, 苯环上所有 C-C 键等距. 根据分子轨道理论, 苯环的  $\pi$  轨道会与金属的  $s$ ,  $p$  和  $d$  之间有一定的成键作用.

一般说来, 金属羰基化合物都有毒, 使用时要小心. 特别是当它们有较高挥发性时就更为危险, 因此  $Ni(CO)_4$  毒性非常高, 类似的还有  $Co_2(CO)_8$  等羰基化合物. 然而一些固体羰基络合物, 例如  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$  及  $W(CO)_6$  由于自身较高的稳定性, 危险性较低. 由于在反应中有少量 CO 产生, 实验过程中, 实验室应保持良好的通风. 如果反应量较大时, 反应过程应在通风橱中进行.

## 3 实验内容

- 制备  $[1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3]Mo(CO)_3$ ;
- 测定  $[1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3]Mo(CO)_3$  的红外光谱;

- 测定  $[1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$  和  $[1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$  的  $^1\text{H}$  NMR 图谱;
- 测定  $[1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$  的质谱.

## 4 仪器和药品

### 4.1 公用仪器设备

Fourier 变换红外光谱仪 (ECTOR22×1),  $\text{N}_2$  钢瓶 ( $\times 1$ ), 滴管若干, 丙酮滴瓶 (100 mL×3), 硝酸滴瓶 (100 mL×3), 沸石若干, 石英砂 (用于砂浴).

### 4.2 个人用仪器设备

温度控制仪 (自制  $\times 1$ ), 电磁搅拌器 ( $\times 1$ ), 直形空气冷凝管 (300 mm×1), 支管圆底烧瓶 (20 mL×1), 抽滤瓶 (100 mL×1), 烧杯 (50 mL×2), 橡皮塞 (6#×2), 液体石蜡封管 ( $\times 1$ ), 砂芯漏斗 ( $\times 2$ ), 电热套 ( $\times 1$ ), 三脚架 ( $\times 1$ ), 铁架台 ( $\times 1$ ), 螺旋夹 ( $\times 1$ ), 滴管 ( $\times 2$ ), 不锈钢药勺 ( $\times 2$ ), 一次性滴管 ( $\times 2$ ).

### 4.3 试剂

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (A.R.),  $1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (A.R.), 石油醚 (b.p. 30~60°C),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (A.R.), 干砂 (用于砂浴).

## 5 实验步骤

### 5.1 制备 $[1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$

在 20 mL 支管圆底烧瓶中加入 200m g 的  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , 1.5 mL  $1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  及少许沸石, 按图 1 接好反应装置.

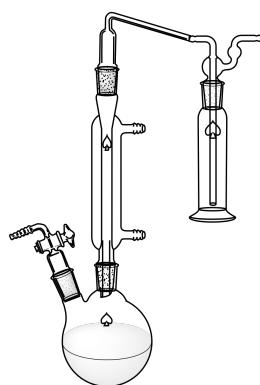


图 1: 反应装置示意图

由于  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  在温度较高时会与空气中的  $\text{O}_2$  起作用, 因此反应需在惰性气氛中进行. 把烧瓶的支管通过一段橡皮管与  $\text{N}_2$  源相连, 用适当流速 (可用油封管中气泡的溢出速度标记) 的  $\text{N}_2$  冲洗反应容器, 约 5 min 后用

电热套/砂浴对样品进行加热, 继续通N<sub>2</sub> 5 min 后关小N<sub>2</sub> 阀门调整出气速率为 1 个气泡/s. 继续加热样品, 保持回流 ~30 min. 观察实验现象, 应出现溶液颜色变深, 避免在烧瓶壁上出现大量黑色沉淀. 笔者在实验操作过程中, 于初始阶段, 由于体系升温过慢, 因此选择用石棉布包裹反应体系以增加升温速率, 但在添加石棉布后, 当1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 沸腾后, 体系温度仍在不断升高, 致使体系内的1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 剧烈沸腾, 同时伴有一定量的Mo 黑附着在烧瓶内壁上. . 关闭加热装置, 通过调节N<sub>2</sub> 阀门, 在保持体系正压(防止倒吸)的前提下, 将反应烧瓶从砂浴中取出静置冷却.

当反应器冷到室温后, 关闭N<sub>2</sub> 并拆散装置. 加 10 mL 石油醚使产物沉淀完全, 通过简易色谱柱将沉淀与反应液分离, 后用母液润洗烧瓶, 带出其中的残留固体. 此时在简易色谱柱的上端得到黄黑色固体.

向简易色谱柱内加入少量CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 以将产物溶解, 当根据颜色判断固体中的产物已被完全溶解后轻轻摇晃滤液, 等到有少量固体析出后, 向滤液中加入约 10 mL 石油醚使产物析出, 过滤, 结晶用石油醚(2 mL) 分两次淋洗, 抽干, 得到 43 mg(称量瓶重 9.358 g, 称量瓶 + 产物重 9.041g) 黄色产物 [1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Mo(CO)<sub>3</sub>, 折合收率为:

$$\omega = \frac{43/300.2}{200/264.0} \times 100\% = 18.3\% \quad (1)$$

笔者认为加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 一步对于总体产率有着非常高的影响. 在笔者周围的不少同学, 因为担心CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 挥发速率过慢而影响后期的实验进程而选择少加CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 这样的话无须等待, 滤液几乎从简易色谱柱分离后就有沉淀析出. 但笔者认为, 假如滤液中很快便有沉淀析出, 说明溶液此时接近饱和, 或已经达到饱和, 换言之, 此时简易色谱柱的上方很有可能还存在有未能溶解于CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的产物. 因此最好通过对比滤液颜色的方式确定何时停止使用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗涤简易色谱柱上方的固体. 最好少量多次添加CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 以达到最好的溶解效果.

## 5.2 测定 [1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Mo(CO)<sub>3</sub> 的红外光谱

将上述实验制得的 [1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Mo(CO)<sub>3</sub> 约 1 mg 和 KBr 约 100 mg 用玛瑙研钵研磨均匀, 压片. 在红外光谱仪上记录该产物的红外光谱(波数 400~4000 cm<sup>-1</sup>). 配体的红外光谱不做, 相应的图谱参考讲义上附录中的图 1, 图 2.

通过最基础的辨认, 不难分辨出, 波数为 1949 cm<sup>-1</sup> 以及 1883 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰对应着碳氧双键, 波数为 2924 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰对应着苯甲位碳氢单键, 而波数为 3078 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰对应着苯环上的碳氢键.

其次可以发现, 产物的红外光谱中含有一个各反应物中均不含有的吸收峰, 即波数为 3432 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰. 考虑到该吸收峰极宽的半峰, 通过查阅相关波谱文献可以轻松指认出该吸收峰应该为KBr 中含有的少量水分对应的吸收峰.

相较于Mo(CO)<sub>6</sub>, [1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Mo(CO)<sub>3</sub> 在 1800-2000 cm<sup>-1</sup> 波数段有两个不同波数的羰基伸缩振动峰, 笔者在查阅相关资料后推测可能是因为振动耦合所导致,<sup>2</sup> 但由于笔者目前对这一方面知识知之甚少, 因此不在此处做过多解释.

相较于 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Mo(CO)<sub>3</sub> 中含有的苯甲位碳氢单键伸缩振动对应的吸收峰波数明显发生了增加, 这说明, 在 [1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Mo(CO)<sub>3</sub> 中, 苯环起到了明显的π 给电子作用, 苯环上的π 电子密度相较于游离状态发生了明显的下降, 同时也由此可以看出苯环与Mo 中心除了单纯的σ 给体之外仍有一定的π 相互作用, 间接证明了配位场理论的正确性.

### 5.3 测定 $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 和 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的 $^1\text{H}$ NMR 图谱

本部分实验具体内容不做,  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  和  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$  的  $^1\text{H}$  NMR 图谱参考讲义上附录中的图 3 和图 4; 测定过程中均以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 四甲基硅 (TMS) 为内标.

相较于处于游离状态的  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ,  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$  中  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  上的氢原子的化学位移均向高场发生了位移, 这说明因为  $\pi$  给电子作用, 苯环上的电子密度出现了明显的下降, 这一结论与红外图谱得到的结论相同.

### 5.4 测定 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的质谱

本部分实验具体内容不做,  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$  的质谱图见参考讲义上附录中的图 5.

考虑到质谱中的物质为产物的质子化产物, 因此质谱中对应的分子量比实际物质的分子量大 1. 可以得到如下荷质比以及对应物种 (若不强调则默认碳原子为 $^{12}\text{C}$ , 考虑到 $^{18}\text{O}$  以及 $^{2}\text{H}$  极低的自然丰度, 因此不在此讨论. ):

- $m/e = 297$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{92}\text{Mo}(\text{CO})_3$
- $m/e = 298$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{92}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 1 个 $^{13}\text{C}$
- $m/e = 299$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{94}\text{Mo}(\text{CO})_3$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{92}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 2 个 $^{13}\text{C}$
- $m/e = 300$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{95}\text{Mo}(\text{CO})_3$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{94}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 1 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{92}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 3 个 $^{13}\text{C}$
- $m/e = 301$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{96}\text{Mo}(\text{CO})_3$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{95}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 1 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{94}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 2 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{92}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 4 个 $^{13}\text{C}$ (对于这种含有 3 个以上 $^{13}\text{C}$  的情况不再赘述 (因为含量过低))
- $m/e = 302$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{97}\text{Mo}(\text{CO})_3$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{96}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 1 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{95}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 2 个 $^{13}\text{C}$
- $m/e = 303$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{98}\text{Mo}(\text{CO})_3$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{97}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 1 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{96}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 2 个 $^{13}\text{C}$
- $m/e = 304$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{98}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 1 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{97}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 2 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{96}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 3 个 $^{13}\text{C}$
- $m/e = 305$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{100}\text{Mo}(\text{CO})_3$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{98}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 2 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{97}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 3 个 $^{13}\text{C}$
- $m/e = 306$ :  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{100}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 1 个 $^{13}\text{C}$  或  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^{98}\text{Mo}(\text{CO})_3$  及 3 个 $^{13}\text{C}$

$m/e$	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306
峰强	1.7	0.2	1	1.9	2.0	1.3	2.7	0.3	1.1	0.1

再根据 Mo 各个同位素的丰度, 以及 C 各个同位素的丰度, 假定以  $m/e = 299$  为标准, 可以算得以下各个荷质比对应的峰高:

与质谱图的结果基本相似.

## 参考文献

- [1] W.E. Silverthorn. Arene Transition Metal Chemistry. volume 13 of *Advances in Organometallic Chemistry*, pages 47–137. Academic Press, 1975.
- [2] M. E. Schmidt and P. Guyot Sionnest. Electrochemical Tuning of the Lifetime of the CO Stretching Vibration for CO/Pt(111). *The Journal of Chemical Physics*, 104(6):2438–2445, 1996.

# KDP 单晶及 Au 纳米棒的合成和表征



## 1 实验目的

- 理解影响晶体生长的因素;
- 学习降温法制备磷酸二氢钾 (KDP) 单晶;
- 学习晶种法在晶体生长中的作用.

## 2 实验原理

### 2.1 溶液的热力学状态

溶质在溶液中的任意状态可以用化学势  $\mu$  表示:

$$\mu = \mu^\ominus(T, P) + RT \ln x$$

其中  $\mu^\ominus$  为纯溶质的自由能,  $x$  为溶质的浓度,  $R$  为气体常数, 在饱和状态下, 溶质的化学势为:

$$\mu_s = \mu^\ominus(T, P) + RT \ln x_0$$

其中  $x_0$  为饱和浓度. 处于过饱和状态的溶液有晶体析出, 生长的趋势, 晶体生长的驱动力可以表示为:

$$\Delta\mu = \mu - \mu_s = RT \ln s_s$$

其中  $s_s$  被定义为过饱和比:

$$s_s = \frac{x}{x_0} = 1 + \frac{x - x_0}{x_0} = 1 + \sigma$$

$\sigma$  为溶质的过饱和度. 因为结晶界面上通常有  $\sigma \ll 1$ , 因此以上公式可以近似地表示为:

$$\Delta\mu \approx RT\sigma$$

即晶体生长的驱动力正比于溶液的过饱和度. 当溶液未过饱和时,  $\sigma \leq 0$ , 溶液保持稳定, 晶体不会从溶液中析出; 当溶液进入过饱和状态时 ( $\sigma > 0$ ), 晶体将从溶液中析出. 但过饱和溶液又可以进一步区分为亚稳状态和不稳定状态. 处于亚稳状态时, 溶液不会自发析出晶体; 但当溶液中存在晶核 (或其它机械杂质) 时, 过饱和溶液所溶解的溶质会在晶核 (或机械杂质) 上生长. 当溶液处于不稳定态时, 溶液会自发析出晶体.

亚稳区的大小可以用“过冷度” $\Delta T$  表示 (图 1). 当溶液冷却到  $T^*{}^\circ\text{C}$  时, 溶液越过溶解度曲线, 由不饱和区进入过饱和区, 但此时溶液还不会自发析晶. 当溶液继续冷却到  $T^\circ\text{C}$  时, 溶液开始自发析晶. 一般用溶液越过溶解度曲线到溶液自发析晶间的温度差  $\Delta T$  表示 (单组分体系) 过冷度.

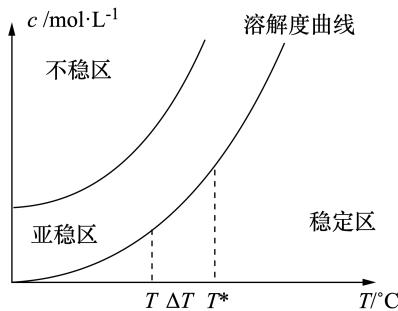


图 1: 溶液状态示意图

亚稳区的存在和它的大小对晶体的生长过程至关重要。就单晶生长而言，晶体的生长过程必须控制在这一区域内进行。但亚稳区并没有一个准确的边界，因为它的大小既由晶体本性决定，也极易受外界条件的影响。亚稳区越宽，溶液过冷度越大，晶体的生长速率越快，晶体生长的条件也越容易控制。

## 2.2 晶体生长的均匀成核和非均匀成核

在晶体生长过程中，自发形成晶核的过程称为均匀成核，从溶液的某些不均匀处（如溶液中的微小机械杂质，容器壁上的划痕等）生成晶核的过程称为非均匀成核。

处在亚稳区的溶液，由于某一瞬间的热起伏，会导致局部分子（或离子）分布的不均匀。一些分子可能聚集成团，形成所谓胚芽（晶核的前体）。胚芽长大还是溶解取决于胚芽的半径是否大于临界半径  $r_e$ 。当胚芽的半径小于  $r_e$  时，如果胚芽继续增大，则胚芽处在热力学更不稳定状态，因此胚芽倾向于溶解（图 2）。当胚芽的半径大于  $r_e$  时，胚芽继续增大使其处于更加稳定的热力学状态，将形成稳定的晶核。

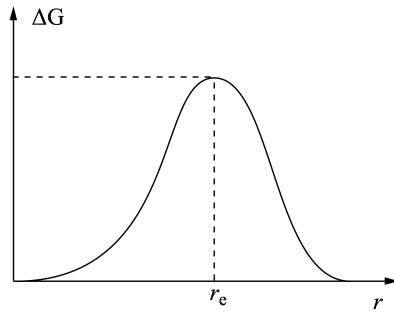


图 2: 胚芽自由能随胚芽半径的变化图

在实际操作过程中，多数实际结晶过程是非均匀成核过程。当控制条件使整个溶液处于亚稳过饱和状态，且溶液中只有少数几个晶核时，易于形成单晶。反之，如果过饱和溶液中同时出现接近 Avogadro 常数个晶核时，易于形成纳米晶体。纳米晶生长遵从晶体生长的一般规律，并且更加注重反应前体达到过饱和后的晶体成核与扩散控制下的晶体生长。在这个过程中要避免重复生成晶核，才能获得尺寸分布窄的纳米晶。

晶体的生长过程一般可分为前体形成 (I)，前体快速成核 (II) 和晶核生长 (III) 三个阶段（图 3）。在区域 I，反应前体浓度随时间达到临界成核浓度  $c_{min}$  后，溶液中即出现晶核。进入第 II 阶段，体系内短时大量成核，致使反

应前体浓度降低. 待浓度降低至  $c_{\min}$  之下, 自发成核不再发生, 晶核进入均匀生长阶段 (III).

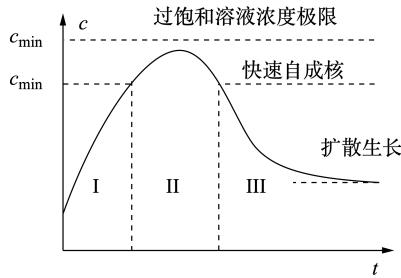


图 3: 晶体的生长过程

### 2.3 晶体的表征

晶体可以用(单晶, 多晶)衍射, 分光光度计, 偏光和光学显微镜, 透射或扫描电子显微镜等多种方法对晶体的结构, 透过率, 折射率, 大小和外形特征等进行表征. 实际研究中, 依据其物性可采用各种谱学手段进行表征.

在光激发下, 贵金属纳米颗粒的自由电子与激发光的电场分量作用产生电子的集体振荡, 即局域表面等离子激元共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR). 当一个纳米颗粒的形状或尺寸发生变化时, 其表面几何形态的改变将导致自由电子振动频率的变化, 其光吸收和散射也将发生相应变化.

在纳米晶的生长过程中, 为了使表面能高, 表面配位不完整的纳米晶能够稳定并均匀分散于溶液中, 常对纳米晶表面进行修饰, 以达到形成稳定胶体溶液的目的. 对于稳定性很好的透明胶体溶液, 易观察到由于光散射而使胶体溶液带有淡淡的蓝色, 还可以通过激光束的传播观察到明显的 Tyndall 现象 (颗粒尺寸小于入射光波长而产生的光散射现象).

### 2.4 晶体的生长速度和结晶习性

晶面生长速度指晶体沿晶面法线方向的生长速度. 晶体不同晶面的表面能不同, 一般而言表面能高的晶面生长速度较快, 而表面能低的晶面生长速度较慢. 因此, 在生长过程, 表面能较高的晶面逐渐消失, 只剩下表面能较低的晶面, 以维持整个晶体表面能处在最低状态下. 不同晶体的表面能可以有很大差别在一定外界条件下, 晶体总是趋向于形成特定的形态和特征, 称为结晶习性.

水溶液中生长晶体有很多种方法. 这些方法的共性是通过某种方法, 使溶液缓慢进入亚稳区, 并在亚稳区长时间停留, 使溶液体系不能自发析出晶体, 而让溶质在所加入的晶种上不断析出, 最终长成大晶体.

在单晶的生长过程中, 使其生长并不困难, 但如何尽可能快地长出缺陷尽可能少的“完美晶体”是一个需要思考的问题. 需要特别注意, 如果温度突然降低会使体系快速进入不稳定区, 导致“雪崩”现象发生.

### 3 实验步骤

#### 3.1 KDP 单晶的降温生长

##### 3.1.1 搭建生长装置, 设置生长程序

按讲义中所示的仪器示意图搭好结晶装置, 调整好控温程序(图 4), 然后开始执行程序. 注意以中速进行搅拌(假如转动太快, 磁子会跳起或停转, 而转动太慢会导致溶液不均匀).

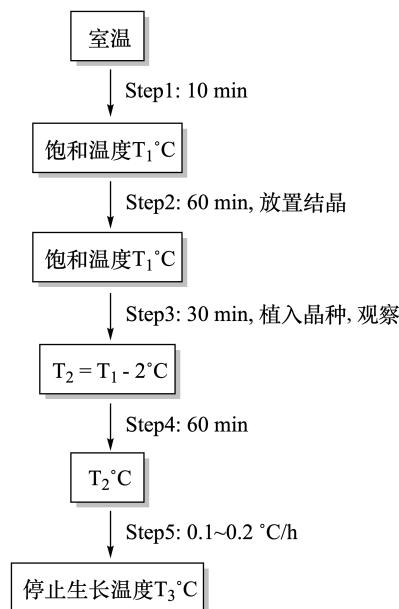


图 4: 晶体的生长过程

##### 3.1.2 配置 KDP 饱和溶液

取 120 mL 水, 称量相应量的 KDP, 配制  $T_1^{\circ}\text{C}$ (一般不超过室温  $15^{\circ}\text{C}$ , 建议  $T_1 = 40 \sim 45^{\circ}\text{C}$ ) 时的饱和溶液.

在  $\sim 80^{\circ}\text{C}$  的水浴中, 将 KDP 搅拌溶解(用表面皿盖住烧杯, 以减少溶剂的蒸发. 用 4 号砂板漏斗趁热“原位”过滤, 过滤后的溶液应在原水浴中继续加热 15~20 分钟后, 将结晶皿转移到(处在 Step2 阶段)恒温水浴中恒温.

##### 3.1.3 植入晶种

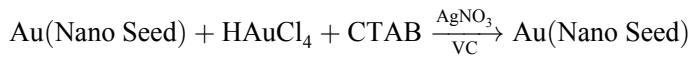
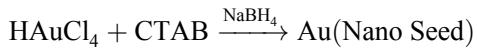
在 Step2 或 Step3 区段内, 可将晶种植入生长结晶皿中. 晶种应先悬挂在溶液上方预热, 待晶体温度接近溶液温度时(一般需要约 5 min)再将晶体浸入溶液中. 注意在植入晶种前, 应用纯水清洗晶种和晶种支撑物, 洗去其上附带的机械杂质和杂晶.

##### 3.1.4 取出晶体

停止晶体生长时, 取出晶体, 快速用略低于水浴温度( $\sim 5^{\circ}\text{C}$ )的纯水清洗晶体, 并用滤纸片吸干晶体表面的溶液, 称量, 记录晶体质量和晶体的完美程度.

### 3.2 Au 纳米棒的制备

本实验以 Au 纳米颗粒为种子进行二次生长制备 Au 纳米棒, 制备流程如下所示:



#### 3.2.1 金种子的制备

将  $\text{HAuCl}_4$  水溶液 ( $250 \mu\text{L}$ ,  $0.01 \text{ mol/L}$ ) 快速加入到 CTAB 水溶液 ( $9.75 \text{ mL}$ ,  $0.1 \text{ mol/L}$ ) 中, 充分混合形成橙色溶液. 快速加入  $600 \mu\text{L}$  新制备且在冰浴中冷却的  $0.01 \text{ mol/L}$   $\text{NaBH}_4$  水溶液, 迅速振荡  $30 \text{ s}$  左右. 此时, 混合溶液的颜色由橙色变为浅棕色 ( $3\sim5 \text{ nm}$  金颗粒胶体溶液的颜色). 将该溶液在室温下放置  $2\sim4$  小时以完成金种子的生长.

#### 3.2.2 金纳米棒的制备

首先配制金纳米棒的生长溶液. 取  $\text{HAuCl}_4$  水溶液  $1 \text{ mL}$  ( $0.01 \text{ mol/L}$ ), 快速加入到  $20 \text{ mL}$  CTAB 水溶液 ( $0.05 \text{ mol/L}$ ) 中混匀, 形成橙黄色溶液; 再依次加入  $\text{AgNO}_3$  水溶液  $50\sim150 \mu\text{L}$  ( $0.01 \text{ mol/L}$ ),  $\text{HCl}$  水溶液  $400 \mu\text{L}$  ( $1 \text{ mol/L}$ ) 和新制的抗坏血酸水溶液  $160 \mu\text{L}$  ( $0.1 \text{ mol/L}$ ), 将溶液快速混合均匀, 此时溶液无色透明.

再将纳米金种子胶体溶液 ( $200 \mu\text{L}$ ) 加入到上述生长溶液中, 并将溶液混合均匀后, 置于  $30^\circ\text{C}$  的恒温水浴槽中完成金纳米棒的生长, 观察胶体溶液颜色的变化.

#### 3.2.3 金纳米棒吸收光谱测试

取约  $2 \text{ mL}$  上述产物滴入  $10\times10 \text{ mm}$  吸收液池中, 以去离子水为参比在  $400\sim1000\text{nm}$  测定吸收光谱.

## 4 结果与数据处理

### 4.1 数据及现象记录

称取水的质量:  $119.42 \text{ g}$ ; 称取 KDP 的质量:  $43.85 \text{ g}$ ; 晶种 + 棉线的质量:  $0.14 \text{ g}$ , 晶体 + 棉线的质量:  $4.81 \text{ g}$ . 温度设定:  $T_1^\circ\text{C} = 43^\circ\text{C}$ ,  $T_2^\circ\text{C} = 41^\circ\text{C}$ ,  $T_3^\circ\text{C} = 33.4^\circ\text{C}$ ; 时间设定: Step1:  $10 \text{ min}$ , Step2:  $60 \text{ min}$ , Step3:  $30 \text{ min}$ , Step4:  $60 \text{ min}$ , Step5:  $4320 \text{ min}$ .

Au 纳米棒实验中除 CTAB 质量 ( $1.45 \text{ g}$ ) 以外, 所有称取量与实验步骤中的称取量相同, 故不在此赘述.

以下为 Au 纳米棒制备过程中的现象及溶液变化: 在反应完后分别以去离子水为参比在  $400\sim1000\text{nm}$  测定吸收光谱 (图 5). 考虑到原本在测定时, 各组在比色皿内配置的溶液浓度不同, 因此为方便比较, 对吸收最高的峰进行了归一化处理 (即通过调整系数使最高峰的吸光度相同).

时间	现象
13:25	开始加热溶液, 分别加入 $0, 50, 100, 150 \mu\text{L}$ $\text{AgNO}_3$ 溶液, 加入时溶液均为无色.
13:31	$0 \mu\text{L}$ 组由无色变为淡紫色, 其他组无明显颜色变化.
13:33	$50 \mu\text{L}$ 组与 $100 \mu\text{L}$ 明显变为淡紫色, 同时 $0 \mu\text{L}$ 组溶液的透光率大幅下降, 若对光观察 $0 \mu\text{L}$ 组溶液, $0 \mu\text{L}$ 溶液为红色, 但如果从侧面观察则会观察到微弱的其他颜色 (根据同学的描述有蓝色至绿色至黄色不等).
13:36	$150 \mu\text{L}$ 组变为淡紫色, $50 \mu\text{L}$ 逐渐转变为紫黑色, 此时 $100 \mu\text{L}$ 组与 $150 \mu\text{L}$ 组的颜色较为接近.
13:40	$50 \mu\text{L}$ 几乎变为黑色 (对白色光进行观察可以看到溶液近似为深蓝色), $0 \mu\text{L}$ 组颜色自 13:33 后几乎无变化, 为紫黑色.
13:50	各组相较于 10 min 前颜色已无较为明显的变化, 遂停止加热, 进行光谱分析.

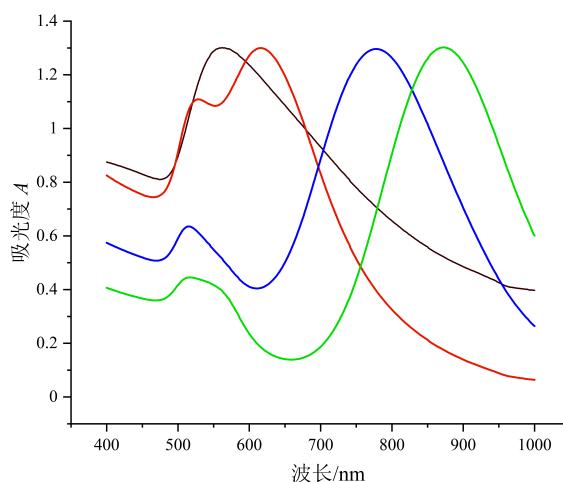


图 5: 各组 Au 纳米棒的吸收光谱, 黑, 红, 蓝, 绿线分别代表加入的  $\text{AgNO}_3$  量为  $0 \mu\text{L}, 50 \mu\text{L}, 100 \mu\text{L}, 150 \mu\text{L}$

## 4.2 数据及现象分析

### 4.2.1 $\text{AgNO}_3$ 对 Au 纳米棒生长的作用

根据谱图可以看出, 在加入不同量的  $\text{AgNO}_3$  后, 原本仅有一个的吸收峰开始逐渐分裂为两个, 分裂后的波长较长吸收峰随着加入  $\text{AgNO}_3$  的量的增加而发生红移. 考虑到之前在实验原理中所引入的 SPR 现象概念, 笔者认为由单个峰分裂为两个峰, 很有可能是原本近似于 Au 纳米球逐渐生长为椭球形的 Au 纳米棒所导致的. 在

Au 纳米球中,无论哪个方向,Au 纳米球的 SPR 强度近似于相等,而在 Au 纳米棒中,长轴方向与短轴方向的 SPR 强度会有较为显著的差异,<sup>1</sup> 因此会导致得到的 Au 纳米颗粒溶液同时会有两个吸收峰(图 6).

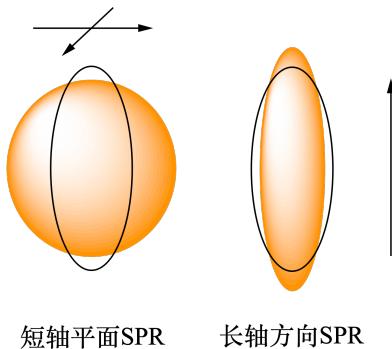


图 6: 不同方向的 SPR

分裂后的两个吸收峰随着加入 $\text{AgNO}_3$  的量具有不同的变化趋势, 其中波长较短者并没有发生较明显的蓝移现象, 但波长较长者却随着 $\text{AgNO}_3$  的加入不断发生红移. 笔者认为这一现象可能 $\text{AgNO}_3$  对 Au 纳米棒长轴方向上生长的促进作用有关. 倘若 $\text{AgNO}_3$  会对 Au 纳米棒的长轴方向与短轴方向上的生长均有促进作用, 则相较于没有加入 $\text{AgNO}_3$  的一组, 加入 $\text{AgNO}_3$  的各个组别的吸收峰不应该发生分裂. 此外, 虽然吸收峰发生了分裂, 但明显可以从吸收谱图中看出波长较短的吸收峰和没有加入 $\text{AgNO}_3$  组别中的吸收峰具有较高的重合度, 说明产生波长较短吸收峰的 SPR 强度与最开始 Au 纳米球的 SPR 强度较为接近, 进一步佐证了 $\text{AgNO}_3$  会对 Au 纳米棒长轴方向上生长的促进作用这一猜想的正确性.

在从实验得到相关证实后, 接下来将从理论分析 $\text{AgNO}_3$  对 Au 纳米棒生长的作用, 但很遗憾的是, 根据文献报道,  $\text{AgNO}_3$  尚未完全明确,<sup>2</sup> 但也有人提出猜想,<sup>3</sup> 认为在生长过程中,  $\text{AgNO}_3$  中的 $\text{Ag}^+$  与 CTAB 中的 $\text{Br}^-$  生成 $\text{AgBr}$  沉淀附着在 Au 纳米球的会优先吸附在 Au(110) 晶面上形成 $\text{AgBr}$  层, 稳定在金纳米棒侧面, 从而阻碍侧面的生长, 此外, 文献中还指出, 实验方案中使用的还原剂抗坏血酸由于还原电势足够低, 因此亦有可能将 Ag 还原至 Au 纳米球表面, 使 Ag 同样起到阻碍侧面的生长的作用. 笔者认为, 若需要对这一猜想进行进一步验证, 可以考虑改变表面活性剂中阴离子的种类, 如将 CTAB 换为 CTAC(即将 $\text{Br}^-$  换为 $\text{Cl}^-$ ), 由于不同阴离子与 $\text{Ag}^+$  结合能力的不同, 加入文献中的猜想正确, 则在改变阴离子后纳米棒的长轴-短轴比会发生变化, 吸收光谱中的两个吸收峰的位置也会发生相对变化.

#### 4.3 实验过程中的颜色变化定性解释

根据图 5 并结合上一部分中关于 $\text{AgNO}_3$  对 Au 纳米棒生长的作用的讨论, 我们可以认为波长较长的吸收峰源自于长轴方向 SPR 现象, 而波长较短的吸收峰源自于短轴方向 SPR 现象, 这一结果与 Foss<sup>4</sup> 以及 Yu<sup>5</sup> 等人的观测结果相一致. 笔者将从定性的角度试图对这一结果进行分析: 在长轴方向上, 由于这一方向上有较多的  $\text{Au}(0)$ , 因此沿长轴方向看去单位面积内的电子数目相较于沿短轴方向看去单位面积内的电子数目, 进而可以理解为长轴方向上的电子云更容易被极化, 因此共振过程中吸收的光的波长长于短轴方向上电子云共振过程中吸收的光的波长(即需要的能量更少).<sup>6</sup> 随着 Au 纳米棒不断沿长轴方向生长, 长轴方向上的电子云越来越容易被极化, 进

而导致由长轴方向上 SPR 现象引起的吸收峰逐渐发生红移. 相较于长轴方向, Au 纳米棒几乎不会沿着短轴方向生长, 因此也就导致了短轴方向上 SPR 现象引起的吸收峰几乎不会改变.

此外, 笔者还注意到, 对于未加入 $\text{AgNO}_3$  的组别, 从侧面与正面观察溶液明显观察到了不同的颜色, 笔者查阅相关资料后得知, 这是 Au 纳米粒子与光作用后分别发生散射和透射的结果. 当粒子半径较大时, 倾向于发生散射, 而当粒子半径较小时, 倾向于发生透射. 考虑到其他组别中并没有观测到明显的散射现象, 这一点侧面佐证了 $\text{AgNO}_3$  会抑制 Au 纳米球的生长, 使得到的 Au 纳米棒半径较小.

#### 4.4 KDP 晶体生长

在笔者星期三离开实验室时, KDP 晶体并没有显著变化 (即既没有被溶解亦没有生长), 通过强光笔者未能观测到生长对流.

在笔者周五回到实验室的时候, KDP 晶体已经明显长大, 如图 7 所示: 较为遗憾的是, 可能是过滤过程后



图 7: 得到的 KDP 晶体

转移走砂板漏斗的过程中有空气中的杂质进入溶液中, 也可能是结晶容器自身不够洁净, 因此在溶液底部同样有不少晶体析出. 仔细观察晶体的外形, 晶体并没有呈现出预期中的双加帽四棱柱结构, 也没有明显的四重轴, 而是近似于一种属于  $D_{2h}$  点群的结构, 沿  $z$  轴方向上的两个面也并没有长出预期中的四方锥结构. 笔者认为可能是因为笔者所使用晶种相对较为扁平, 导致晶体沿  $x$  轴方向与沿  $y$  轴方向的生长速度不同, 从而导致晶体的  $(011)$ ,  $(101)$ ,  $(10\bar{1})$  以及  $(01\bar{1})$  未能交汇为一个单一的点.

### 5 实验思考题

#### 5.1 降温法生长单晶时, 降温速率, 晶种位置, 搅拌速度等对单晶尺寸, 完美程度有何影响?

- 搅拌溶液可以通过确保晶体与溶液的相对运动, 降低晶面上过饱和度的不均匀程度, 向各处供应原料. 在磁子不会影响晶种 (相互碰撞) 的情况下应当尽可能地增加搅拌速度, 并保证晶体周围溶液中的对流尽可能的均匀.
- 如果降温速度较为适中, 溶液将始终处于亚稳区, 不断会有固体在成核处析出, 如果降温速度过快, 则有可能因为固体析出速率较慢, 溶液由亚稳区进入不稳定区, 从而引发溶液内的“雪崩”; 如果降温速度过慢, 则实验耗时较长, 耗费时间和人力.

- 尽管大部分情况下我们都会认为溶液内各物质在各处的浓度是相等的,且各处的物理性质相同,但实际情况不是如此,比如靠近加热棒周围的溶液相较于其他部分温度更高,接近容器底部的溶液浓度相较于其他部分浓度更高.因此在结晶过程中应该避免频繁移动晶种的位置以使结晶的速度较为均一.

### 5.2 如何配制 KDP 饱和溶液? 如果确定浓度有偏差, 实验中应采取什么措施?

查阅相关溶解度信息,确定预期饱和溶液的温度,按照溶解度信息量取一定量的溶液与 KDP,先将其在较高温度下溶解( $\sim 80^{\circ}\text{C}$ ),趁热过滤,随后不断使其冷却至预期温度.如果浓度稍高于或稍低于饱和浓度,考虑到溶液存在一定的亚稳区,即使浓度稍高于饱和浓度也不会马上有固体析出,因此笔者认为不会对后续的结晶过程有较大的影响.如果浓度显著高于饱和浓度,可以考虑加入一定的水将溶液稀释,而如果浓度显著低于饱和,可以考虑将溶液重新加热,并加入一定量的 KDP 固体.

### 5.3 通过观察其他同学的实验,比较植入 KDP 晶种方法对晶体完美程度的影响;尼龙线绑在晶体不同平面对 KDP 单晶生长的影响;如果晶种浸入溶液中过深,能否将其拉高?

笔者认为植入 KDP 晶种方法对于晶体完美程度的影响主要体现在晶种支撑物对于后续晶体生长过程中的影响上.例如使用尼龙绳固定晶种时,因为尼龙绳捆在(010)与(100)面,因此会在这两个面上引入额外的成核中心,因此在 KDP 侧面的生长速度会显著加剧.而如果使用玻璃片固定晶种,则在其中一个晶面上不会有晶体生长,因此得到的晶体会失去微观结构中具有的四重轴.

正如 5.1 中所指出的,靠近加热棒周围的溶液相较于其他部分温度更高,接近容器底部的溶液浓度相较于其他部分浓度更高.因此假如晶种浸入溶液过深,此时晶种周围溶液温度以及浓度较高,晶种的温度也会较高,倘若此时将其拉高,则晶种被拉高的时候会导致晶种周围浓度降低,有可能导致晶种部分溶解,从而从尼龙绳脱落.

### 5.4 CTAB 和 $\text{AgNO}_3$ 对于 Au 纳米棒的生长具有什么作用?

$\text{AgNO}_3$  的作用在数据及现象分析部分中已经讨论过,在此不再赘述.

虽然在实验中笔者认为没有加入 $\text{AgNO}_3$  的组别得到的是 Au 纳米球而非 Au 纳米棒,但是也有不少文献认为仅通过加入 CTAB 即可得到 Au 纳米球.<sup>7</sup> 考虑到大部分的报道中反应时间较长,而笔者仅反应了 20~30 min,因此也有可能是因为反应时间过短导致 CTAB 单独存在时对 Au 纳米球的塑形速率远小于 CTAB 与 $\text{AgNO}_3$  联用时对 Au 纳米球的塑形速率.

笔者认为,假若 CTAB 同样可以对 Au 纳米球起到塑形作用,基于 CTAB 中阳离子的性质,有可能会通过一种“双分子层”以控制 Au 纳米球的生长方式<sup>8</sup>(图 8).

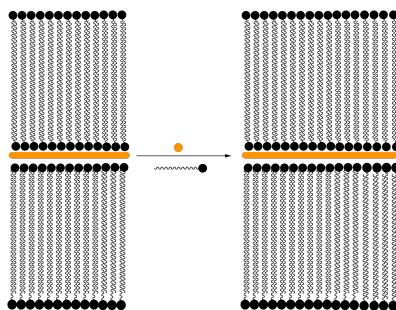


图 8: CTAB 所形成的“双分子层”以及 Au 纳米棒的生长

CTAB 通过“双分子层”将 Au 纳米球的某几个晶面包裹住, 从而使溶液中的 Au(0) 微粒只能从某几个特定的方位与 Au 纳米球结合, 从而起到阻碍侧面的生长的作用。考虑到 Au 纳米球表面明没有较明显的电性, 因此 CTAB 对于 Au 纳米球表面的吸附能力较弱, 故对 Au 纳米球的塑形能力远小于  $\text{AgNO}_3$  对 Au 纳米球的塑形能力。此外, 除了塑形作用外, CTAB 通过裹挟 Au 纳米球降低了 Au 纳米球的表面能, 使其能够稳定存在于水溶液中。

### 5.5 引入晶种对晶体生长有什么意义? 对于晶种或基于晶种的单晶或纳米晶制备, 你还有什么实验设想和建议?

加入晶种后相当于在溶液内引入了晶核, 通过不均匀成核的方式使溶液中的过饱和溶质在指定的位置析出。加入不引入晶核, 则溶液中的溶质可能会以均匀成核的方式在溶液内的许多个位置同时析出, 从而难以得到指定大小或指定形状的单晶, 很有可能得到有多块单晶组合而成的晶簇。晶种用以提供晶体生长的位点, 以便从均匀的, 仅存在一相的溶液中越过一个能垒形成晶核, 加入的晶种加速了目标晶型的生长速率, 有助于得到目标晶型。此外, 对于不易结晶(也就是难以形成晶核)的物质, 可以采用加入晶种的方法, 以提高结晶速率。

在本次进行的两个实验中, 笔者对 Au 纳米棒的制备更感兴趣, 笔者认为, 可以通过一些简单地修饰方法(如使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  对其进行氧化)的方法对得到的 Au 纳米棒进行进一步的修饰, 从而对 Au 纳米棒的化学以及物理性能进行进一步的探索。

### 5.6 基于本实验的成功, 你还想得到什么晶体? 为什么?

笔者认为除了传统的液相结晶实验外, 还可以通过一些其他的结晶方法, 如化学气相沉积 (CVD) 或物理气相沉积 (CVD) 制备一些其他固体表面的晶体薄膜, 并对这些晶体薄膜的物理以及化学性质进行进一步的探索, 由此可以比对在不同结晶环境下晶体的物理以及化学性质, 从而对各种结晶的理论有更深一层的理解。

## 参考文献

- [1] Huanjun Chen, Lei Shao, Qian Li, and Jianfang Wang. Gold Nanorods and Their Plasmonic Properties. *Chemical Society Reviews*, 42:2679–2724, 2013.

- [2] Jorge Pérez-Juste, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Paul Mulvaney. Gold Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17):1870–1901, 2005. 36th International Conference on Coordination Chemistry, Merida, Mexico, July 2004.
- [3] Nikhil R Jana, Latha Gearheart, and Catherine J Murphy. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-Like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Advanced Materials*, 13(18):1389–1393, 2001.
- [4] Colby A. Foss, Gabor L. Hornyak, Jon A. Stockert, and Charles R. Martin. Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(11):2963–2971, 03 1994.
- [5] Ser-Sing Chang, Chien-Liang Lee, and C. R. Chris Wang. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(34):6661–6664, 08 1997.
- [6] Gail A. Vinnicombe-Willson, Naihao Chiang, Paul S. Weiss, Sarah H. Tolbert, and Leonardo Scarabelli. Seeded-Growth Experiment Demonstrating Size- and Shape-Dependence on Gold Nanoparticle–Light Interactions. *Journal of Chemical Education*, 98(2):546–552, 02 2021.
- [7] Jorge Pérez-Juste, Luis M Liz-Marzán, Steven Carnie, Derek YC Chan, and Paul Mulvaney. Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant Solutions. *Advanced Functional Materials*, 14(6):571–579 2004.
- [8] Jinxin Gao, Christopher M. Bender, and Catherine J. Murphy. Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution. *Langmuir*, 19(21):9065–9070, 10 2003.

# SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元体系中几种荧光材料的合成和表征



## 1 实验目的

- 学习高温固相合成的基本方法;
- 学习软化学制备前驱体的基本方法;
- 了解固体荧光材料的发光原理和基本表征方法.

## 2 实验原理

荧光材料是光学材料中很重要的一类材料, 在显示和照明方面得到广泛的应用. 荧光材料一般由基质和激活剂组成. 基质材料通常是由满壳层离子构成的稳定固体化合物, 其禁带较宽, 在可见光范围没有吸收; 激活剂是不满壳层的离子, 以固溶形式溶解在基质中, 电子在壳层内或邻近壳层之间跃迁产生吸收和荧光发射. SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元体系中的几种 Sr/Al 比不同的铝酸锶物相是优良的基质材料, 在该基质中Eu<sup>2+</sup> 是优良的激活剂离子. Eu<sup>2+</sup> 的基态电子构型为 4f<sup>7</sup>(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>), 最低激发态为 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>, 电子在基态和激发态之间跃迁(称为 d-f 跃迁)产生吸收和荧光发射. Eu<sup>2+</sup> 的基态由 4f 电子构成, 是受配位环境影响较小的窄能级; 激发态包含 5d 轨道, 是受配位环境共价性和配位场强度影响的宽带能级. Eu<sup>2+</sup> 与成键原子之间的共价性越强, 激发态 d 轨道能级重心越低; Eu<sup>2+</sup> 周围的配位场越强, d 轨道分裂越大, 能级下沿越低. 因此Eu<sup>2+</sup> 在不同的基质中发光峰波长不同, 其荧光颜色也不同. 除了激活剂外, 如果材料中掺入陷阱离子, 荧光材料可以成为长余辉材料, 即停止激发后, 材料仍然可以维持较长时间的荧光发射.

根据能带理论, 固体中参与成键的原子越多, 所形成分子轨道之间的能级差越小, 能级越密, 最终成为准连续的能带, 固体的性能由其能带结构决定. 固体的能带分为价带和导带, 价带和导带之间的能隙称为禁带. 绝缘材料的禁带较宽, 一般需要在紫外光的激发下电子才可以从基态(价带)跃迁到激发态(导带). 如果在这类材料中掺入适合的杂质离子(形成固熔体)后, 可以在禁带内形成新的缺陷能级, 当电子在缺陷能级间跃迁时即可发出波长在可见光范围内的荧光. 在SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> 荧光材料中, 激活剂离子Eu<sup>2+</sup> 和陷阱能级离子Dy<sup>3+</sup> 溶解在SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基质中占据Sr<sup>2+</sup> 的晶格格位. 在SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 荧光材料中, O 的 2p 轨道组合成价带(满带), Sr 的 5s 和 4d 轨道, 以及 Al 的 3s 轨道组合成导带(空带). Eu<sup>2+</sup> 的掺入在禁带中形成局域能级, 如前所述, 基态是 4f 轨道形成的窄能级<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>, 而激发态是由 5d 轨道形成的宽带能级. Dy<sup>3+</sup> 占据Sr<sup>2+</sup> 的格位形成陷阱能级 Dy<sub>Sr</sub>·(缺陷表示符号, 表示Dy<sup>3+</sup> 占据Sr<sup>2+</sup>, “·”表示缺陷带一个正电荷). 在紫外和可见光激发下, 激活剂离子Eu<sup>2+</sup> 从基态跃迁到激发态. 一部分激发态电子直接跃迁至基态时发出波长为~520 nm 的绿色荧光; 另一部分激发态电子在热微扰下进入导带, 并被 Dy<sub>Sr</sub>· 形成的陷阱能级俘获(Dy<sub>Sr</sub>· 带正电, 具有吸引电子的倾向)成为 Dy<sub>Sr</sub>×(“×”表示电中性), 将激发能量存储在该能级中, 即当 Dy<sub>Sr</sub>× 受到热微扰时, 可将所俘获的电子释放给导带, 并经过导带传递到Eu<sup>2+</sup> 的激发态, 然后再跃迁回基态, 最终发出荧光, 形成长余辉发光.

### 3 实验内容

- 利用高温固相反应制备  $\text{Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{0.01Eu}^{2+},\text{0.02Dy}^{3+}$  和  $\text{Sr}_{3.84}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{0.04Eu}^{2+},\text{0.08Dy}^{3+}$  荧光材料;
- 对所合成荧光材料进行物相和发光性能表征, 比较两种材料的发光性能, 分析组成和结构与性能的关系;
- 采用燃烧法, 溶胶-凝胶法或共沉淀法制备  $\text{Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{0.01Eu}^{2+},\text{0.02Dy}^{3+}$  前驱体.

### 4 试剂与药品

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  固体 (A.R.),  $\text{SrCO}_3$  固体 (A.R.),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  固体 (A.R.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  固体 (A.R.),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  固体 (A.R.),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  固体 (A.R.),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  固体 (A.R.),  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  固体 (A.R.),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  固体 (A.R.), 尿素固体 (A.R.), 无水乙醇 (A.R.), 短碳棒 (光谱纯).

### 5 实验步骤

#### 5.1 高温固相合成荧光材料 $\text{S}_1$

按照下表取用对应的药品与试剂合成  $\text{Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{0.01Eu}^{2+},\text{0.02Dy}^{3+}$ :

化学式	$\text{SrCO}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
取用质量 (g)	1.4172	1.5626	0.0173	0.0378	0.0924
物质的量 (mmol)	9.600	2.003	0.049	0.101	1.494

将上述药品置于玛瑙研钵中, 并加入适量乙醇进行研磨. 待到乙醇挥发, 研磨后将粉末装入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 轻轻用研钵的研棒敦实, 再将样品表面上放两根碳棒, 盖上坩埚盖.

笔者在加入乙醇这一步中加入了略微过量的乙醇 (指在没过固体表面后又额外加入了大于  $1/2$  管的乙醇), 随后明显在等待乙醇挥发这一步中浪费了大量的时间. 笔者认为加入乙醇的目的仅为增加固体之间的接触面积, 减小不同固体之间的表面能以及促使固体的流动, 因此可以适当少加入一定量的乙醇, 即恰好淹没固体表面即可, 甚至可能少一点也对实验结果影响不大.

随后将装有底物的坩埚加入到套锅内, 再向套锅中加入约 40 g 的碳棒, 盖上套埚盖, 移入高温电炉, 快速升温至  $\sim 1300^\circ\text{C}$  恒温 2 小时, 降温至  $1000^\circ\text{C}$  时出炉, 冷却至室温后将样品取出.

去除样品表面的碳棒, 并尽量除净碳粉, 将样品转移至玛瑙研钵中, 盖好防溅有机玻璃板, 然后将样品压碎 (到食用盐的粒度), 分出一半装入自封袋 (做亮度对比用). 再将剩下的样品研细 (有一定的“粘”性, 晃动研钵时, 大部分荧光材料产物不随之晃动).

将坩埚从套锅中取出, 得到的产物固体表面沾有不少碳粉, 且固体呈较为坚硬的块状, 不易将上面的碳粉直接剔除, 笔者因此先将产物从坩埚转移至称量纸上, 随后用镊子轻轻刮拭的方式除去了表面的碳粉. 得到的  $\text{S}_1$  呈极淡的黄色, 在紫外灯下荧光现象并不明显, 但在研碎有较为明显的绿色荧光.

## 5.2 燃烧法合成 $\text{Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{0.01Eu}^{2+},\text{0.02Dy}^{3+}$ 荧光材料前驱体

A 溶液的配置: 按照下表取用对应的药品与试剂:

化学式	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
取用质量 (g)	2.0306	7.5067	0.0318	0.0962	0.0480
物质的量 (mmol)	9.595	20.01	0.094	0.276	0.776

放于石英烧杯, 加入 12 mL 去离子水, 磁力搅拌直接加热 15 min, 溶解至澄清透明.

B 溶液的配置: 称取尿素 5.40 g, 加入 6 mL 去离子水, 加热磁力搅拌 5 min, 溶解至澄清透明.

将 B 溶液加入 A 溶液中, 加热搅拌下, 蒸发一定水分, 前驱体浓缩至粘稠半透明凝胶状时, 取出磁子, 停止加热.

擦干石英烧杯外的水渍, 然后直接将石英烧杯移入已预热至 500°C 的热解炉 (在通风柜中) 中, 观察到前驱体沸腾, 变干并发生燃烧反应, 形成火焰并产生大量红棕色气体, 整个过程约 3 min, 生成白色疏松产物, 盖上保温盖恒温 10 min 后取出, 冷却后回收.

笔者观察到, 有不少同学在燃烧过程中出现了熔体飞溅的情况, 这些飞溅的熔体在骤冷后迅速凝固, 成为了难以清理的白色固体. 笔者认为可能是因为在前一步的加热过程中没有将体系内的水分蒸干, 导致在后续加强热过程中泡沫内积攒了过多的水蒸汽, 进而导致熔体的喷溅. 得到的白色疏松固体在研磨后由一定的荧光, 但是固体的不同部位会发出蓝绿两种不同颜色的荧光, 笔者认为很有可能是在后面加强热过程中形成了其他不稳定的, 但却能产生荧光的相, 但由于没有对得到的固体进行进一步表征, 因此该推测也仅限于猜想.

## 5.3 荧光材料发光性能和物相表征

主要由助教老师完成, 其操作与实验讲义上无较大差异, 因此不再赘述.

## 5.4 数据及现象分析

### 5.4.1 计算产物的荧光相对强度以及余辉相对亮度

下表展示了本次实验所有 S<sub>1</sub> 样品的荧光强度以及余辉强度, 其中标红的样品测试结果系笔者合成的样品对应的测试结果.

通过上表得知, 笔者所制备的 S<sub>1</sub> 样品相对亮度为 99.2%, 而余辉相对亮度为 146%.

样品编号	亮度		余辉	
	绝对强度	相对强度	绝对强度	相对强度
13	1515725	100%	516	100%
01	1503075	99.2%	752	146%
05	1362179	89.8%	1115	216%
08	1466533	96.7%	814	158%
13	1515725	100%	516	100%

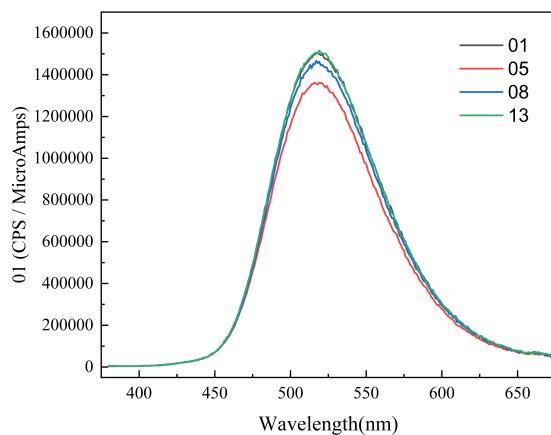


图 1: 本次实验中所有 S<sub>1</sub> 样品的荧光强度测试结果, 其中编号为 1 的样品系笔者合成

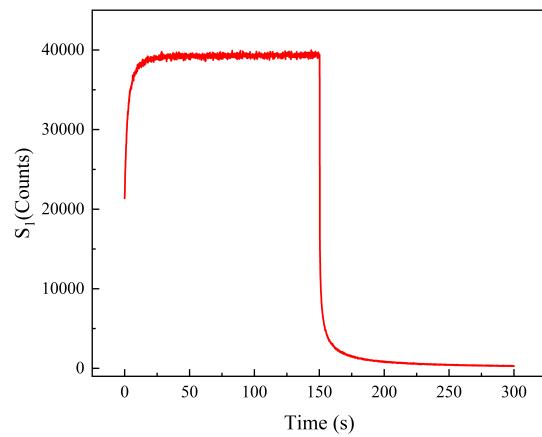


图 2: 笔者得到的 S<sub>1</sub> 样品的余辉发射过程图

5.4.2 根据衍射图谱确定产物中是否有杂质相? 杂质相的种类是什么? 半定量分析杂质相含量(杂质相衍射峰高度/主相最高衍射峰高度), 讨论实验操作和产物相纯度的关系.

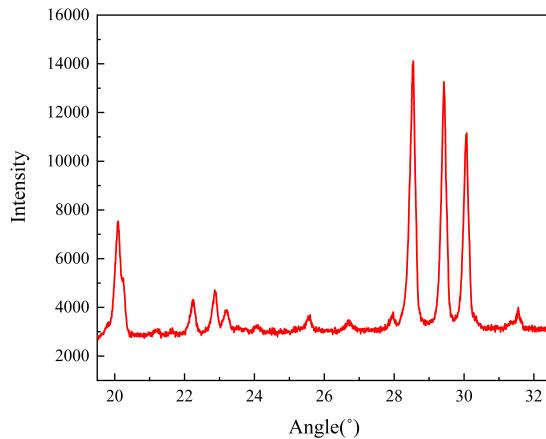


图 3: 笔者得到的  $S_1$  样品的 XRD 结果

通过对比 XRD 文件, 可知笔者得到的  $S_1$  样品于  $20.09^\circ, 28.54^\circ, 29.42^\circ, 30.07^\circ$ (省去了多余且冗杂的部分有效数字) 分别有较强的衍射峰 (强度大于 5000), 而这些恰好与  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ -X-射线衍射图谱的特征峰完美对应, 因此可以初步说明笔者所制备的  $S_1$  样品具有一定的纯度, 换言之, 杂质含量不高.

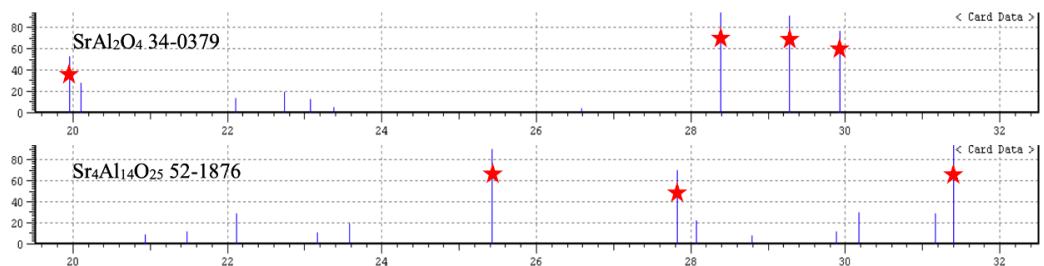


图 4:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  以及  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  的衍射卡片

而假如将强度低于 5000 的衍射峰也统计进来, 则不难发现该样品于  $22.24^\circ, 22.86^\circ, 23.19^\circ, 25.59^\circ, 26.72^\circ, 27.96^\circ$  以及  $31.55^\circ$ (省去了多余且冗杂的部分有效数字) 也有较为明显的衍射峰, 其中  $22.24^\circ, 22.86^\circ$  以及  $23.19^\circ$  很有可能对应的是  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  的非特征峰.  $25.59^\circ, 27.96^\circ$  与  $31.55$  则很有可能对应  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  的特征峰,  $26.72^\circ$  处出现的特征峰在讲义中并没有给出, 考虑到样品在搬运过程中可能混入了碳粉以及其他杂质, 很有可能对应的是非铝酸锶物种.

假定物种的含量与物质衍射峰的强度呈类似于 Lambert-Beer 定律的关系, 则根据  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  在  $28.54^\circ$  以及另一种铝酸锶  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  在  $25.59^\circ$  的衍射强度, 不难推出两者物质的量的比为  $3.16.13:1(14111 - 3000 : 3689 - 3000)$ .

考虑到铝酸锶物种的多样性,笔者因此怀疑自己在称量过程中因为称取物质的锶铝比不与对应的化合物的锶铝比完美吻合,从而导致得到了一定量的与预期不同的产物。此外,假如研磨不够充分,即 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 没能进入到铝酸锶物种的晶格中,单成一相,也会导致生成化合物的锶铝比有所偏差。

#### 5.4.3 根据产物荧光测试结果讨论实验操作与产物相对亮度和余辉亮度的关系。

根据助教老师所提供的实验数据,不难发现,  $\text{S}_2$  的荧光强度以及余辉强度均低于  $\text{S}_1$ 。笔者认为这可能与  $\text{S}_2$  对应的铝酸锶物种属不稳定相有一定的关系。根据相图的标注,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  这一物种是否严格存在仍存疑,因此不难猜测,当其衍生物收到光照时,其中的一部分能量会将稀土离子激发至激发态,而还有一部分能量可能会被铝酸锶结构所吸收,用于调整其微观结构(包括骨架分子的弛豫等方式),并逐渐向其他的稳定相转化。

此外,根据笔者所制备样品的衍射数据,可以知道,  $\text{S}_1$  样品中会或多或少地掺杂一定量的  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ , 而我们根据上面的分析又可以知道,相较于  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  不利于发出荧光,因此假定称量时的锶铝比相较于预期产物中的锶铝比有所偏差时,很有可能会生成对发出荧光不利的亚稳相。因此,在称量阶段需要尽可能贴合预期产物的化学计量比进行称量,而研磨阶段也要尽可能地让所有物质之间多加接触,避免因为某物质在局部浓度过高而产生其他物种。

## 6 实验思考题

### 6.1 在平衡反应中,反应物和产物的浓度均不为零。这一说法对固相反应适用吗? 固相化学反应和溶液化学反应有何不同? 它的完成程度受什么规律支配?

笔者认为,考虑到在固相中一般认为因为固体之间接触极为有限,因此会将不同物质分为不同的相,因此在固相反应中,“浓度”并不是一个非常好的描述角度,虽然笔者认为“反应物和产物的浓度均不为零”这一说法并没有事实性的错误,但是导致这一说法更多的是动力学因素(总有因为没有接触而没有反应的反应物),并非热力学因素。同时,笔者认为,相较于热力学因素,动力学因素更能成为固相平衡反应中的制约性因素,因此其完成程度更多的取决于不同相之间的接触面积,接触程度,粒子扩散定律以及某些情况下,取决于相律。

### 6.2 固相化学反应能否在室温下以比较高的速率进行吗? 需要什么条件?

非常困难,除非两相本身具有较高的反应性。考虑到一般的固相反应都会涉及大量的成键-断键过程,因此可以通过增大反应物比表面积或表面能的方式增加反应底物的活性,另外,可以通过助熔剂或将反应物溶解于其他体系中(例如汞齐)以模拟液-液反应或液-固反应来增加反应速率。

### 6.3 什么叫“非整比化合物”? “非整比化合物”有什么特殊的性质? 本实验所制备的 $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{2+},y\text{Dy}^{3+}$ 是否属于“非整比化合物”?

“非整比化合物”属于难于用确切分子式表示的一类化合物。其各元素的原子(或离子)组成可以在一定的比例范围内波动。它们的组成不符合化合价规则,不服从组成定律,不能用小的整数来表示,只能用小数描述。“非整比化合物”几乎没有单独存在过在相图上,和固溶体一样,存在于一个区域内,且无明显的奇点。即使一些在

相图上具有明显奇点的化合物,有的其成分也在一个范围内变化,而其所谓分子式,仅只代表其相当于奇点的成分这类化合物大多具有明显的金属性,因而常是复相合金中的重要组成相,而起强强化合金的作用. 本次所制备的物质属于非整比化合物.

#### 6.4 结合文献 [5] 讨论材料的发光峰波长与材料的组成和结构的关系?

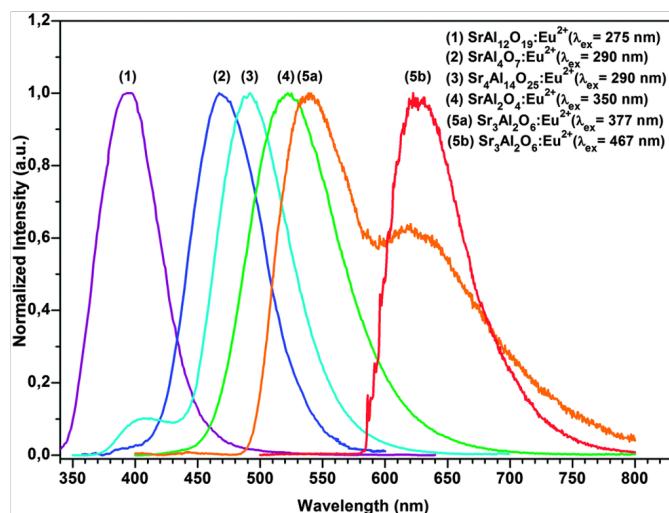


图 5: 论文中讨论的若干种荧光稀土材料

根据讲义中的参考文献 [5], 可以总结出以下两条规律:

- 当锶铝比 (Sr:Al) 减小, 稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  的荧光发射波长会发生蓝移, 这一点很有可能是因为, 随着铝含量的增加, 铝酸盐骨架愈发坚固, 因此使稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  的配位数增加, 且稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  周围的配位原子与中心的距离也大大减小, 致使稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  的分裂能增加, 从而有更短的荧光发射波长.
- 当稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  占据了不同化学环境的  $\text{Sr}^{2+}$  离子的位置时, 会具有不同的荧光发射波长, 这一点致使某些铝酸锶荧光材料具有较为宽泛的荧光发射以及吸收谱带.

笔者还将自己所合成的样品与同组其他同学所合成的样品进行对比, 可以明显发现,  $S_1$  对应的荧光发射波长明显短于  $S_2$  对应的荧光发射波长, 与此同时,  $S_2$  样品在图谱中也有大于一个荧光发射波长(大约在波长为 625 nm 处), 这两个现象与文献中所报道的情况相类似.

#### 6.5 稀土离子 Eu, Dy 的掺杂量对产物荧光强度及余辉时间是否有影响?

$\text{Eu}^{2+}$  是用于发出荧光的离子, 因此含量越高, 产物的荧光强度越强, 而  $\text{Dy}^{2+}$  是用于储存光能的离子, 因此含量越高, 可以储备的光能越多, 即余辉时间越长.

## [Co(II)(Salen)] 载氧体的制备及吸氧性质的测定



### 1 实验目的

- 通过钴载氧体的合成了解钴配合物分子氧配体的吸附和解附机制;
- 通过对气体体积的测量了解理想气体气态方程的实际应用.

### 2 实验原理

Co(II) 配合物, N,N'-二水杨醛乙二胺合钴 [Co(II)(Salen)]<sup>1,2</sup>是人工合成载氧模拟化合物的重要代表之一.

由于制备方法不同, 配合物 [Co(II)(Salen)] 可以两种不同形式的固体存在. 一种呈暗红色胶冻状 (活性型), 另一种则是暗红色结晶 (非活性型), 其结构如图 1 所示. 活性体在室温下能迅速吸收O<sub>2</sub>, 非活性体在室温下稳定, 不吸收O<sub>2</sub>.

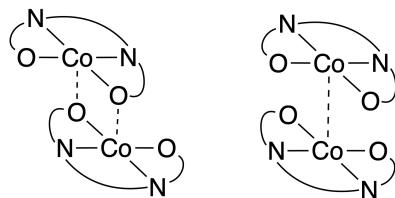
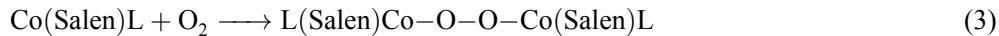
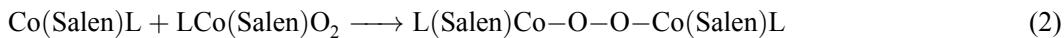
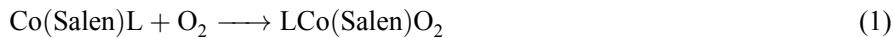


图 1: 活性型和非活性型 [Co(II)(Salen)] 分子的结构

从图 1 可以看到, 两种形式的 [Co(II)(Salen)] 配合物均为双分子聚合体. 在活性型 [Co(II)(Salen)] 分子中的 Co 与另一个分子的 Co 键合. 在非活性型中 2 个 [Co(II)(Salen)] 分子中的 Co 相互与第二个 [Co(II)(Salen)] 分子配体中的氧原子结合. 活性型的配合物 [Co(II)(Salen)] 在室温下吸收O<sub>2</sub> 而高于室温时则释放出O<sub>2</sub>. 这种循环过程可以进行多次观察, 但载氧能力依次降低.

非活性型 [Co(II)(Salen)] 在非质子化溶剂(L), 如二甲基亚砜(Dimethylsulfone, DMSO); 二甲基甲酰胺(Dimethylformamid, DMF); 吡啶(Pyridine, py) 中能吸收环境中的O<sub>2</sub> 形成O<sub>2</sub> 配位的配合物. 从钴(II) 配合物的载氧作用研究中发现, [Co(II)(Salen)] 与O<sub>2</sub> 的反应经历不同的历程, 生成不同的产物:



因此 [Co(II)(Salen)] 可以与O<sub>2</sub> 形成配合物的摩尔比为 1:1 或 2:1 的络合物:

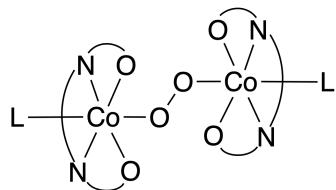


图 2:  $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$  与  $\text{O}_2$  形成的摩尔比为 2:1 的络合物

在  $25^\circ\text{C}$ , 1 个大气压下, 当  $\text{O}_2$  分压接近于 1 bar 时, 反应 (1) 反应进行的很快, 几 min 就能完成反应. 后两个反应则稍慢, 在实际过程中上述反应可能同时存在. 具体哪个反应占据优势, 根据反应条件 (配体 ( $\text{L}$ ), 温度, 压强, 溶剂, 搅拌的速度, 产物颗粒的大小和形状等) 的变化而变化.

当  $\text{L}$  为 DMF 时, 产物  $[\text{Co}(\text{Salen})]_2(\text{DMF})_2 \cdot \text{O}_2$  是颗粒极细的暗黑色沉淀, 用普通过滤法较难分离, 可采用离心方法分离.  $\text{O}_2$  与钴原子的摩尔比可用直接元素分析或气体溶积测量方法测定.

$[\text{Co}(\text{Salen})]_2(\text{DMF})_2 \cdot \text{O}_2$  在氯仿或苯等溶剂中将慢慢溶解, 不断地在沉淀表面放出  $\text{O}_2$ , 同时生成暗红色的  $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$  溶液. 在氯仿滴入一定量的乙醇可以促进  $[\text{Co}(\text{Salen})]_2(\text{DMF})_2 \cdot \text{O}_2$  的分解, 此时可以在氯仿层上加 1~2 mL 的  $\text{H}_2\text{O}$  方便观察气体的逸出.

### 3 仪器和药品

#### 3.1 公用仪器设备

离心机 ( $\times 6$ ),  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  钢瓶 (各  $\times 1$ ), 水泵 ( $\times 3$ ), 天平 ( $1\% \times 2$ ,  $0.01\% \times 4$ ), 吸量管 ( $0.5 \text{ mL} \times 1$ ,  $1 \text{ mL} \times 1$ ).

#### 3.2 个人用仪器设备

电磁搅拌器 ( $\times 1$ ), 三口瓶 (14#  $100 \text{ mL} \times 2$ ), 冷凝管 (14#  $200 \text{ mm} \times 1$ ), 玻璃砂漏斗 (100 目  $\times 1$ ), 烧杯 ( $50 \text{ mL} \times 1$ ,  $250 \text{ mL} \times 1$ ), 吸滤瓶 ( $250 \text{ mL} \times 1$ ), 水浴槽 ( $100 \text{ mm} \times 2$ ), 量筒 ( $10 \text{ mL} \times 1$ ), 刻度量气管 ( $\times 1$ ), 加料弯管 ( $\times 1$ ), 通气管 ( $\times 1$ ), 离心试管 ( $10 \text{ mL} \times 3$ ), 玻璃搅棒 ( $\times 1$ ), 小药勺 ( $\times 1$ ), 三角漏斗 ( $50 \text{ mm} \times 1$ ), 煤油温度计 ( $100^\circ\text{C} \times 1$ ), 磨口活塞 (14#  $\times 3$ ), 橡皮翻口塞 (14#  $\times 1$ ), 一次性注射器 ( $5 \text{ mL} \times 1$ ), 氧气球 ( $\times 1$ ), 一次性吸管 ( $\times 1$ ).

#### 3.3 试剂

四水醋酸钴 ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (A.R.), 水杨醛 (A.R.), 乙二胺 (A.R.), DMF (A.R.), 无水乙醇 (A.R.), 氯仿 (A.R.), 丙酮 (A.R.), 去离子水.

## 4 实验步骤

### 4.1 制备非活性型配合物 $[\text{Co(II)}(\text{Salen})]_2$

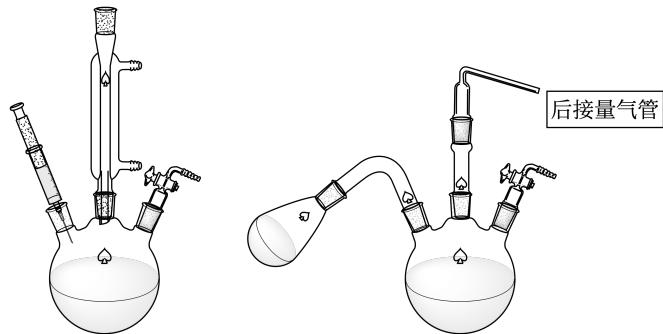


图 3:  $[\text{Co(II)}(\text{Salen})]_2$  的合成和吸收  $\text{O}_2$  装置图

在 100 mL 烧杯中直接称取 **0.4893 g(1.964 mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , 加 **3.5 mL** 去离子水溶解. 用移液枪移取 **0.400 mL(3.83 mmol)** 水杨醛, 并全部移入 100 mL 三口瓶中, 加入 **20.0 mL** 无水乙醇, 摆匀, 得到淡黄色溶液(笔者起初并没有在加入无水乙醇后再加入乙二胺, 因此在加入乙二胺后水杨醛和乙二胺发生剧烈反应, 得到黄色不溶性固体, 随后便将固体移出并重新操作.). 用移液枪移取 **0.180 mL(2.69 mmol)** 乙二胺于烧瓶中随后溶液迅速发热, 并生成少量黄色片状结晶. 按图 3 接好合成装置, 开动电磁搅拌, 水浴加热约 **2 min** 后黄色片状结晶基本全部溶解, 保持水浴温度为  $70\sim 80^\circ\text{C}$ (保持乙醇回流). 经烧瓶二通活塞通  $\text{N}_2$  5 min 后, 保持每秒冒出约 1~3 个气泡, 用注射器将  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液通过翻口塞慢慢注入三口瓶中, 此时水浴温度为  **$72^\circ\text{C}$** . 在加入了约 **2 mL** 后, 加入  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液时两溶液交界处有少量黑色片状沉淀生成, 但是稍经搅拌沉淀即会溶解. 再加入到 **3 mL** 时, 搅拌已经不足以使生成的黑色片状沉淀继续溶解, 此时大幅降低滴加速度, 可以明显观察到溶液中逐渐有大量黑色固体析出. 由于笔者观察到因为搅拌而溅到烧瓶壁上的固体已经是黑红色颗粒状, 因此笔者认为此时反应体系中的固体主要为非活性  $[\text{Co(II)}(\text{Salen})]$  二聚体, 在 **5 min** 内完成剩余溶液的滴加. 在滴加完成约 **10 min** 后停止加热, 移去水浴, 以冰水浴冷却烧瓶. 在此整个过程中, 系统都保持  $\text{N}_2$  气氛. 冷却烧瓶至室温, 将结晶转移至玻璃砂漏斗中, 抽干(滤液倒回回收瓶, 不要用母液洗烧瓶和沉淀). 沉淀用  **$5\times 3\text{ mL}$**  水洗涤 3 次,  **$1.5\times 2\text{ mL}$**  无水乙醇洗涤两次, 最后用 **1.5 mL** 丙酮洗一次, 抽干, 可以观察到得到的产物有明显的晶体状特征(即有一定的反光), 且产物较为干燥, 不黏稠. 将产物转移到洗净烘干称重的表面皿中, 在烘箱中以  **$100^\circ\text{C}$**  烘干 **1 h**, 通过减量法, 称重得知产物共 **0.5608 g(1.786 mmol)**, 并可以通过以下公式计算产率(在称取  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  时不小心多称了一点, 因此水杨醛的物质的量阴差阳错的变成了反应中对产量最具决定性的量):

$$\text{Yield\%} = \frac{n([\text{Co(II)}\text{Salen}])}{n(\text{水杨醛})/2} \times 100\% = 93.2\%$$

随后用 **6 M** 硝酸洗液洗涤砂芯漏斗, 再用大量水过滤洗涤后备用.

## 4.2 平衡液面法测定非活性型 [Co(II)(Salen)] 吸氧量

按图 3 接好量气装置。称取 **0.1154 g(0.3548 mmol) [Co(II)(Salen)]** 于 100 mL 三颈烧瓶内。取 5 mL DMF 于加料弯管中，将加料弯管与烧瓶连接，用滴管往量气管内加 1 mL 去离子水。氧气袋充气后与二通活塞连接，对氧气袋施压，使空气通过刻度量气管排出，至氧气袋中的 O<sub>2</sub> 全部排出，关闭活塞。在刻度量气管中加水 ~5 mL，液面高度随时间的变化如表 1 所示：

表 1: 左, 右管读数随时间的变化 (验证装置气密性)

时间	14:51	15:05	15:07	15:10
左管读数/mL	1.35	0.93	0.92	0.90
右管读数/mL	5.05	5.38	5.39	5.40

此时已经可以确定反映仪器气密性良好 (左管读数减小是因为有机溶剂 DMF 挥发产生了一定的蒸气压)。使活塞脱离氧气袋，然后打开活塞通大气，当两量液管液面高度相同 (相差小于 0.03 mL) 时再关闭活塞 (保持量气管垂直)，此时左, 右两管的读数均为 **3.12 mL**。转动加料弯管，使 DMF 进入烧瓶，快速搅拌，此时容器内的红黑色固体在接触 DMF 后迅速变为棕褐色固体，反应体系呈泥浆状，并且左, 右管的液面高度差迅速增大，此时用滴管迅速将左, 右液面调制平行，再每隔 30 s 记录左, 右管液面高度如表 2 所示 (由于读数时间较短，因此仅读出了小数点后 1 位的示数，没有进行进一步的估读)：

表 2: 左, 右管读数随时间的变化 (测定 O<sub>2</sub> 吸收量)

时间/s	0	30	60	90	120	150	180	240	300	360	420	480
左管读数/mL	3.1	4.6	5.7	6.9	7.7	7.9	7.9	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
右管读数/mL	3.1	4.6	5.7	6.9	7.7	7.9	7.9	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0

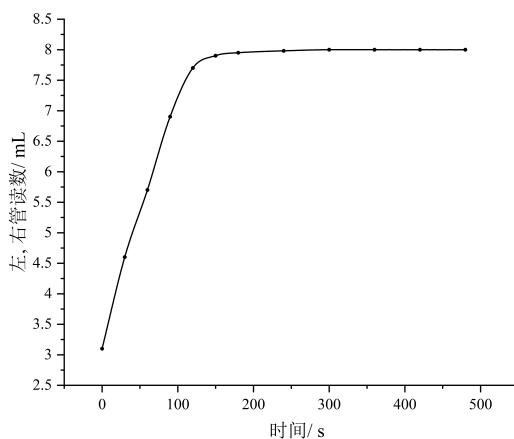
用左, 右管读数对时间作图，得到的图像如图 4 所示。可以明显观察到，在约 3 min 后，[Co(II)(Salen)] 对 O<sub>2</sub> 的吸收逐渐达到饱和，此外，在吸收达到饱和前，[Co(II)(Salen)] 对 O<sub>2</sub> 的吸收速度基本保持不变，这一点可能在相关的动力学研究中有重要的作用。根据记录的实验室温度以及气压 (23°C, 99.72 kPa)，可以算得吸收的 O<sub>2</sub> 的物质的量为：

$$\Delta n = \frac{p_{O_2} V}{RT} = \frac{(p_{\text{读数}} - p_{H_2}) - p_{DMF}}{RT} = 0.191 \text{ (mmol)}$$

因此可以算得所制得的 [Co(II)(Salen)] 的吸氧比率为 **0.539**。

## 4.3 氧加合物 [Co(Salen)]<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub> 在不同溶剂中 O<sub>2</sub> 的释放

把上一步中生成的氧加合物 [Co(Salen)]<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub> 转移至 3 支 10 mL 离心试管中，中速离心分离约 ~5 min。小心倾倒上层溶液于回收桶中 (尽可能将溶剂分离掉)，保留管底残渣。在第 1 只试管中加入 4 mL 氯仿和 2 mL 水，第 2 只试管中加入 4 mL 氯仿-无水乙醇混合溶液 (氯仿: 无水乙醇 =1:1) 和 2 mL 水，第 3 只试管加 50%

图 4: 吸收的O<sub>2</sub> 体积随时间的变化

乙醇 6 mL. 将 3 支离心试管倾斜放置, 但均不要搅拌, 观察实验现象, 在 2~3 min 后分别轻轻搅动, 再观察实验现象. 整个过程中的实验现象记录如下:

- 氯仿-水组: 两相界面处有小气泡浮动 (有时候也会有一些气泡在两相界面处聚集, 从而形成较大的气泡), 下层溶液为酒红色, 上层溶液近乎无色. 可以观察到下层的一部分固体被气泡带至两相界面处, 并在两相界面处溶解. 搅拌后即刻有大量气泡生成, 气泡生成的速率以及气泡的大小和搅拌的速度呈正相关关系. 反应完后下层溶液为几乎不透光的酒红色, 而上层溶液为黄绿色.
- 氯仿-乙醇-水组: 和上一组相仿, 两相界面处有小气泡浮动, 但是下层溶液相比于上一组颜色更淡, 为金黄色, 生成的小气泡数量也更少. 这一点似乎有悖于实验讲义中所提及的“乙醇有利于O<sub>2</sub> 的释放”. 笔者认为, 虽然乙醇在某种程度上, 可以替换[Co(Salen)]<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub> 中的超氧配体, 但是[Co(Salen)]<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>·O<sub>2</sub> 化合物同样可以作为醇或者酚类物质的氧化物, 在实际反应中, 两种反应会发生相互竞争 (但是笔者并没有尝试去扇闻放出的O<sub>2</sub> 的气味, 如果真的发生了氧化反应, 则生成的气体中会带有明显的刺激性气味, 因此关于竞争反应的解释也只停留在猜想阶段). 在搅拌之前, 一直不断地有小气泡生成 (反观氯仿-水组, 虽然起初生成的气泡较多, 但是在剧烈放出O<sub>2</sub> 一小段时间后即几乎停止放出O<sub>2</sub>), 甚至笔者在等待了若干分钟后仍不断有气泡冒出 (或许可以理解为乙醇虽然可以促进O<sub>2</sub> 的释放, 但是更接近于“细水长流式”的促进方法). 在搅拌后不断有大量气泡冒出 (和氯仿-水组现象相近), 气泡生成的速率以及气泡的大小和搅拌的速度呈正相关关系, 反应完后下层溶液为几乎不透光的酒红色, 而上层溶液为黄绿色.
- 乙醇-水组: 在加入溶剂后溶液迅速变为较前的黄色, 仔细观察有少量气泡产生 (远不如氯仿-乙醇-水组中的现象明显). 在搅拌后有连贯的小气泡产生 (但同样, 远小于氯仿-乙醇-水组中产生的气泡), 此外, 可以明显察觉的是, 固体的溶解速度远低于前两组, 在等待了较长时间后仍有大量不溶物, 最后得到黄黑色不均匀的悬浊液.

## 5 结果和讨论

### 5.1 计算合成反应产率

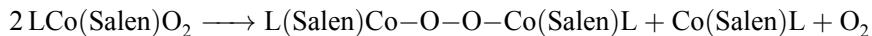
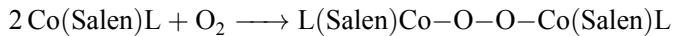
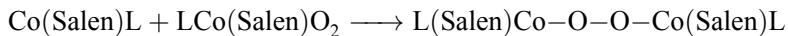
在 4.1 中已经进行了讨论, 合成反应产率为 93.2%.

### 5.2 测定吸氧量的实验记录

在 4.2 中已经进行了详尽的记录.

### 5.3 推导吸氧量 $\Delta n$ 的计算公式和 Schiff 碱的吸氧比率, 写出吸收 $O_2$ 和放出 $O_2$ 过程的反应方程式.

$\Delta n$  的计算公式和 Schiff 碱的吸氧比率已在 4.2 中给出, 吸氧比率为 0.5386. 吸收  $O_2$  和放出  $O_2$  过程的反应方程式如下:



### 5.4 根据吸氧比率分析产物可能的组成, 如果吸氧比率不是简单整数比, 分析可能的原因.

考虑到  $[\text{Co}(\text{Salen})]_2(\text{DMF})_2 \cdot \text{O}_2$  以及  $[\text{Co}(\text{Salen})](\text{DMF}) \cdot \text{O}_2$  对应的吸氧比率为 0.5 和 1, 因此可以判断笔者所得到的产物应该为两者的混合物. 通过简单计算可知, 两者比例分别为 0.0836:1. 倘若遇到非正比的情况, 笔者认为大概率是得到了两种吸氧产物的混合物.

## 6 实验思考题

### 6.1 是否可以用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 进行同样的反应? 为什么?

笔者将从理论角度对这一合成策略进行分析. 在晶体生长过程中, 自发形成晶核的过程称为均匀成核, 从溶液的某些不均匀处(如溶液中的微小机械杂质, 容器壁上的划痕等)生成晶核的过程称为非均匀成核.

处在亚稳区的溶液, 由于某一瞬间的热起伏, 会导致局部分子(或离子)分布的不均匀. 一些分子可能聚集形成团, 形成所谓胚芽(晶核的前体). 胚芽长大还是溶解取决于胚芽的半径是否大于临界半径  $r_e$ . 当胚芽的半径小于  $r_e$  时, 如果胚芽继续增大, 则胚芽处在热力学更不稳定状态, 因此胚芽倾向于溶解, 如图 5 所示. 当胚芽的半径大于  $r_e$  时, 胚芽继续增大使其处于更加稳定的热力学状态, 将形成稳定的晶核.

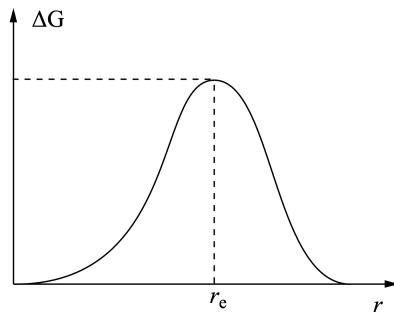


图 5: 胚芽自由能随胚芽半径的变化图

在实际操作过程中,多数实际结晶过程是非均匀成核过程. 当控制条件使整个溶液处于亚稳过饱和状态,且溶液中只有少数几个晶核时,易于形成单晶.

晶体的生长过程一般可分为前体形成(I), 前体快速成核(II)和晶核生长(III)三个阶段, 如图 6 所示. 在区域 I, 反应前体浓度随时间达到临界成核浓度  $c_{\min}$  后, 溶液中即出现晶核. 进入第 II 阶段, 体系内短时大量成核, 致使反应前体浓度降低. 待浓度降低至  $c_{\min}$  之下, 自发成核不再发生, 晶核进入均匀生长阶段(III).

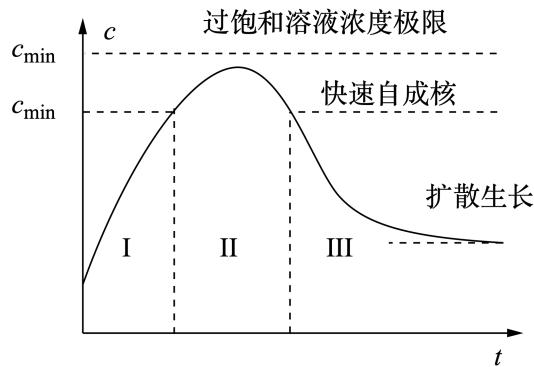


图 6: 晶体的生长过程

假如使用  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  作为合成底料, 则由于在反应一段时间后, 溶液内的 pH 大幅下降 (反应到 10% 时 pH 已经接近于 2), 因此由水杨醛和乙二胺缩合而得到的四齿配体大部分会以中性分子的形式存在 (考虑到大部分醛的  $pK_a$  在 7~9 之间). 因此, 溶液内的  $\text{Co}^{2+}$  会缓慢地与溶液中的极少数酚负离子结合, 故溶液内  $[\text{Co(II)(Salen)}]$  会一直保持在较低的浓度. 根据晶体生长的过程, 由于待结晶物质,  $[\text{Co(II)(Salen)}]$  的浓度一直较低, 因此在进入到第 II 阶段时, 体系内成核数较少, 溶液中的  $[\text{Co(II)(Salen)}]$  也因此只会在少数若干个晶核上进行生长, 得到的固体具有明显的晶状特征. 根据以上推理过程, 在用注射器加入  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  溶液的过程中, 可以不用将较多的精力安排在控制溶液的滴加速度上, 因为溶液本身析出晶体的速度就较慢. 而如果使用  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  作为合成底料, 由水杨醛和乙二胺缩合而得到的四齿配体大部分会以酚负离子的形式存在, 这些酚负离子可以较快地与溶液中的  $\text{Co}^{2+}$  结合, 也因此溶液中的  $[\text{Co(II)(Salen)}]$  的浓度相较于前者更高. 在超过临界成核浓度后, 体系在短时间内会大量成核, 倘若不对滴加速率加以控制, 很有可能得到胶状或者糊状沉淀. 当然, 使用  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  作为合成底料并非百利而无一害. 恰是由于  $[\text{Co(II)(Salen)}]$  会一直保持在较低的

浓度,因此 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 的析出速度会远慢于使用 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为合成底料时的析出速度(根据一些报道,甚至出现了使用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 基本不析出固体的情况<sup>3</sup>)。笔者认为对两种不同底料的选择即使对产物品质以及反应速率的选择,但考虑到本次实验为时间较短的教学实验,且可以通过控制溶液滴加速率的方式间接控制溶液中的 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 浓度,因此笔者认为在此次实验中 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为更优的选择。

## 7 设计实验

### 7.1 合成时加入过量的乙二胺能否同样得到预期产物?

笔者在此次实验中加入了过量的乙二胺(约过量50%, 2.69 mmol),相较于正常组同学的收率以及吸氧比例(73.9%, 0.466),笔者的收率以及吸氧比例明显更高一些。笔者认为可以从以下角度对收率进行解释:由于Salen配体中可以形成较强的六元环氢键,并具有良好的共轭结构,因此即使乙二胺稍过量,在反应条件并没有过于剧烈的情况下,也几乎不会与Salen配体形成1:1的聚合物(笔者有此想到第一次得到的不溶于无水乙醇的固体很有可能是因为乙二胺和苯甲醛反应大量放热后得到的1:1聚合物),而多余的乙二胺就会以单体的形式存在于溶液中,也因此,不少Salen配体的相关合成过程中往往会用过量的乙二胺使配体转化完全。<sup>4</sup>考虑到乙二胺以及Salen配体结构上的差异,笔者认为溶液中的乙二胺可以对 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 的沉淀具有一定的控制作用:由于大环作用<sup>5</sup>带来的熵效应,Salen与 $\text{Co}^{2+}$ 的结合常数大于乙二胺与 $\text{Co}^{2+}$ 的结合常数,但又由于Salen配体内的空腔较小,致使 $\text{Co}^{2+}$ 不容易直接嵌合至配位中心的位置,而乙二胺在溶液中的构象相对较为自由,可以很快地与 $\text{Co}^{2+}$ 形成络合物。如此这般,当向溶液中加入含有 $\text{Co}^{2+}$ 的溶液时,乙二胺会与之结合,但乙二胺与其生成的络合物又会逐渐转变为 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ ,这一点使溶液中的 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 一直维持在一个较低的水平,假如再结合在前文中关于晶体大小和浓度的讨论,不难发现乙二胺通过控制 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 减少了成核过程中的晶核数目,因此使得到的 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 大多为颗粒较大的晶状固体,产率也由此得以提升。

## 参考文献

- [1] Trevor G. Appleton. Oxygen uptake by a cobalt(ii) complex. an undergraduate experiment. *Journal of Chemical Education*, 54(7):443, 07 1977.
- [2] Leonard Klevan, Joseph Peone, and Stanley K. Madan. Molecular oxygen adducts of transition metal complexes. *Journal of Chemical Education*, 50(10):670, 10 1973.
- [3] Xie Junqian, Sun Nabo, Wang Xinyao, and Dong Jiake. Study on the synthesis and application of Co(Salen). *Guangdong Chemical Industry*, 45(17):5–7, 2018.
- [4] Boghaei Daver M. and Mohebi Sajjad. Non-symmetrical tetradentate vanadyl schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene. *Tetrahedron*, 58(26):5357–5366, 2002.

- [5] Dale K. Cabbiness and Dale W. Margerum. Macrocyclic effect on the stability of copper(II) tetramine complexes.  
*Journal of the American Chemical Society*, 91(23):6540–6541, 11 1969.

# 对-叔丁基杯芳烃八分离 C<sub>60</sub>

化学与分子工程学院 杨广青 2000011744

## 1 实验目的

- 了解超分子化学在化学分离中的应用;
- 了解杯芳烃的合成;
- 了解杯芳烃分离C<sub>60</sub> 和C<sub>70</sub> 的原理和方法.

## 2 实验背景

杯芳烃 (Calixarene) 是由苯酚环和亚甲基在酚羟基邻位连接而成的大环分子化合物, 形状恰似中空的茶杯.<sup>1</sup> 杯芳烃可以寄宿其它离子或分子, 形成主客体型的超分子化合物, 被称为是继冠醚和环糊精之后的第三代主体化合物. 在超分子科学的诸多领域中, 如超分子催化, 仿生, 人工模拟酶与分析, 以及纳米结构自组装等, 拥有广泛的应用前景.

富勒烯 (Fullerene) 的常用制备方法有燃烧法和电弧法. 电弧法采用石墨棒电极, 在氮气中经电弧放电生成大量富含富勒烯的烟炱 (5~20ω.%) ; 其中C<sub>60</sub> 约占 80%, C<sub>70</sub> 约占 20%, 及少量的高级富勒烯 (C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub> 等). 放电条件不同, 富勒烯的含量和组成会有所不同. 电弧法可用于在实验室里大量制备C<sub>60</sub>.

烟炱中的富勒烯常用甲苯, 二氧化硫等溶剂提取, 用色谱法和重结晶法进行分离. 色谱分离法可得到高纯的富勒烯产品, 但是每次分离的量相对较少, 周期较长; 使用活性炭为固定相, 可以高效分离出C<sub>60</sub>, 但是C<sub>70</sub> 却会吸附在活性炭上难以洗脱. 重结晶法是一个大量提纯C<sub>60</sub> 和C<sub>70</sub> 的有效方法. 在甲苯, 二硫化碳和邻-二甲苯中, C<sub>60</sub> 的溶解度随温度升高而降低, 而C<sub>70</sub> 在三种溶剂中的溶解度随温度的升高而增加, 因此可利用这个差异进行分级结晶, 实现C<sub>60</sub> 和C<sub>70</sub> 的分离. 这种分级结晶法的特点是, 处理量较大, 但难以兼顾产品的纯度和收率.

因为杯芳烃分子的容积由组成该分子的苯环数决定, 苯环数越大杯容越大. 因此在分离时, 可根据欲分离富勒烯分子的大小, 选择适当大小的杯芳烃分子进行超分子分离, 具有分离效果好, 容量大的特点, 是一种较理想, 规模化分离C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> 的方法.

## 3 实验原理

对-叔丁基杯芳烃是一类最常见的, 有代表性的杯芳烃. 随着烃基的不同或者通过衍生化, 可以获得多种类型的杯芳烃, 它们在极性或非极性溶剂中的溶解性不同, 可以满足各种特定的需求.

杯芳烃能选择性地与C<sub>60</sub> 或C<sub>70</sub> 形成配合物. 对-叔丁基杯 [8] 芳烃与C<sub>60</sub> 形成 1:1 的配合物, 对-叔丁基杯 [6] 芳烃与C<sub>70</sub> 形成 1:2 的配合物. 在对-叔丁基杯 [8] 芳烃中, 八个苯酚单体和八个亚甲基形成环形连接. 由于羟基间形成分子内氢键, 羟基端内缩, 而烃基端的叔丁基间存在相互排斥, 使杯口部向外张, 形成一个杯型的空腔. 该空腔的内径约为 1 nm, C<sub>60</sub> 的直径为 0.68 nm, 较好的适配度保证了对-叔丁基杯 [8] 芳烃 ·C<sub>60</sub> 的生成; 而与其它

大直径的富勒烯分子则很难生成相应的配合物。杯[8]芳烃·富勒烯的配合物，不溶于甲苯，可从甲苯中析出；这些配合物与氯仿发生化学作用，导致配合物的解离，杯芳烃溶于氯仿，而C<sub>60</sub>或C<sub>70</sub>则为沉淀，从而使C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>得到分离。利用这个原理，可以用杯芳烃来分离富勒烯。

富勒烯的杯芳烃分离路线如下：

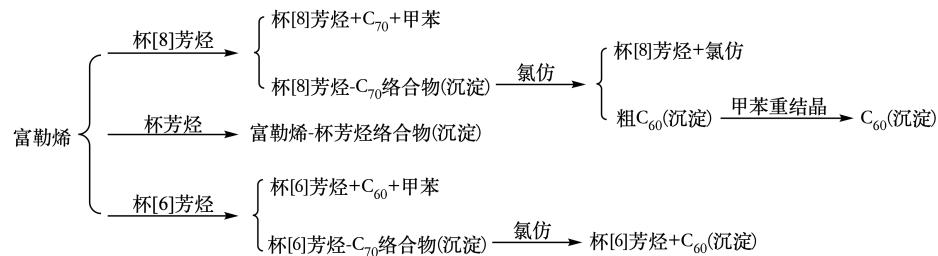


图 1：富勒烯的杯芳烃分离路线示意图

纯C<sub>60</sub>和C<sub>70</sub>溶解在有机溶剂中的颜色分别为绛红色（紫红）和酒红色（棕红），可以用分光光度法测试含量。在纯C<sub>60</sub>溶液中，只要有少量的C<sub>70</sub>的存在，可以导致溶液颜色有显著变化，因此目视比色是一种确定C<sub>60</sub>纯度的快速简便的方法。

## 4 仪器和药品

### 4.1 公用仪器设备

紫外可见光谱仪 (UV-6100×1)，磁力搅拌器 (×1, 配 30 mm 细长磁子)，微量进样器 (100 μL×6)，比色管 (5 mL×8)，石英比色皿 (10 mm×4)，循环水泵 (×3)，量筒 (20 mL×2, 100 mL×2)，含C<sub>70</sub>甲苯回收瓶 (2500 mL×2)，含C<sub>60</sub>甲苯回收瓶 (500 mL×2)，氯仿回收瓶 (500 mL×2)，电子天平 (0.1%×2, 1%×2)，超声波清洗器 (80 KHz×4)，剪刀 (×3)，气流烘干器 (×2)，滤纸 (125 mm)，烧瓶超声固定架 (×1, 自制)，定性滤纸 (12.5cm)，结晶皿 (100 mm×6, 油浴用)，烧杯 (200 mL×6, 水浴用)。

### 4.2 个人用仪器设备

锥形瓶 (150 mL×1, 配橡皮塞)，单口烧瓶 (150 mL×2, 19#, 配橡皮塞)，三角漏斗 (80 mm×1, 40 mm×1)，离心管 (10 mL×6)，玻璃棒 (×2)，试管架，一次性滴管 (×2)，弧形磁子 (20 mm×1)，烧瓶托 (×)，样品瓶 (125 mL×1)，比色管 (5 mL×1)，刻度移液管 (1 mL×1)，容量瓶 (10 mL×1)，铁架台，螺旋夹，烧瓶夹，水银温度计 (150°C×1)。直型冷凝管 (300 mm×1, 19#, 配乳胶管)。

### 4.3 试剂

富勒烯混合物 (100 mg/人)，杯[8]芳烃 (A.R.)，甲苯 (A.R.)，氯仿 (A.R.)，聚乙二醇 ~400(A.R.)。

## 5 实验步骤

### 5.1 从富勒烯混合物中分离和纯化C<sub>60</sub>

称取富勒烯混合物 108 mg 并置于锥形瓶中, 加适量甲苯超声溶解 20~30 min, 配成约含 1 mg/mL C<sub>60</sub> 的溶液, 自然过滤到圆底烧瓶中。滤液中加入稍过量 (1.2~1.5 倍) 对-叔丁基杯 [8] 芳烃 (此处笔者称取了 227 mg 的对-叔丁基杯 [8] 芳烃), 经充分溶解后, 超声 20~30 min 后, 离心去母液。



图 2: 第一次离心后得到的绛红色溶液

用 50 mL 甲苯转移沉淀于圆底烧瓶中, 加热回流至悬浮物充分溶解即可, 溶液颜色变为紫红色 (应避免长时间回流)。将溶液置入超声仪器中超声 20~30 min 后, 出现沉淀状不溶物。离心分离, 除去上清液, 甲苯挥发干后, 得到黄绿色固体。



图 3: 第二次离心后得到的橙黄色溶液

加入 10 mL 甲苯洗涤固体后, 再次离心, 至上清液无色 (需洗涤二次)。转移上清液后, 加入适量 ( $\leq 20 \text{ ml}$ ) 氯仿将固体重新悬浮, 并置于水浴 ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) 加热溶解。溶液颜色将会变为淡紫色, 并有黑色颗粒状固体析出; 冷却至室温后, 离心分离得到黑色固体C<sub>60</sub> 产物。

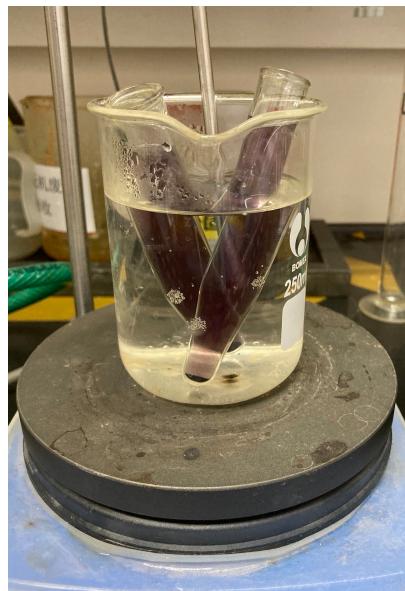


图 4: 水浴加热后得到的紫色上清液以及黑色沉淀

## 5.2 测定产品纯度和含量

黑色固体C<sub>60</sub>产物用少量甲苯溶解, 配置为 50 mL 标准溶液. 先将C<sub>60</sub>母液稀释 200 倍, 用光度法 (UV-6100 分光光度计, 基准物和工作曲线由试验室提供) 测定C<sub>60</sub>溶液浓度. 再将C<sub>60</sub>标准溶液稀释 5 倍通过比色法测定产物纯度 (标准色阶由试验室提供). 剩余C<sub>60</sub>甲苯溶液回收.

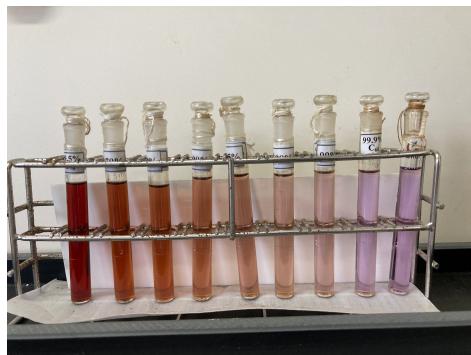


图 5: 产物与标准色阶对比 (最右为笔者得到的C<sub>60</sub>溶液)

由上图可知, 笔者所配置的C<sub>60</sub>标准溶液中C<sub>60</sub>的纯度大概在 99.9% 左右, 同时, 根据光谱仪所测得的数据, 即吸光度  $A = 0.4269$ , 笔者所配置的用于光度法测量的溶液中C<sub>60</sub>的浓度为 0.0056 mg/mL, 折合至原溶液中C<sub>60</sub>的含量为 56 mg. 此外, 笔者配置了一份用于测量紫外可见光谱的C<sub>60</sub>溶液, 在 300~600 nm 这一段范围内测得的紫外可见光谱如下图所示:

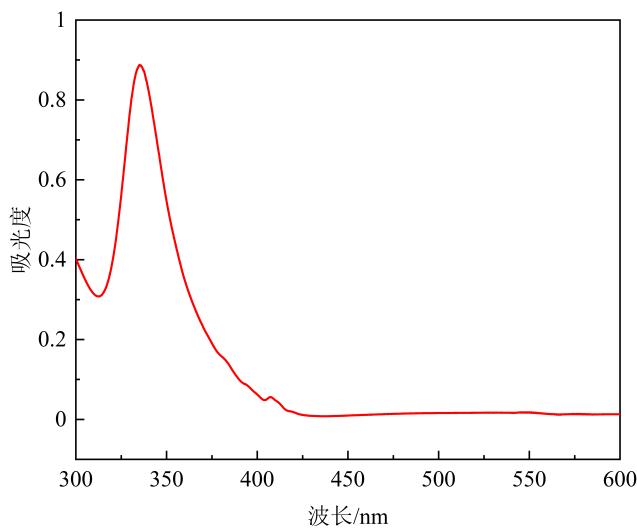


图 6: 所配置C<sub>60</sub> 溶液的紫外可见光谱

不难发现, 虽然在波长为 335 nm 处可以观测到属于C<sub>60</sub> 的典型吸收峰, 但是在波长为 383 nm 处仍然可以观察到微弱的, 且属于C<sub>70</sub> 的典型吸收峰(极其微小的凸起).

考虑到原先混合样品中C<sub>60</sub> 的含量约为 80%, 若以此为真值, 则C<sub>60</sub> 的回收率应该为:

$$\omega = \frac{0.0056 \times 50 \times 10^{-3} \times 200}{108 \times 80\%} \times 100\% = 64.8\%$$

### 5.3 数据及现象分析

#### 5.3.1 加热回流和超声在对-叔丁基杯 [8] 芳烃分离C<sub>60</sub> 和C<sub>70</sub> 中的作用.

加热回流可以提高体系的温度, 增加对-叔丁基杯 [8] 芳烃和C<sub>60</sub> 生成的络合物在甲苯中的溶解度, 再通过降温以实现重结晶的效果. 第一次使用超声是为了加快混合样品在甲苯中的溶解速度, 第二次使用超声是为了加快C<sub>60</sub> 与对-叔丁基杯 [8] 芳烃的结合速率, 而第三次使用超声是为了促进对-叔丁基杯 [8] 芳烃和C<sub>60</sub> 生成的络合物的陈化, 使对-叔丁基杯 [8] 芳烃和C<sub>60</sub> 生成的络合物尽可能脱离溶液体系.

#### 5.3.2 根据附图 2 讨论对-叔丁基杯 [8] 芳烃分离C<sub>60</sub> 和C<sub>70</sub> 的效率, 能否做到C<sub>60</sub> 和C<sub>70</sub> 的完全分离(收率和纯度都达到 99%)? 如何做到?

可以发现, 在两次沉淀后C<sub>60</sub> 的相对含量发生了明显的增加, 而C<sub>70</sub> 的相对含量发生了明显的降低, 同时, C<sub>60</sub>O 的相对含量也表现出不规则变化. 笔者认为, 假如能够成功地实现C<sub>60</sub>O 以及C<sub>60</sub> 的分离工作, 完全可以做到C<sub>60</sub> 的完全分离, 但考虑到除了C<sub>70</sub> 之外该体系中含有不少更高级的富勒烯, 因此仅使用本实验中的方法可能难以实现C<sub>70</sub> 的完全分离.

## 6 实验思考题

### 6.1 杯芳烃分离富勒烯 ( $C_{60}$ 和 $C_{70}$ ) 是否达到了热平衡? 请设计一个实验证明方案.

可以取少量上清液, 先静置一段时间, 观察有无沉淀生成, 然后向其中加入一定量的对-叔丁基杯 [8] 芳烃或  $C_{60}$ (取决于实验中各试剂的用量, 在此处由于笔者使用了过量的对-叔丁基杯 [8] 芳烃, 因此可以考虑加入少量的  $C_{60}$ ), 观察溶液中是否有沉淀生成. 若第一步没有沉淀生成, 而第二部却有沉淀生成, 则说明已经达到了热平衡.

### 6.2 杯 [8] 芳烃和 $C_{60}$ 甲苯溶液在超声作用下生成配合物沉淀, 解释超声在其中所起的作用, 并与其它促进反应的方法(如加热搅拌, 搅拌) 做优劣比较.

在超声作用下, 液体中微气泡核被激活并产生脉动, 表现为膨胀, 收缩和崩溃等动力学过程. 当声压足够大时, 由于声空化效应, 泡核在液体中会产生高温高压, 从而营造出更容易发生化学反应的环境. 相较于加热搅拌等方法, 超声不仅不会大范围改变反应体系的温度, 此外, 超声对溶液各处的影响是十分均匀的, 不会出现局部物质浓度过大等不利于反应的情况.

### 6.3 $C_{70}$ 在杯 [8] 芳烃的配合物中是吸附状态还是配合状态? 如何证明?

应该为吸附状态. 可以先用少量甲苯洗涤黄绿色沉淀, 离心沉淀, 测定上清液中  $C_{70}$  的浓度, 再在倾倒溶液前将整个体系微微加热, 搅拌, 离心沉淀, 测定上清液中  $C_{70}$  的浓度, 若两次上清液中  $C_{70}$  浓度几乎不变, 则说明  $C_{70}$  在杯 [8] 芳烃的配合物中是吸附状态.

### 6.4 影响 $C_{60}$ 纯度的主要因素是什么? 用对-叔丁基杯 [8] 芳烃提纯 $C_{60}$ 有没有极限? 要使 $C_{60}$ 的纯度达到 99% 以上, 重结晶是否必要(最好用实验说明)?

主要影响因素为对-叔丁基杯 [8] 芳烃与  $C_{60}$  以及  $C_{70}$  的结合能力. 就如上一问中所描述的, 即使对-叔丁基杯 [8] 芳烃与  $C_{60}$  的结合能力远高于与  $C_{70}$  的结合能力, 但是不可以避免的, 溶液中过量的对-叔丁基杯 [8] 芳烃会与  $C_{70}$  少量结合, 以及生成的沉淀还会吸附一定量的  $C_{70}$ , 因此对-叔丁基杯 [8] 芳烃提纯  $C_{60}$  是由极限的.

笔者认为, 要使  $C_{60}$  的纯度达到 99% 以上, 十分有必要进行重结晶. 如果仔细观察第一步沉淀后母液的色谱图以及而回流后产物色谱图, 会发现重结晶十分有利于除去体系内的  $C_{70}$ . 虽然仅凭借对-叔丁基杯 [8] 芳烃通过反复萃取理论上也可以达到对应的纯度, 但是在经济层面以及实际操作层面是十分不划算的.

### 6.5 请解释各阶段所生成的沉淀颜色变化的原因.

在前几个阶段中得到的沉淀皆为黄绿色固体, 此时固体的主要成分为对-叔丁基杯 [8] 芳烃和  $C_{60}$  生成的络合物, 而在使用氯仿溶解固体后得到的沉淀是黑色固体, 此时固体的主要成分为没能溶解的  $C_{60}$ , 两种沉淀的主要成分不同, 因此沉淀颜色不同.

## 6.6 本实验甲苯溶液需回收使用,但甲苯中混入少量氯仿就无法完成分离过程,为什么?

因为氯仿不仅是对-叔丁基杯[8]芳烃的良溶剂,氯仿还会与对-叔丁基杯[8]芳烃有一定的次级键作用,从而占据原本用于承接C<sub>60</sub>的位点,使得对-叔丁基杯[8]芳烃不会与C<sub>60</sub>形成预期的络合物,进而无法实现提纯.

## 参考文献

- [1] C. David Gutsche, Balram Dhawan, Kwang Hyun No, and Ramamurthi Muthukrishnan. Calixarenes. 4. the Synthesis, Characterization, and Properties of the Calixarenes from *p*-*tert*-Butylphenol. *Journal of the American Chemical Society*, 103(13):3782–3792, 07 1981.

# 异金属三核氧心羧酸配合物的合成和表征



## 1 实验目的

- 制备系列异金属三核氧心羧酸配合物 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$ (M: Mn(II), Co(II), Ni(II));
- 培养配合物的晶体并观察晶体外形;
- 测定配合物溶液的电子光谱, 研究不同二价金属离子的改变对 $\text{Fe}^{3+}$  的  $d-d$  跃迁的影响.

## 2 实验原理

### 2.1 异金属三核氧心羧酸配合物 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的分子结构与电子结构

金属氧簇 $\text{M}_3\text{O}$  可以看成金属离子水解的中间产物:<sup>7</sup> 随着 pH 的增加, 过渡金属离子与 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  及 $\text{O}^{2-}$  逐步形成二核, 三核, 四核等多核物种, 直至形成氢氧化物沉淀. 在这个过程中, 如果同时存在合适的配体, 通过配位作用, 模板作用等, 则可能稳定其中的多核物种, 得到单一的多核配合物.

图 1 为通过 X-射线单晶结构测定获得的 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  的分子结构:

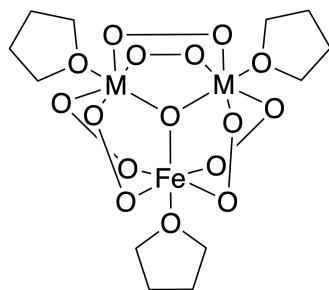


图 1:  $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  的结构 (类似过氧键的结构为 $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ )

属离子处于近似的八面体配位环境中, 金属离子与中心氧原子的键长为 1.91 Å, 与其他氧原子的键长为 2.03 Å, 前者明显比后者为短, 因此中心氧原子和金属离子的化学键与其他氧原子不同.  $\text{M}_3$  三角形边长 3.30 Å. 本实验所合成的三种配合物属异质同晶, 其晶胞参数表明,<sup>7</sup> 从 M=Mn, Co 到 Ni, 晶胞体积逐渐缩小, 反映了随着二价离子半径从 M=Mn, Co 到 Ni 变小, 分子当中 $\text{M}_3\text{O}$  骨架也逐渐缩小.

量子化学研究表,<sup>7</sup> 中心氧原子的  $p_z$  轨道和三个金属离子的  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道形成四中心  $d-p \pi$  键, 金属离子之间通过四中心  $d-p \pi$  键相互影响. 这一四中心  $d-p \pi$  键包括一个成键轨道, 2 个非键轨道, 1 个反键轨道, 可以通过等瓣相似原理, 类比 $\text{C}(\text{CH}_2)_3$  自由基中的  $p-p \pi$  键(图 2).

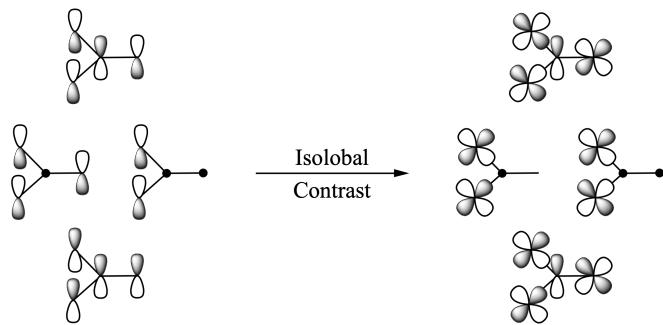
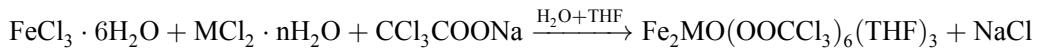


图 2:  $M_3O$  骨架中的  $\pi$  键体系与  $C(CH_2)_3$  骨架中的  $\pi$  键体系彼此等瓣相似

## 2.2 配合物的合成和晶体的培养

本实验通过在反应体系加入强碱弱酸盐  $CCl_3COONa$  来增大介质的 pH, 在配体  $CCl_3COO^-$  存在的情况下, 水解单核过渡金属离子并形成稳定的异金属三核氧心羧酸配合物  $Fe_2MO(OOC\bar{C}l_3)_6(THF)_3$ . 合成路径和反应如下:



配合物在 THF 等极性有机溶剂中具有很大的溶解度, 在水或非极性有机溶剂如正戊烷中溶解度很低. 同时, 反应物中的  $CCl_3COONa$  和过渡金属氯化物在 THF 中具有相当的溶解度, 而反应产物之一的  $NaCl$  在 THF 当中几乎不溶解. 因此, 在大量的 THF 和少量的水组成的介质中, 反应产物之一的  $NaCl$  和未反应的反应物会留存在水相而目标产物则留存 THF 相中, 使反应易于进行.

采用含少量 THF 的正戊烷溶剂培养晶体, 借助于正戊烷的易挥发性和适当降低配合物的溶解度, 可以较快地获得质量好的配合物晶体.

## 2.3 配合物的电子光谱

根据前人的研究工作, 各配合物在约 960 nm 处的吸收峰归属为  $Fe^{3+}$  的谱项  $^6A_1$  到  $^4T_1$  的  $d-d$  跃迁, 该跃迁的能量越大, 相应的配位场分裂能越小(参见  $d^5$  构型的 Tanabe-Sugano 图). 因此, 配合物的电子光谱可反映由于二价金属离子  $M^{2+}$  的改变对  $Fe^{3+}$  的配位场分裂能的影响.

## 3 仪器和药品

### 3.1 公用仪器设备

PE-Lambda35 紫外-可见光谱仪 (PE-Lambda35), 吸收池 ( $10\text{ mm} \times 4$ , 2 套), 双筒体视显微镜 (2), 循环水泵 (3), 水浴加热板 (2), 热风管 (2), 电子天平 ( $0.01\text{ g} \times 6$ ), 保干器 (2), 镜头纸, 滤纸, 称量纸, 塑料滴管.

### 3.2 个人用仪器设备

烧杯 (25 mL×9), 表面皿 (50 mm×3), 量筒 (10 mL×2), 布氏漏斗 (40 mm×1), 吸滤瓶 (100 mL×1), 搅棒 (5), 不锈钢药匙 (3), 高型称量瓶 (9), 搪瓷盘 (1).

### 3.3 试剂

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{NaOH}$  (A.R.),  $\text{Cl}_3\text{COOH}$  (A.R.), 冰醋酸 (A.R.), THF (A.R.), 正戊烷 (A.R.), 无水乙醇 (A.R.), 去离子水<sup>1</sup>

## 4 实验步骤

### 4.1 异金属三核氧心羧酸配合物 $\text{Fe}_2\text{MO(OOCCH}_3)_6(\text{THF})_3$ 的合成

称取 2.0 mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.54 g) 和 1.0 mmol  $\text{MCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ : 0.20 g;  $\text{Co}$ : 0.24 g;  $\text{Ni}$ : 0.24 g) 溶于 5.0 mL THF 和约 0.5mL(不需精确定量) 去离子水中, 搅拌至固体溶解, 为溶液 A.

称取 6.0 mmol  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (0.98 g) 和 6.0 mmol  $\text{NaOH}$  (0.24g) 溶于约 0.5 mL 去离子水中, 搅拌溶解, 为溶液 B.

将溶液 B 趁热滴加入 A 中, 同时不断搅拌, 直到溶液颜色变为深红棕色, 该过程约需 1~3 分钟, 用数滴去离子水洗涤盛放溶液 B 的烧杯, 洗涤液也加入溶液 A 中, 继续搅拌数分钟使反应完全.

用滴管吸出烧杯下层水相弃去(若有机相进入滴管, 可在滴管中使两相分层). 将小烧杯置于水浴加热板(温度设为 90°C) 上, 并对准热风管的出风口, 利用加热板和热风的双重作用加速溶剂挥发, 至烧杯中的固体呈疏松粉末状, 过程中注意避免热风将固体粉末吹出. 用去离子水将烧杯中固体转移, 抽滤, 用去离子水洗涤 2~3 次, 并尽可能抽干, 获得配合物粗品. 干燥, 称重, 计算产率.

### 4.2 配合物晶体的培养

取一匙产品, 加入 3 到 4 滴 THF 和 5 mL 正戊烷, 搅拌 1~2 分钟, 配成饱和溶液, 将溶液过滤到干燥洁净的高型称量瓶中. 每个配合物制备 2 份滤液, 分别敞口静置于两边的通风橱中, 其中一个通风橱开启通风, 另一个通风橱不开启通风. 使溶剂逐渐挥发, 待称量瓶底部出现肉眼可见的晶体时, 观察数分钟, 待晶体数目和尺寸不再明显变化后倒出母液. 在双筒体视显微镜下观察三种配合物晶体, 描述其外型特点.

注意: 为了得到高质量的晶体, 称量瓶在使用前应当按分析化学实验的要求洗涤干净并烘干; 为便于观察, 晶体生长时将称量瓶放在白瓷板上, 观察时不可移动瓶子.

<sup>1</sup>注: 溶剂放入滴瓶 (125 mL×3) 备用, 金属盐研细装 100 mL 磨口瓶,  $\text{Cl}_3\text{COOH}$  于保干器中存放.

### 4.3 配合物光谱的测定

称取 0.15 g 左右产品, 用 4.0 mL THF 溶解; 在光谱仪上分别测定溶液在 700~1100 nm 的吸收光谱并确定吸收谱带的位置, 按 Beer-Lambert 定律 ( $A = \epsilon_\lambda c l$ ) 估算吸收峰对应的吸光系数  $\epsilon_\lambda$ .

## 5 结果与数据处理

### 5.1 数据及现象记录

实验中 3 中不同类型  $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  的相关数据记录如表 1 所示:

表 1: 各药品的称量及不同类型  $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  的产率

M	Mn	Co	Ni
$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0.55	0.57	0.56
$m(\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0.21	0.24	0.24
$V(\text{THF})/\text{mL}$	5.2	5.0	5.0
$m(\text{CCl}_3\text{COOH})/\text{g}$	0.99	1.00	1.02
$m(\text{NaOH})/\text{g}$	0.25	0.26	0.25
$m(\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCl}_3)_6(\text{THF})_3)/\text{g}$	0.62	0.96	0.25
Yield/%	45.1	67.2	59.9

根据多名小组成员的测量结果, 得到的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示, 其中  $\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{OOCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  在  $\lambda = 935 \text{ nm}$  处有一明显吸收峰. 笔者根据自己所称量的  $\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{OOCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  的质量为 0.16 g, 且配置后得到的溶液的体积为 4.0 mL, 根据 Lambert-Beer 定律, 可以大致算出  $\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{OOCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  的吸光系数  $\epsilon_\lambda = 2.6 \times 10^1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

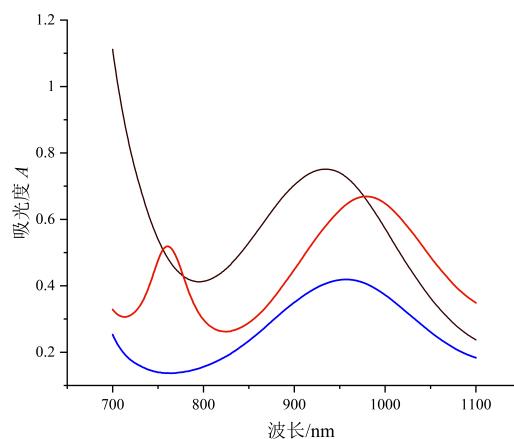


图 3: 三种配合物的紫外-可见吸收光谱, 其中黑色, 红色与蓝色的谱线分别为  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$  与  $\text{Co}$  的吸收谱线

笔者在蒸发溶剂后得到的晶体如图 4, 图 5 所示: 尽管根据相关报道, 得到的晶体属六方晶族, 应该具有明

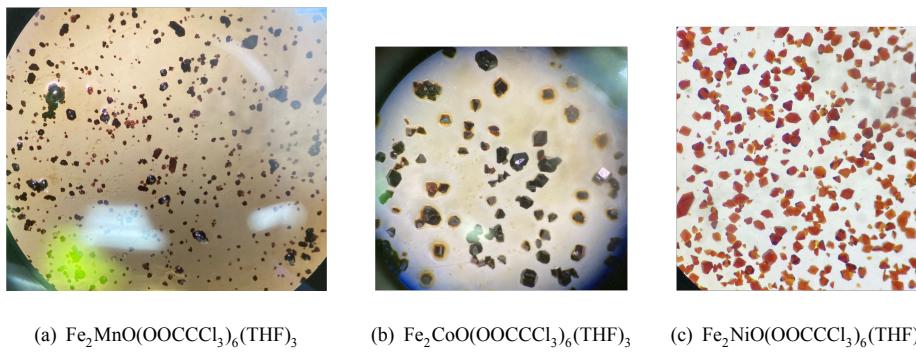


图 4: 得到的不同类型 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  晶体 (通风的通风橱内制备)

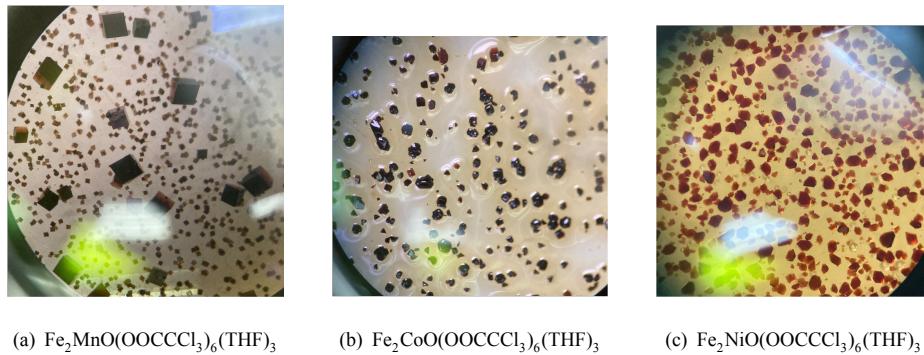


图 5: 得到的不同类型 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$  晶体 (未通风的通风橱内制备)

显的三重轴或者六重轴对称性, 但碍于晶体尺寸过小, 笔者并没有观察到较为明显的对称轴. 笔者认为可能需要对晶体进行进一步的培养, 或者通过 XDR 等分析手段才能对晶体性质进行更深一层的理解.

## 5.2 结果与现象分析

### 5.2.1 对所得晶体形状的讨论

在笔者所制备的六种晶体中, 明显可以观察到, 在通风的通风橱中所制备的晶体晶粒较小, 外形相对较不规则, 而在未通风的通风橱中所制备的晶体晶粒较大, 外形对称性较高. 这一点可以从物质的结晶原理这一角度得以解释 (图 6):

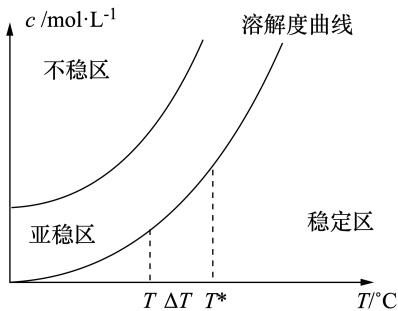


图 6: 溶液状态示意图

晶体生长的驱动力正比于溶液的过饱和度。当溶液未过饱和时，溶液保持稳定，晶体不会从溶液中析出；当溶液进入过饱和状态时，晶体将从溶液中析出。但过饱和溶液又可以进一步区分为亚稳区和不稳区。处于亚稳区时，溶液不会自发析出晶体；但当溶液中存在晶核（或其它机械杂质）时，过饱和溶液所溶解的溶质会在晶核（或机械杂质）上生长。当溶液处于不稳区时，溶液会自发析出晶体。一般来说，生长晶体的关键就是让晶体长期处于亚稳区中，既避免体系快速进入不稳区，致“雪崩”现象发生，同时也需要保证晶体可以不断地从期望的位置析出。

再来对比在通风的通风橱中所制备的晶体以及在未通风的通风橱中所制备的晶体。在通风的通风橱中，由于空气流速较大，使溶液中的正戊烷成分挥发速度增加，从而使溶液整体挥发速度较快，也因此导致溶液很容易达到过饱和状态，并具有较高的不饱和度，进而导致溶液在某一阶段很有可能会含有大量晶核。而在未通风的通风橱内，溶液挥发速度较慢，使溶液一直处于相对较为稳定的过饱和态，因此溶质析出的速度较为均一，得到的晶体较大且较为规整。

### 5.2.2 根据配位场理论，解释不同二价离子 $M^{2+}$ 对 $Fe^{3+}$ 的 $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$ 跃迁吸收峰位置的影响

早在 1981 年，Blake 等人<sup>7</sup>就注意到不同的  $Fe_2MO(OOCCCl_3)_6(THF)_3$  类别的三核氧心羧酸配合物的吸收光谱之间有一些微妙的差异，他认为这一现象与先前 Ferguson 等人<sup>8</sup>发现的掺杂  $Ni^{2+}$  或  $Mn^{2+}$  引发的吸收光谱变化都源自于结构内的“超交换作用”。为了具体探明这一超交换作用的具体内含，Blake 通过测定  $Fe_2MO(OOCCH_3)_6(H_2O)_3$  类配合物磁学性质的方法计算出配合物内不同阳离子之间的交换常数，并明显观察到  $Fe^{3+}$ - $Fe^{3+}$  之间的相互作用 ( $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ ) 显著大于  $Fe^{3+}$ - $M^{2+}$  ( $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ )。考虑到羧酸根配体结构的复杂性，Blake 等人否定了通过羧酸根配体进行的超交换作用，并认为是因为氧原子的原子轨道与  $Fe^{3+}$  以及  $M^{2+}$  原子轨道形成的  $\sigma$  重叠或  $\pi$  重叠引起超交换作用。

随后在 1982 年，Blake 等人<sup>9</sup>又合成了一系列具有  $Fe_2MO(OOCCH_3)_6(py)_3$  结构的配合物，并测定了对应的吸收光谱。根据配位场理论，由于吡啶配体与水配体具有不同的  $\pi$  给体性质，因此会使  $t_{2g}$  轨道与  $e_g^*$  轨道之间的能量差发生显著变化。在将原本的水配体换为吡啶配体后，样品的吸收峰波数发生了增加，说明除了因为配体自身的电子性质引起的影响外，配体的交换还增强了  $Fe^{3+}$ - $Fe^{3+}$  超交换作用，这一点暗示着所谓的超交换作用或许与  $Fe$ - $O$   $\pi$  键有着密不可分的关系。此外，Blake 还注意到原本应自选禁阻的  $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_{1g}$  跃迁方式在  $Fe_2NiO(OOCCH_3)_6(py)_3$  中找到了明显的对应吸收峰，再一次验证了配合物内很可能存在  $Fe$ - $Ni$  超交换作

用。

1985 年, Blake 等人<sup>7</sup>借助理论化学的方法, 结合分子磁学, 通过计算证明了所谓了“超交换作用”其实源自于铁原子  $d_yz$  以及  $d_xz$  与氧原子  $p$  轨道的重叠作用。1990 年, 余秀芬, 王哲民等人<sup>7</sup>利用等瓣相似原理也同样解释了在一现象。在王哲民的解释中, 他们认为中心氧原子的  $p_z$  轨道和三个金属离子的  $d_{xz}$  或  $d_{yz}$  轨道形成四中心  $d-p \pi$  键, 金属离子之间通过四中心  $d-p \pi$  键相互影响。这一四中心  $d-p \pi$  键包括一个成键轨道, 2 个非键轨道, 1 个反键轨道, 可以通过等瓣相似原理, 类比  $\text{C}(\text{CH}_2)_3$  自由基中的  $p-p \pi$  键。随着核电荷数的增加, Mn, Co 以及 Ni 分别会向  $\pi$  键轨道中填入 1, 2 和 2 个电子, 考虑到原先仅凭借氧原子以及铁原子所提供的电子已经填满了  $\pi$  键的成键轨道, 因此在引入额外电子的情况下只会降低  $\pi$  键键级(考虑到填入的轨道近似于非键轨道, 因此效果并没有填入反键轨道那般明显)。而正是由于  $\pi$  键键级的降低, 使中心氧原子逐渐疏远于周边的金属原子。考虑到氧原子是一个非常好的  $\pi$  给体, 因此在中心氧原子疏远后金属的分裂能会少量增加, 也就说明了为什么含 Mn 配合物的吸收波长显著小于含 Ni 和 Co 配合物的吸收波长。

在 Prodius 的报道<sup>7</sup>中, 曾对  $\text{Fe}_2\text{MO(OOCR)}_6\text{L}_3$  中  $\text{M} = \text{Cu}$  的配合物的结构参数进行了一系列的测定。Prodius 发现, 作为桥联原子的氧原子明显偏离了  $\text{Fe}_2\text{Cu}$  平面, 此外铜原子与氧原子之间的距离约为 189 pm, 几乎和一般的配合物中的铜氧单键相差无几, 说明四中心  $d-p \pi$  键的成键作用基本已经消失殆尽。此外, Prodius 还注意到当  $\text{M} = \text{Cu}$  时所制得的化合物在水相中较为不稳定, 技能在惰性有机相中保存, 进一步佐证了铜原子与氧原子之间的成键作用较弱。此外, 在 Prodius 的另一篇报道<sup>7</sup>中, 他同样对  $\text{M} = \text{Zn}$  的配合物的结构参数进行了一系列的测定, 得到了与  $\text{M} = \text{Cu}$  相似的结果。这一特点同样可以从王哲民等人的计算结果进行解释: 由于 Cu 与 Zn 有较多的  $d$  电子, 当这些  $d$  电子填入四中心  $d-p \pi$  键对应的轨道时, 不仅填满了成键轨道, 同样地也将反键轨道填满, 因此使  $\pi$  键的总键级近似于 0, 从而导致配合物结构的异常以及配合物性质的不稳定。

### 5.2.3 高质量的晶体的获得方法

在对所得晶体形状的讨论中, 笔者已经对不同环境下得到的晶体进行了较为初步的讨论, 接下来笔者将结合笔者和一些同学交流以及笔者所记录的其他同学得到的晶体的形状进行进一步讨论。

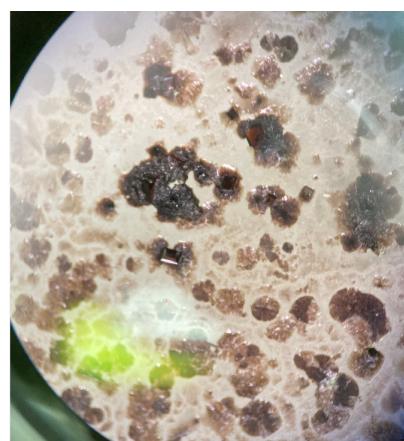


图 7: 溶液完全蒸干后得到的结晶

图 7 为一名同学将溶液完全蒸干后得到的结晶, 尽管可以看出有一些较为明显的晶粒, 但是在晶粒的周围

也有不少不规则生长的固体, 呈散射状展开。笔者认为可能是因为在溶剂完全蒸发前, 溶液的过饱和度过高, 因此导致溶液由亚稳区直接进入不稳区, 进而导致大量固体在各种可以生长的表面析出, 最后也因此无法得到预期的晶体。



图 8: 称量瓶内有机械杂质时得到的结晶

图 8 为另一名同学得到的结晶, 通过显微镜不难发现称量瓶在操作过程中引入了少量的机械杂质(头发), 因此自然地也可以认为起初溶液中亦可能混有诸如灰尘等其他机械杂质。可以看出, 虽然可以大致看出得到的固体有类似于晶体的形状, 但得到的固体大多为外表没有那么规则的多晶, 且固体的析出分布非常不具有规律性, 几乎可以视作在容器内随机析出的结果。笔者认为图片中较大的多晶可能为以某一机械杂质为晶核所形成的单晶, 而其他的较小但较规则的单晶可能为溶液自然析出的结果。

根据以上分析以及讨论, 笔者认为在结晶过程中务必要保持结晶容器内部的清洁, 此外, 在结晶的收尾阶段不应该将溶剂完全蒸干, 应保留在溶液内还有一定量的母液时取出晶体, 避免最后阶段溶液中无序析出的固体污染晶体。

#### 5.2.4 三核氧心羧酸配合物的合成方法

自 Weinland 等人<sup>7</sup>于 1908 年合成了第一例三核氧心羧酸配合物后, 化学工作者一直在水相中探索诸类三核氧心羧酸配合物的合成方法,<sup>7</sup>包括 Weinland 等人<sup>7</sup>于 1928 年合成了第一例异金属三核氧心羧酸配合物。这一类合成方法的普遍特点是: 先将金属离子与桥联配体分别配置为对应的水溶液, 再在小心控制 pH 的情况下将两种溶液混合, 倘若需要将配合物进行纯化, 考虑到配合物自身极性较小, 可以用苯等非极性有机溶剂对配合物进行萃取并重结晶。<sup>7</sup>但在这种情况下, 除了桥联配体以及中心氧原子外的末端配体仅可能为  $\text{H}_2\text{O}$  或者对应的桥联配体。因此 Weinland 又将溶解金属离子的溶剂换为了其他有机溶剂(如吡啶等), 成功合成了含有其他末端配体的配合物。<sup>7</sup>考虑到含有一些金属的异金属三核氧心羧酸配合物稳定性较差, Prodius 等人<sup>7</sup>将配合反应的介质从水相转移到了有机相中, 从而避免了得到的配合物发生进一步的水解。

综上所述, 三核氧心羧酸配合物的合成完全可以理解为对金属不完全水解过程的控制, 其中不仅需要为金属提供合适的配体以及适中的酸碱度, 还需要根据配合物稳定性的差异, 将配合物转移至稳定的介质中。本次实验中也有一些相同观念的体现, 例如在配置  $\text{CCl}_3\text{COONa}$  溶液的过程中, 既需要避免溶液 pH 过高导致  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,

$M(OH)_2$  一类化合物的生成, 亦需要避免溶液 pH 过低导致异金属三核氧心羧酸配合物被水相中的 HCl 酸化并被分解.

# Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的合成与表征



## 1 实验目的

- 合成Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 学习无氧合成技术;
- 测定Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的磁化率, 了解物质的磁性;
- 了解Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 中多重金属键的成键和结构特征.

## 2 实验原理

### 2.1 磁化率与分子磁矩

物质的磁性是物质内部带电粒子的运动产生的, 任何带电粒子的运动都必然在它周围的空间产生磁场. 置于磁场中的物质会感应出一个附加磁场  $H'$ , 这时物质内部的磁场强度  $B$  等于外加磁场强度  $H$  与附加磁场强度  $H'$  之和, 即:

$$B = H + H' = H + 4\pi\kappa H \quad (1)$$

$B$  又称为磁感应强度;  $\kappa$  为物质的体积磁化率, 它是单位体积内磁场强度的变化.

在化学上常用比磁化率  $\chi$  和摩尔磁化率  $\chi_m$  表征物质的磁性, 它们的定义是:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad (2)$$

$$\chi_m = \chi M = \frac{\kappa}{\rho} M \quad (3)$$

式中  $\rho$  是物质的密度,  $M$  是物质的摩尔质量,  $\chi_m$  是 1 摩尔物质磁化能力的量度.

物质的摩尔磁化率  $\chi_m$  为摩尔顺磁磁化率  $\chi_{\text{顺}}$  和摩尔反磁磁化率  $\chi_{\text{反}}$  之和, 即:

$$\chi_m = \chi_{\text{顺}} + \chi_{\text{反}} \quad (4)$$

反磁磁化率是由分子中的诱导磁矩产生. 当分子中的所有电子都自旋成对时, 分子处于自旋单重态, 没有永久磁矩, 但在外加磁场的诱导下, 电子的轨道运动在磁场方向出现净的轨道磁矩, 方向与外加磁场相反. 因此在宏观上物质表现出反磁性.

化合物的摩尔反磁磁化率与温度无关, 且具有加和性, 即分子的摩尔反磁磁化率等于组成分子的离子(或原子)的摩尔反磁磁化率与配体的摩尔反磁磁化率之和:

$$\chi_{\text{反}} = \sum n_A \chi_A + \sum n_B \chi_B \quad (5)$$

式中  $n_A$  为分子中摩尔磁化率为  $\chi_A$  的离子/原子数,  $n_B$  为分子中摩尔磁化率为  $\chi_B$  的配体数. 因此摩尔反磁磁化率可以通过计算获得, 摩尔反磁磁化率均小于零.

顺磁磁化率是由分子中的永久磁矩产生。当分子中有自旋未成对电子时，分子具有净自旋磁矩，同时如果电子的轨道角动量平均值不为零，则电子的轨道运动也对分子磁矩有贡献。因此含未成对电子的分子的磁矩  $\mu_m$  等于未成对电子自旋磁矩  $\mu_s$  和轨道磁矩  $\mu_L$  的矢量和：

$$\mu_m = \mu_s + \mu_L \quad (6)$$

$\mu_m$  是分子的永久磁矩，分子的热运动使这些永久磁矩随机取向，对外不显磁性。第四周期过渡元素化合物的顺磁磁化率主要由分子中电子自旋贡献，因此当分子中不存在轨道磁矩，或者轨道磁矩与自旋磁矩相比可以忽略，则分子磁矩  $\mu_m$  与未成对电子数的关系为：

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)}\mu_B \quad (7)$$

## 2.2 $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是一种深红色的晶体，早在 1844 年该化合物就已被发现，但其金属-金属多重键的性质和正确的结构却是在二十世纪 70 年代初才被确定下来。

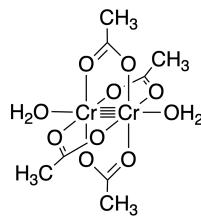
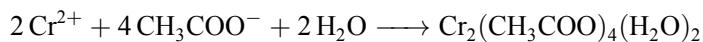
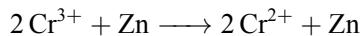


图 1:  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分子的结构

$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是最稳定的亚铬化合物之一，但仍易被空气中的氧气氧化，因此须在隔绝空气的条件下用 Cr(III) 盐溶液还原制备。本实验用 Zn 做还原剂制备  $\text{CrCl}_2$ ，再将  $\text{CrCl}_2$  与  $\text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液反应。因产物在水中的溶解度较小，混和后即从溶液中析出，从而与  $\text{Zn}^{2+}$  分离：



$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是  $\text{Cr}_2(\text{RCOO})_4\text{L}_2$  型化合物中最重要的一种。分子中 Cr-Cr 键的距离为 236 pm，短于金属中 Cr-Cr 键的距离 249 pm，这表明在  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分子中的 Cr-Cr 间存在强相互作用。一般认为在  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分子中， $d^4$  构型的 Cr(II) 通过形成金属-金属多重键实现  $d$  电子的完全配对，因此呈现反磁性。<sup>1</sup>

## 3 仪器和药品

### 3.1 公用仪器设备

磁天平 ( $\times 6$ )，电子天平 ( $1\% \times 2$ )，氮气钢瓶 ( $\times 1$ )，循环水泵 ( $\times 3$ )，气流干燥器 ( $\times 1$ )。

### 3.2 个人用仪器设备

磁力搅拌器 ( $\times 1$ ), 反应器 ( $\times 1$ ), 砂滤漏斗 ( $\times 1$ ), 吸滤瓶 (250 mL  $\times 1$ ), 磁子 (20 mm  $\times 2$ ), 长颈漏斗 (50 mm  $\times 1$ ), 烧杯 (50 mL  $\times 2$ ), 烧杯 (500 mL  $\times 1$ ), 恒压加液漏斗 (10 mL  $\times 1$ ), 量筒 (5 mL  $\times 1$ ), 量筒 (10 mL  $\times 1$ ), 搅棒 ( $\times 2$ ), 样品管 (测磁化率用  $\times 1$ ), 铁架台 ( $\times 1$ ), 螺旋夹 ( $\times 1$ ), 双顶丝 ( $\times 1$ ), 气袋 ( $\times 1$ ).

### 3.3 试剂

$\text{CrCl}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (A.R.),  $\text{Zn}$ (A.R.),  $\text{CH}_3\text{COONa}$ (A.R.), 盐酸 (A.R.), 无水乙醇 (A.R.), 无水乙醚 (A.R.), Mohr 盐 (A.R.).

## 4 实验步骤

### 4.1 $\text{CrCl}_2$

的合成

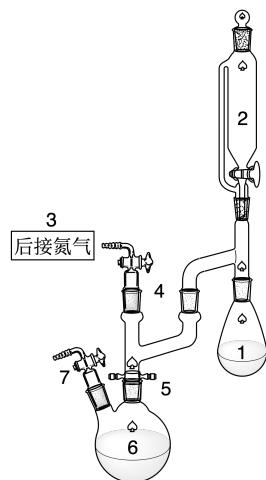


图 2: 反应装置示意图 (Chemdraw 里面没有砂芯等仪器的示意图, 就先意思一下 [挠头])

称取 3.86 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (0.0144 mol) 溶于 10 mL 去离子水, 将所得溶液, 3.65 g  $\text{Zn}$ (0.055 mol) 粒及搅拌磁子加入反应管 1 中; 在 1.8 mL 浓盐酸和 20 mL 去离子水的混合液中, 搅拌下加入 12.64 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$ (0.154 mol) 至溶解, 然后将溶液移入反应管 6 中, 并在 6 中加入一个搅拌磁子; 取 4.8 mL 浓盐酸加到恒压加液漏斗 2 中。在气袋 3 中充入一定量  $\text{N}_2$ , 按图 2 接好反应系统, 将 6 置于大烧杯中, 检漏后关闭全部二通活塞。启动水泵, 打开活塞 7, 抽出系统中的空气。关闭活塞 7, 打开活塞 4 充入  $\text{N}_2$ , 再关闭活塞 4, 打开活塞 7 抽气。如此重复 5 次, 随后关闭活塞 4 与活塞 7, 并将活塞 7 与液封装置连接。将电磁搅拌的中心对准反应管 1 的中心, 开动电磁搅拌, 先将反应管 1 倾斜一个角度, 使盐酸顺壁留下, 避免因为滴入溶液导致含有  $\text{Cr}^{3+}$  的溶液溅出。将约 1/4(1.2 mL) 的盐酸加入到反应管 1 中, 避免因为加入过多盐酸导致下方溶液爆沸, 随即开始计时, 并分别在第 10 min, 20 min 以及 25 min 分三次加入剩余的盐酸, 此时溶液逐渐由墨绿色转变为天蓝色, 即得  $\text{Cr(II)}$  溶液。



(a) 反应 15 min 后的反应体系

(b) 反应 25 min 后的反应体系

图 3: 反应体系的颜色转变

#### 4.2 Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的合成

在上一步快结束前, 将近沸热水倒入反应管 6 所在大烧杯中加热CH<sub>3</sub>COONa 溶液。待上一步完成后, 立即将大烧杯和反应管 6 移到电磁搅拌器上, 启动电磁搅拌器的加热部分。先将反应管 1 转动, 使反应溶液将一段内管浸湿, 再反应一小段时间后将反应管 1 转动一个较大的角度, 使 Cr(II) 溶液通过玻璃砂板 5 缓慢滴入反应管 6 中, 注意不应当使溶液经过砂芯滴入反应管 6 的速率过快, 需要手动调整反应管 1 的倾斜角度。在滴入溶液后反应管 6 中逐渐生成大量针状晶体。待 Cr(II) 溶液滴加完毕, 停止加热, 开动电磁搅拌缓慢搅动晶状沉淀约 1 min, 关闭活塞 7, 并采用梯度降温的方式以确保晶粒大小尽可能大 (空气浴 → 湿纸巾包裹 → 水浴 → 冷水浴), 最后将反应管 6 置于冰水中冷却至低于室温。

#### 4.3 Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的过滤和干燥

将干燥砂漏斗和带活塞的上橡皮塞一同称重 (136.80 g), 随后将Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 结晶及母液一同转移入玻璃砂漏斗。打开水泵, 慢慢打开活塞滤出母液, 注意在抽滤过程中需要保证页面高于固体, 沉淀用无氧冰纯水洗两次 (每次 6 mL), 再用无水乙醇和无水乙醚各洗两次 (每次 ~4 mL), 在用无氧冰纯水洗涤过程中, 洗涤液先呈 Cr(III) 特有的翠绿色, 随后逐渐变为浅红色, 此时转用无水乙醇进行洗涤, 洗涤液的颜色逐渐由浅红色变为酒红色, 此时再转用无水乙醚进行洗涤, 洗涤液的颜色也逐渐由酒红色变为无色。.

最后一次乙醚洗完后, 继续添加乙醚直至充满半个砂芯漏斗 (为了减小漏斗中的空气柱长度), 用上橡皮塞塞住砂漏斗管口, 用水泵减压, 抽去过滤管中残存的乙醚, 保持减压 1 min, 关闭下活塞, 将上活塞与N<sub>2</sub> 连通, 打开上活塞通入N<sub>2</sub>, 此时观察到了非常明显的扬尘现象, 即固体颗粒被N<sub>2</sub> 冲起。关闭上活塞, 打开下活塞再次减压; 重复上述过程 5 次使产物彻底干燥后, 使漏斗中保持一大气压N<sub>2</sub>, 称重, 称得干燥砂漏斗, 带活塞的上橡皮塞与产物共重 138.97 g, 产率为:

$$\omega = \frac{(138.97 - 136.80)/376.20}{3.86/195.54} \times 100\% = 80.1\%$$

操作过程中应尽量避免样品接触空气。

#### 4.4 磁化率的测定

本实验使用 Gouy 天平法测量磁化率。其基本原理为，当样品一端处在磁场中心（磁场强度为  $H_1$ ），而另一端处在磁场边缘（磁场强度为  $H_0$ ），样品中的感应磁场将与外磁场产生相互作用，使样品受到力  $F$  的作用。

$$F = -0.5(\kappa - \kappa_0)A(H_1^2 - H_0^2) \quad (8)$$

式中  $\kappa$  是样品的磁化率， $\kappa_0$  是被样品排开的气体的磁化率， $A$  为样品管的截面积。如果在  $N_2$  中测量， $\kappa_0$  可以忽略不计。如果  $H_0 \ll H_1$  则  $H_0$  也可忽略，因此上式可以简化为：

$$F = -0.5\kappa H^2 A \quad (9)$$

样品在磁场中受到的作用力  $F$  可以在有磁场和无磁场时的两次测量获得，即：

$$F = (\Delta W_1 - \Delta W_0)g \quad (10)$$

式中  $\Delta W_1$  为内装待测样品的样品管在有磁场和无磁场时的质量差， $\Delta W_0$  为空样品管在有磁场和无磁场时的质量差， $g$  为重力加速度。

联立 (9) 式和 (10) 式，可以导出样品的磁化率：

$$\kappa_{\text{样}} = \frac{\kappa_{\text{标}} F_{\text{样}}}{F_{\text{标}}} = \frac{\kappa_{\text{标}} (\Delta W_1 - \Delta W_0)}{(\Delta W_2 - \Delta W_0)} \quad (11)$$

式中  $\Delta W_2$  是内装标准样品的样品管在有磁场和无磁场时的质量差。

样品的摩尔磁化率为：

$$\chi_m = \frac{\chi_{\text{Mohr}} M W_{\text{标}} (\Delta W_1 - \Delta W_0)}{W_{\text{样}} (\Delta W_2 - \Delta W_0)} \quad (12)$$

式中  $W_{\text{标}}$  和  $W_{\text{样}}$  分别为标准样品和被测样品在无磁场下的重量， $\chi_{\text{Mohr}}$  是标准样品 Mohr 盐的比磁化率。

准备好干燥样品管和装样漏斗。在通风橱中，将样品通过装样漏斗装入样品管/ 将装好的样品管挂在磁天平的钩上（注意：样品管的底部应在极缝中心处），在励磁电流分别为 0.0 A, 3.0 A, 4.5 A 的磁场下测定其质量（重复 2 次），并记录此时的室温  $T$ 。注意：改变电流时，调整速度应适当加快（特别是测量反磁性物质时），以减少测量误差。

回收样品管中的  $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ ，将样品管擦干，将样品管挂在磁天平上，重复前述测量过程。

将研细的 Mohr 盐装入同一个样品管中，装样高度和测量高度均与前次保持一致，重复前述测量过程。

根据以上实验结果计算  $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$  的磁化率，Cr 的有效磁矩和不成对电子数。记录到的数据如下表所示：

#### 4.5 数据及现象分析

本次拟采用励磁电流为 4.50 A 以及样品 1 对应的数据计算笔者所制备样品的未成对电子数。

根据讲义所提供的公式，可以算出 Mohr 盐的比磁化率为：

$$\chi_{\text{Mohr}} = \frac{4\pi \times 9500 \times 10^{-9}}{T + 1} = \frac{4\pi \times 9500 \times 10^{-9}}{273.15 + 27.5 + 1} = 3.958 \times 10^{-7} (m^3 \cdot kg^{-1})$$

表 1: 第 3 号天平, 室温 27.5°C(室温一直在升高, 笔者离开时已经到达了 27.9°C)

质量 (g)\励磁电流 (A)	0	3.00	4.50	5.00(停 10 s)	4.50	3.00	0
空管	10.9181	10.9177	10.9168	10.9162	10.9167	10.9177	10.9181
空管 + 样品 1	12.1982	12.9183	12.1984	12.1985	12.1984	12.1983	12.1983
空管 + 样品 2	12.1986	12.1990	12.1992	12.1994	12.1995	12.1994	12.1988
空管 + Mohr 盐 1	14.7661	14.8533	14.9576	15.0005	14.9605	14.8550	14.7665
空管 + Mohr 盐 2	14.7831	14.8703	14.9734	15.0165	14.9763	14.8715	14.7840

结合附录 1 以及公式 (5) 可以算出  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的反磁磁化率:

$$\chi_{\text{反}} = \sum n_A \chi_A + \sum n_B \chi_B = -2.023 \times 10^{-9} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

再根据式 (12) 可以算出  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的摩尔磁化率:

$$\begin{aligned} \chi_m &= \frac{\chi_{\text{Mohr}} M W_{\text{标}} (\Delta W_1 - \Delta W_0)}{W_{\text{样}} (\Delta W_2 - \Delta W_0)} \\ &= 3.958 \times 10^{-7} \times 376.2 \times 10^{-2} \times \frac{(14.7837 - 10.9181) \times (12.1984 - 12.1982)}{(12.1982 - 10.9181) \times (14.9734 - 14.7837)} \\ &= 4.741 \times 10^{-9} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

进而根据式 (4) 推得  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  样品的摩尔顺磁磁化率:

$$\chi_{\text{顺}} = \chi_m - \chi_{\text{反}} = 4.741 \times 10^{-9} + 2.023 \times 10^{-9} = 6.764 \times 10^{-9} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

根据 Curie 定律:

$$\chi_{\text{顺}} = \frac{N_A \mu_m^2 m \mu_0}{3kT} \quad (13)$$

再联合式 (7), 可以算出  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  样品的未成对电子数:

$$n = (1 + 797.7^2 \chi_{\text{顺}} T)^{1/2} - 1 = (1 + 797.7^2 \times 6.764 \times 10^{-9} \times (273.15 + 27.5))^{1/2} - 1 = 0.514$$

即由电子自旋所贡献的有效磁矩为:

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)} = 0.88 \mu_B$$

与文献报道的  $0.53 \mu_B$  仍有一定的差距. 不过考虑到笔者在装填样品时有意将样品敦实, 浪费了一点时间, 造成了部分样品的氧化, 笔者认为这一部分误差仍在可接受范围之内.

## 5 实验思考题

### 5.1 通过 Cu(II) 和 Cr(II) 的单核和双核配合物磁化率数值的比较, 讨论双核配合物的成键特征.

不难注意到, 大部分双核金属配合物中金属之间的距离都小于金属单质中金属原子之间的距离, 因此可以初步认为这些双核金属配合物中金属存在一定的相互作用, 且考虑到双核金属配合物大多为反磁性, 这些很有

可能是通过  $d$  轨道形成金属-金属键实现的。而 Cu(II) 双核配合物则比较特殊，不仅两个铜原子之间的距离稍微大于 Cu 单质中铜原子之间的距离，其有效磁矩也与单核配合物相差不大，因此可以认为两个铜原子间没有类似于金属-金属键的相互作用。

### 参考文献

- [1] Charles G. Young. A Convenient Schlenk Line Synthesis of  $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Chemical Education*, 65(10):918, 10 1988.