

贵金属冠醚配合物的研究

(II) 四氯合钯(II)酸钾与DB18C6的配合物的制备和性质

林中汀 刘一柏 王素霞 黄穗楼 张清晏
(化学系)

提 要

本工作在甲酸溶液中合成了四氯合钯(II)酸钾与二苯并-18-冠-6晶体配合物,进行了熔点、x射线粉末衍射、紫外吸收光谱和红外吸收光谱的测定以及元素分析,结果表明该配合物的组成为1:1。

关键词: 冠醚, 钯

美国杜邦公司 C. J. pedersen^[1]曾以氯化钯(II), 氯化钾和DC18C6三者以摩尔数比为1:2:1的混合物用二氯苯为溶剂, 在室温下静置19天未获得含钯的固体冠醚配合物。我们通过研究制得了四氯合钯(II)酸钾与DB18C6的晶体冠醚配合物, 其组成为1:1。可是在相同条件下, 未制得氯化钯(II)与DB18C6的固体配合物。紫外光谱也未获得能够形成氯化钯(II)与DB18C6配合物的证据。这可能是钯(II)离子的直径和DB18C6穴腔直径不匹配的缘故^[2-5]。

实 验 部 分

一、原料和试剂

DB18C6系四川沱江化工厂产品。在苯中重结晶。熔点161—162℃。

其它试剂均为分析纯。

二、仪器

1) PERKIN—ELMER983型红外吸收光谱仪、2) CARLO ERBA 1106型自动元素分析仪、3) 751G型紫外吸收分光光度仪、4) D/max—YA x射线衍射仪。

三、K₂PdCl₄与DB18C6冠醚配合物的合成

称取氯化钯(II)0.17克(1.0毫摩尔)溶于10毫升蒸馏水中, 加入氯化钾0.15克(2.0毫摩尔)后, 在50℃左右电磁搅拌10分钟, 将所得红棕色溶液在水浴上蒸发至出现晶膜, 冷却。有红棕色晶体K₂PdCl₄析出, 用甲醇洗涤三次, 吸滤、干燥。该晶体可溶于水和甲酸。分析红棕色晶体的含钯量为32.2%, 而按化学式K₂PdCl₄计算, 其含钯量为32.6%。

本文1987年1月15日收到。

称取上述制备的 K_2PdCl_4 0.32克(1.0毫摩尔)和 DB18C6 0.36克(1.0毫摩尔)分别溶于甲酸,混合后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 左右电磁搅拌 30 分钟,有黄棕色冠醚配合物晶体析出。用甲醇洗涤三次,真空干燥。该晶体难溶于水和甲酸。

实验结果和讨论

一、紫外吸收光谱

配制下列溶液:(1) DB18C6 的甲醇溶液;(2) $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 的甲醇溶液;(3) $KCl \cdot DB18C6$ 的甲醇溶液;各溶液的浓度均为 $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ 。测得其紫外光谱图见图1。由图1a和图1b可见, DB18C6和 $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 的紫外光谱图显然不同,后者肩峰距主峰 7 nm。由图1b和图1c可见, $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 和 $KCl \cdot DB18C6$ 的紫外光谱图基本相同,后者肩峰距主峰 6 nm。这表明配合物 $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 和 $KCl \cdot DB18C6$ 的配合作用基本相同,主要都是 K^+ 离子与冠醚环上的氧原子通过离子-偶极作用而键合,阴离子对冠醚环上氧原子的影响相对较小。

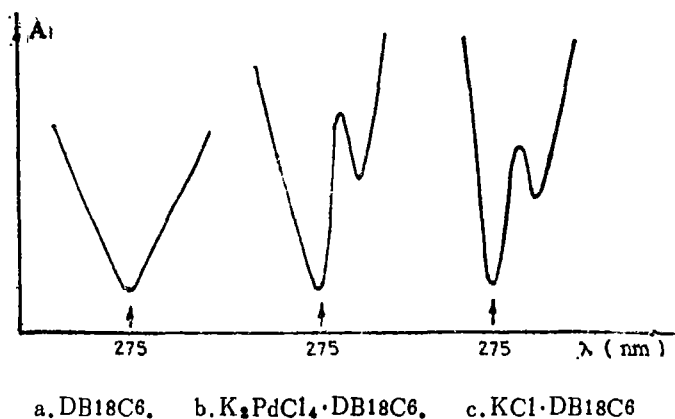


图1 紫外吸收光谱图

二、红外吸收光谱

自由配位体 DB18C6 和配合物 $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 的红外光谱图有明显的差别,见图 2 和图 3。自由配体 DB18C6 的伸缩振动 $\nu_{(C-O-C)}$ 在 1132 cm^{-1} 处出现的吸收峰,当形成配合物后,位移至 1128 cm^{-1} 处。其芳烃基醚伸缩振动 $\nu_{(A-O-R)}$ 分别在 1231 cm^{-1} 和 1257 cm^{-1} 处出现的吸收峰,当形成配合物后,分别位移至 1213 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处。而且强度有不同程度的减弱。这表明冠醚环上的氧参与了配位。

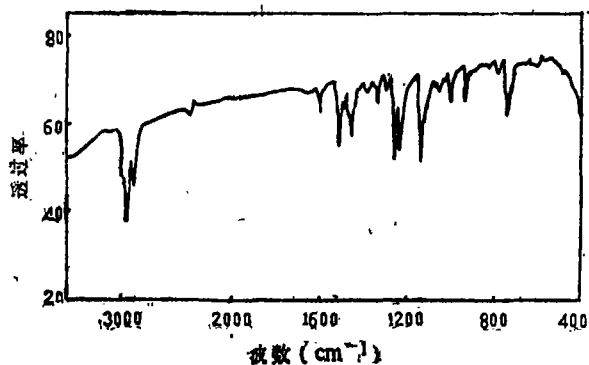


图2 DB18C6 红外光谱图石蜡油糊法 (NaCl片) [9]

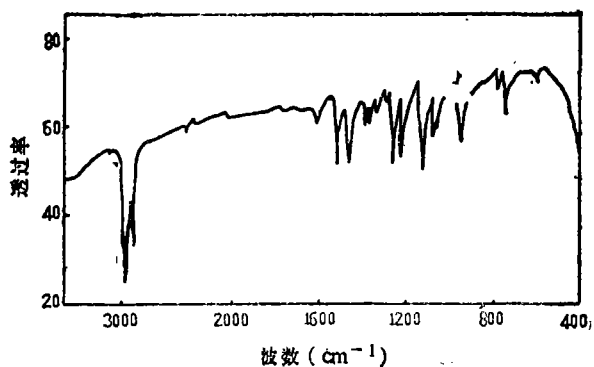


图3 $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 红外光谱图石蜡油糊法 (NaCl片)

三、x 射线粉末衍射

配合物 $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 、 K_2PdCl_4 和 $DB18C6$ 的 x 射线粉末衍射示意图见图4。

样 品	衍射线位置 (以线长近似表示衍射线强度)
K_2PdCl_4	衍射线位置 (以线长近似表示衍射线强度)
$DB18C6$	衍射线位置 (以线长近似表示衍射线强度)
$K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$	衍射线位置 (以线长近似表示衍射线强度)
$2\theta^\circ$	10 15 20 25

图4 x—射线粉末衍射示意图

K_2PdCl_4 的主要衍射线的位置是 $2\theta = 12.6^\circ$ 、 25.2° 、 28.2° 、 36.0° 和 51.8° 等； $DB18C6$ 的主要衍射线的位置是 $2\theta = 6.89^\circ$ 、 9.25° 、 12.2° 、 13.9° 、 18.4° 、 20.9° 、 23.7° 和 24.2° 等； $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 的主要衍射线的位置是 $2\theta = 9.04^\circ$ 、 10.2° 、 11.4° 、 15.4° 、 17.2° 、 18.6° 、 19.4° 和 29.5° 等。配合物 $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 的衍射线位置和 K_2PdCl_4 以及 $DB18C6$ 的衍射线位置显然都不同，而且也不是二者的加和。这表明所合成的 $K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$ 是一种配合物，而不是 K_2PdCl_4 和 $DB18C6$ 的物理混合物。

四、元素分析

碳和氢的含量用自动元素分析仪测定，钯的含量用化学法测定。结果如下表。

化合物	C %		H %		Pd %	
	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值
$DB18C6$	66.70	66.65	6.63	6.71	—	—
$K_2PdCl_4 \cdot DB18C6$	35.15	35.00	3.48	3.52	15.74	15.49

它表明， K_2PdCl_4 与 $DB18C6$ 在上述实验条件下形成配合物，其组成比为 1:1。测定其熔点时，该配合物在 $250^\circ C$ 分解。

参 考 文 献

- [1] C.J.pedersen, J.Amer.Chem.SOC, 89,7035(1967).
- [2] N.Matsuura, et al, Bull.Chem.SOC, Jap.49,1246(1976).
- [3] H.K.Frensdorff, J.Amer.Chem.SOC, 93,600(1971).
- [4] 温元凯, 中国科技大学学报, 9(2),59(1979)。
- [5] 金建南等, 核化学与放射化学, 3(3),136(1981)。

Studies on the Complex of Noble metal with crown Ether (II) Synthesis and Properties of the Complex of K_2PdCl_4 with Dibenzo-18-crown-6

Lin Zhongting Liu Yibe Wang Sunxia Huang Shuilo Zhang Qingyan
(Department of Chemistry)

Abstract

The crystal complex of K_2PdCl_4 with DB18C6 was obtained from the formic acid solvent, and characterized by elemental analysis, x-ray diffraction, ultraviolet and infrared spectra data. We affirmed that a mole ratio of 1:1 complex was formed.

Keywords: crown, palladium