

实验二异金属三核氧心羧酸配合物的合成和表征 [1]

王崇斌 1800011716

2021 年 4 月 9 日

1 实验原理

1.1 三核氧心羧酸配合物的几何结构和成键特点

三核氧心过渡金属羧酸配合物是一种常见的过渡金属多核配合物，其化学式可以写为 $M_3O(OOCR)_6L_3$ 。本实验中合成的 $Fe_2MO(OOCCl_3)_6(THF)_3$ ($M = Co, Ni, Mn$) 就是其中一种，三个金属离子近似构成等边三角形，氧原子位于三角形的中心，每个金属离子近似处于八面体的配位环境中，如下图所示：

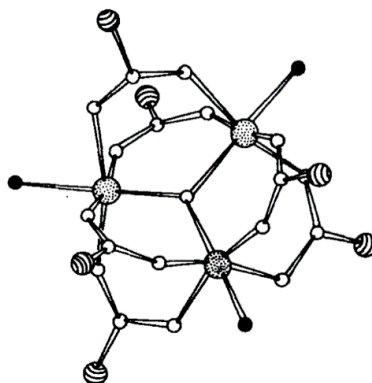


图 1: 三羧酸氧心配合物的结构示意图

同一个配合物中的三个金属离子不同，引入了结构中的非对称因素，当 $M=Co$ 时，金属离子与中心氧原子的距离为 1.91 埃，与其他氧原子的距离则是 2.03 埃，实验数据证实了这种不对称性。量子化学计算表明， M_3O 骨架中，中心氧原子的 p_z 轨道和三个金属离子的 d_{xy} , d_{yz} 轨道形成四中心的 $d-p \pi$ 键，增大了 $M-O$ 的键级，稳定了三角形骨架结构，也使金属离子通过四中心的 $d-p \pi$ 键互相影响。

1.2 配合物的合成晶体培养

希望利用单核金属离子的配合物（一般而言是动力学活性高，易获取的，比如水合离子）在有 CCl_3COO^- 存在的碱性条件下水解来制备三核氧心配合物。其中溶剂的选择比较关键，这里选择 THF 与少量水的混合溶剂，反应物（尤其是金属离子）和目标产物配合物在其中有相当的溶解度，但是副产物 $NaCl$ 并不溶于其中而是聚集在水相（产物难溶于水），这样极大地方便了后续的分离，同时 THF 也充当配体。

培养晶体时采用了混合溶剂，即含有少量 THF 的正戊烷溶液，由于正戊烷容易挥发，可以快速地培养出质量较好的晶体。但是由于 THF 是良溶剂且不易挥发（理想情况下良溶剂易挥发，不良溶剂不易挥发），如果在配制溶液时加入了较多 THF，有可能导致晶体在溶液快挥干时大量产生，结晶效果不理想。

2 实验步骤

实验时间：2021 年 4 月 2 日星期五

实验地点：北京大学化学与分子工程学院 D 区三层第二实验室 2 号实验台

2.1 配合物 $\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{OCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的合成

(1) 称取 2.0mmol, 0.54g(0.55g)¹ $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 0.1mmol, 0.20g(0.21g) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5ml THF 与 0.5ml 去离子水中, 搅拌至固体溶解, 记为溶液 A。

(2) 称取 1.11g(1.11g) CCl_3COONa 溶于 0.5ml 去离子水中, 记为溶液 B。在此步操作中, 实验者对于溶液的加热不够充分, 导致 CCl_3COONa 固体没能完全溶解, 这有可能是后续实验出现问题的一个关键因素。

(3) 将 B 溶液趁热滴加入 A 中, 不断搅拌², 可以观察到溶液逐渐变为深红棕色, 有白色糊状沉淀聚集在烧杯底部, 用胶头滴管吸出底部沉淀。

(3) 将烧杯中的有机溶剂在加热条件下挥干, 直到溶液中只剩下红棕色固体, 注意可以保留少量水分, 如果完全干燥, 容易将产物吹出。用去离子水转移固体, 抽滤并用去离子水洗涤 2-3 次。干燥后称重, 获得配合物 $m_{\text{Mn}}=0.47\text{g}$ ³, 产率 34%, 产物为深红棕色固体。在此步骤中观察到抽滤及其缓慢, 个人认为是在合成时 B 溶液加入过快产生了部分氢氧化铁胶体堵住滤纸孔隙导致。

2.2 配合物 $\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{OCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 晶体培养

取一小勺产品, 溶于 3-4 滴 THF 与 5ml 正戊烷的混合溶液中, 搅拌溶解, 过滤后装入干燥洁净的高型称量瓶中。配置两份溶液, 一份置于开启通风的通风橱中, 一份置于未开启通风的通风橱中。静置等待结晶。可能是由于溶液中又有部分胶体, 结晶过程并不顺利, 最后没能观察到有着晶体外形的沉淀物, 只观察到了圆片状的固体, 如图:

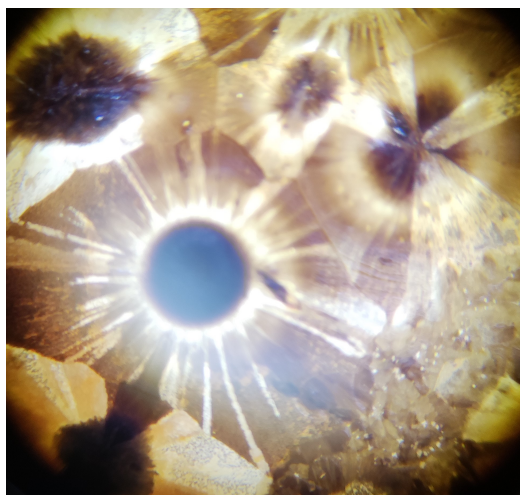


图 2: 含锰配合物的“晶体”照片

¹括号中为实际称取的量, 文中其他部分采用相同的约定

²这里滴加要慢, 同时用磁力加热搅拌器充分搅拌, 实验者在第一次实验时未使用滴管缓慢滴加, 导致加入 B 溶液后局部碱性过强, 铁离子发生了比较严重的水解产生了一些胶体物质, 这对后面的晶体生长造成了较大影响。

³理论产量为 1.373g

同时可以观察一下结晶较好的同学的晶体：可以看到晶体呈现出棕色，棱角分明，从晶体顶点的角度可看

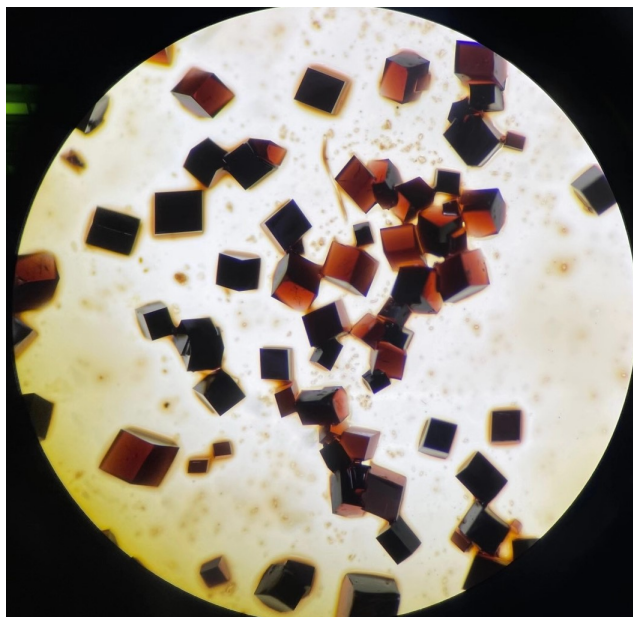


图 3: 含锰配合物的晶体照片 by LXY

出大部分晶体具有 3 重旋转对称性，其有可能属于三方晶系。

2.3 配合物 $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{OCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的合成

(1) 称取 2.0mmol, 0.54g(0.54g) $\text{FeCl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 与 0.1mmol, 0.24g(0.25g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5ml THF 与 0.5ml 去离子水中，搅拌至固体溶解，记为溶液 A。

(2) 称取 1.11g(1.11g) CCl_3COONa 溶于 0.5ml 去离子水中，记为溶液 B。在此步操作中，实验者充分加热溶解了 CCl_3COONa ，避免了上一步出现的失误。

(3) 将 B 溶液趁热滴加入 A 中，不断搅拌，可以观察到溶液逐渐变为棕黄色，有白色糊状沉淀聚集在烧杯底部，为了避免氢氧化物出现在产物中，这次实验者改用胶头滴管将上清液吸出。

(3) 将烧杯中的有机溶剂在加热条件下挥干，直到溶液中只剩下棕黄色固体。用去离子水转移固体，抽滤并用去离子水洗涤 2-3 次。干燥后称重，获得配合物 $m_{\text{Ni}}=0.33\text{g}^4$ ，产率 24%，产物为棕黄色固体，产率较低有可能是因为在转移上清液的过程中损失了比较多的产物。

2.4 配合物 $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{OCCCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的晶体培养

培养过程与之前完全一致，不过由于时间限制，只尝试了没有开通风橱的情况。可以从图中看出，晶体表面平面之间的夹角趋近于 90° ，与真实的晶胞参数 ($\alpha = \beta = \gamma = 84.12^\circ$) 非常接近，可以认为这个晶体是沿着 [100] 面生长的。

⁴理论产量为 1.373g

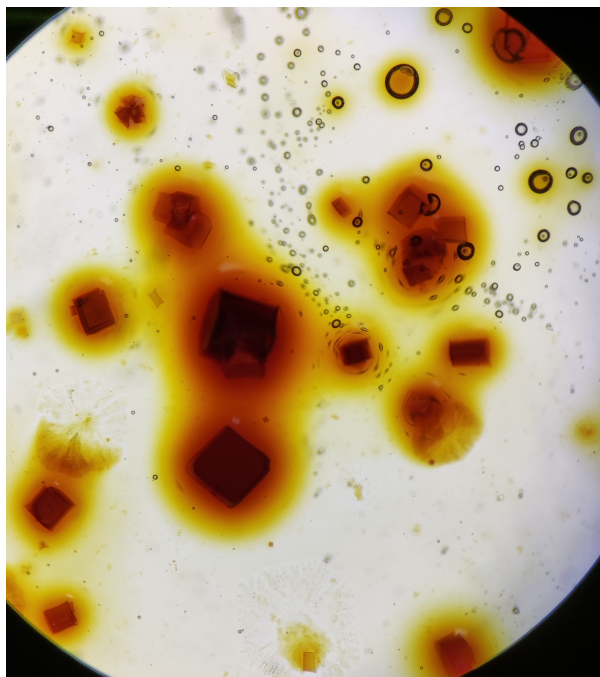


图 4: 含镍配合物的晶体照片

3 结果与讨论

3.1 配合物的吸收光谱

(1) 称取 0.15g 产品溶于 5ml THF 中, 测定 700-1100nm 波段的吸收光谱, 小组内三种不同金属配合物的吸收光谱如下图所示 (其中 Mn 为本人的样品)。能够明显地看到含镍的配合物样品吸收曲线明显与另外两个有

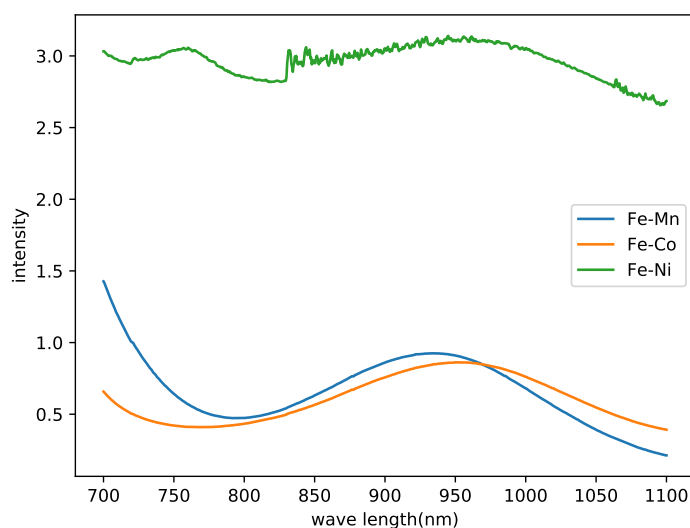


图 5: 实验合成出的三种含有不同金属的三核配合物的吸收光谱

区别: 吸收曲线不平滑、摩尔吸光系数明显偏大。这并不是因为镍与其他两种金属的区别造成的, 而是溶液中有比较多的胶体、对光有比较强的散射造成的。通过查看原始数据, 可以得到 Mn 吸收峰的位置为: 934nm, 强度为 0.925, 可以计算出摩尔吸光系数为 (假设盛装样品的比色皿长度为 1cm): $42\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; Co 吸收

峰的位置为：948nm，强度为：0.860，摩尔吸光系数为： $39\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

能够看出从Mn \rightarrow Co 吸收峰的波长由短变长，说明 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 的能级差减小，考虑到 d^5 构型的 Tanabe-Sugano 图：可以看到在高自旋状态下，这两个能级之间的能量差随着配位场的增强而下降，这说明从Mn \rightarrow Co，

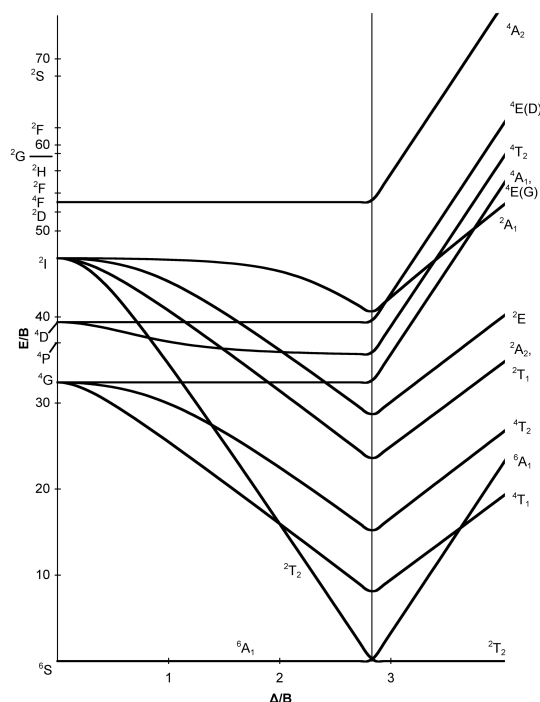


图 6: d^5 构型的 Tanabe-Sugano 图

其配位场是不断增强的。由于 Fe^{3+} 周围的配位环境没有发生变化，因此能使配位场增强的因素只有减小配体与中心原子之间的距离，这一点可以从 Mn 晶体的晶胞体积 ($a = 13.715$ 埃) 比 Co 晶体 ($a=13.671$ 埃) 的大得到验证，至于这种体积的缩小，很有可能与 Co^{2+} 的半径比 Mn^{2+} 更小有关，这导致整个配合物的结构更加紧凑。

3.2 如何获得更高质量的晶体

本实验探究了在不同条件晶体的生长情况，由于本人的晶体没有长成功，这里借用一下喻琪锐同学的照片：可以看到，晃动溶液会使得晶体数量变多、体积变小，这是由于晃动过程会破坏原有晶体的生长，同时创造更多的结晶中心。

参考文献

- [1] 北京大学化学与分子工程学院-无机化学实验教学组. 实验二异金属三核氧心羧酸配合物的合成和表征, pages 18–22. 2021.

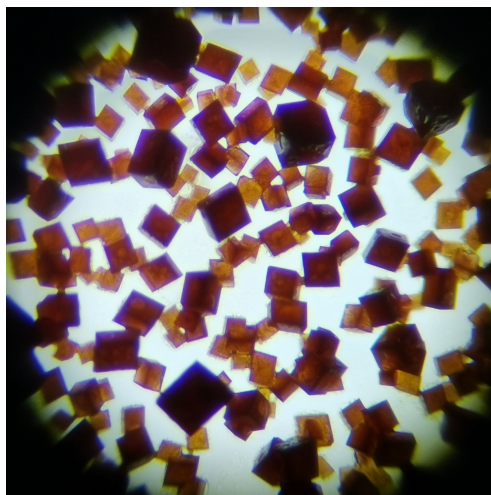


图 7: 含镍配合物在溶液被晃动过后的晶体生长

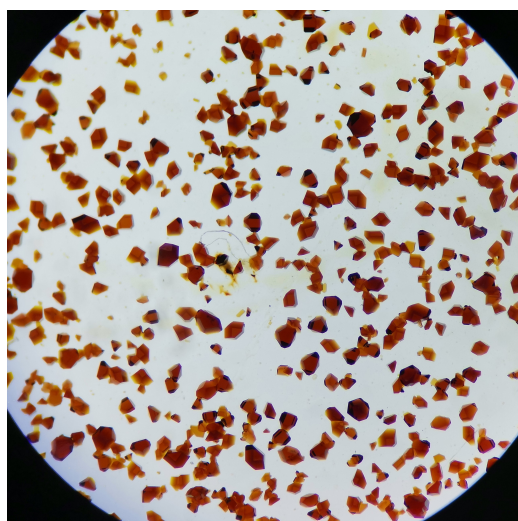


图 8: 含镍配合物在溶液静置的晶体生长