

硝酸银与开链聚醚的配位研究^①

李永绣

(江西大学)

倪兆艾

(杭州大学)

摘 要

作者合成了硝酸银与开链聚醚1.8-二(8'-羟喹啉)-3.6-二氧杂辛烷的固体配合物,并确定其化学组成为 $[\text{Ag}_4\text{L}_3](\text{NO}_3)_4$ (L表示开链聚醚),还通过对配合物的溶解性、摩尔电导、紫外-可见光谱、核磁共振谱等的研究,证明该配合物中的开链聚醚(L)主要以其喹啉N和芳醚氧与银离子配位。

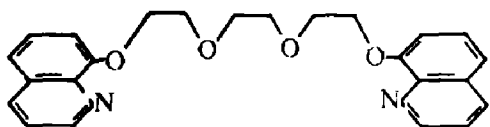
关键词: 开链聚醚 硝酸银 配位化学

冠醚类配体与金属的配位主要依靠离子-偶极相互作用,同时又与冠醚空腔和金属离子的直径匹配有很大关系^[1]。尽管金属银离子与冠醚氧的离子-偶极相互作用不很突出,但由于 Ag^+ 与 K^+ 具有相近的离子半径^[2],因此,对于银离子与冠醚类配体,尤其是氮、硫杂冠醚类配体的配位研究已有一些报道^[2-4]。开链聚醚与冠醚类似,与金属配位时可形成一类似冠醚的环状结构^[5,6]。本文作者合成了以8-喹啉基为末端基的醚型开链聚醚1.8-二(8'-羟喹啉)-3.6-二氧杂辛烷(用L表示),在无水乙酸乙酯溶液中合成了它与硝酸银的固体配合物,并对配合物的组成和性质进行了研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

配体L按文献^[5,6]中的类似方法合成,产物经IR, ¹HNMR及元素分析鉴定,确定产物符合结构式:



无水乙酸乙酯是由分析纯试剂加适量 P_2O_5 脱水后蒸馏,收集78℃馏分。 AgNO_3 为分析纯。

C.H.N.元素分析用CARLO ERBA元素分析仪测定,Ag含量用GGX-2型原子吸收分光光度计测定(Ag灯, $\lambda = 328.35 \text{ nm}$),其它仪器有:PERKIN ELMER 683 红外分光光度计,UV-265 紫外-可见分光光度计,FX-90Q 核磁共振仪,CDR-1 型差动热分析仪,PRT-1 型热天平,DDS-11A 型电导仪。

1.2 配合物的合成

将 AgNO_3 和配体L分别溶于无水乙酸乙酯溶液中,浓度为0.02 mol/L,在搅拌下将配体溶液慢慢加入到等摩尔量的硝酸银溶液中,加完后继续搅拌反应1 h,静置过夜后过滤,用无水乙酸乙酯洗涤数次,抽干后转入 P_2O_5 真空干燥器中干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成,摩尔电导及溶解性

配合物为淡黄色粉末,元素分析结果列于表1,测定值与 $[\text{AgNO}_3]_4[\text{L}]$ 组成式的理论计算

①本课题属江西省自然科学基金资助项目;本文于1992年5月26日收到

值相吻合,证明配合物是由四个硝酸银分子与三个配体分子组成。

表1 配合物的元素分析结果

元 素	C	H	N	Ag
测定值 / wt.-%	45.57	3.88	7.01	23.43
按 $[\text{AgNO}_3]_4[\text{L}]_3$ 计算值 / wt.-%	45.67	3.81	7.40	22.81

配合物不溶于无水乙酸乙酯,在丙酮、无水乙醇中有一定溶解度,在氯仿、乙腈和二甲基亚砷溶液中的溶解性较好,溶液呈黄色。配合物在水、乙醇及氯仿溶液中的摩尔电导测定值分别为 528 、 156 和 $8.4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,它属于1:4型电解质^[7],且其组成式可写成 $[\text{Ag}_4\text{L}_3](\text{NO}_3)_4$ 。

2.2 配合物的紫外-可见吸收光谱

对应于配体中喹啉环上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁和喹啉氮上孤对电子的 $n-\pi^*$ 电子跃迁分别在 248.2 nm 处和 305.8 nm 处呈现吸收峰(如图1)形成配合物后中它们分别有 2.2 nm 和 2.4 nm 的红移,证明配体与 AgNO_3 之间存在着配位作用与此同时, $n-\pi^*$ 跃迁光谱峰的强度明显下降(与 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰的强度比由配体中 0.677 降致配合物中 0.431),证明喹啉N上的电子参与了配位,使N上的 n 电子云密度降低。

2.3 配合物的红外光谱

配合物及其配体的红外光谱如图2、图3所示,可以看出配位后配体的红外吸收有了明显的变化,表现为配体在 3400 cm^{-1} 和 3560 cm^{-1} 处的两个宽峰在配合物中为一个宽峰,最大吸收峰在 3440 cm^{-1} 处,配体在 3050 、 2930 、 2880 cm^{-1} 处的C-H伸缩振动峰在配位后虽然没有明显的位移,但其相对强度有明显减弱,表明配位后红外活性降低。在中红外区,除 1383 cm^{-1} 的强度与未配位时相近外,其它吸收峰的强度均有不同程度的降低,较为明显的是 1262 cm^{-1} 处的Ar-O-R伸缩振动和 1103 cm^{-1} 处的R-O-R伸缩振动峰,后者的峰形也明显变窄(由 $1080 \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ 变为 $1060 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$)喹啉环的吸收峰与 NO_3^- 的吸收峰重叠,由配体的 728 、 750 、 786 、 819 cm^{-1} 四个吸收峰变为 717 、 740 、

755 、 778 和 820 cm^{-1} 五个吸收峰,难以用来确定 NO_3^- 的配位形式。 820 cm^{-1} 和 740 cm^{-1} 处的较强吸收又与未配位 NO_3^- 的特征吸收峰 1390 cm^{-1} 接近,后一结果与摩尔电导的测定值较为相符,即 NO_3^- 处于配合物的外界,未与Ag直接配位。

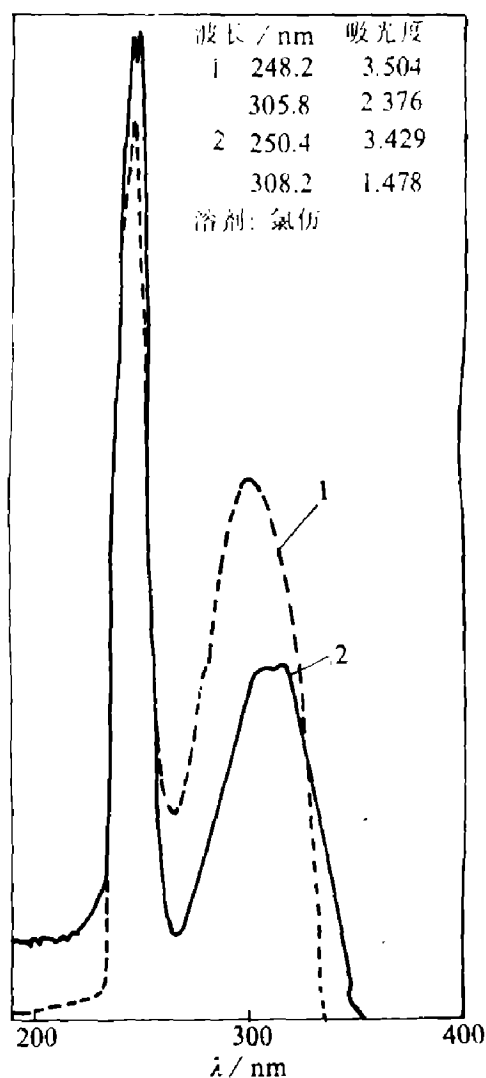


图1 配体(1)及配合物(2)的紫外吸收光谱

2.4 配合物的核磁共振谱

测定了配体及配合物在氘代丙酮中的核磁共振谱,各质子的化学位移值(δ/ppm)列入表2,结果表明:与烷醚氧相连碳上质子(f, g)的化学位移值在配位前后变化很小,证明烷醚氧在配合物中与Ag的配位很弱。其它质子的化学位移变化值均比较大,且均向低场位移,各

质子的低场位移大小次序为: $d > b > c > a$, 与 N 邻位碳上质子(a)的位移较小, 间位碳上质子(d)的位移值最大, 这种低场位移次序证明配体与 Ag 配位时喹啉环上离域大 π 键上的电子云密度增大了, 这可解释为配体中喹啉 N 与 Ag 配位形成 σ 键时, 银离子 d 轨道上的电子反馈到喹啉环大 π 轨道上, 环上电子云密度增大对质子有去屏蔽作用, 化学位移移向低场, 且以间位质子的位移最大。N 邻位碳上质子的低场位移最小是由于 N 与 Ag 配位时, σ 键电子向 Ag 偏移, 使邻位碳上的电子云密度有所降低。

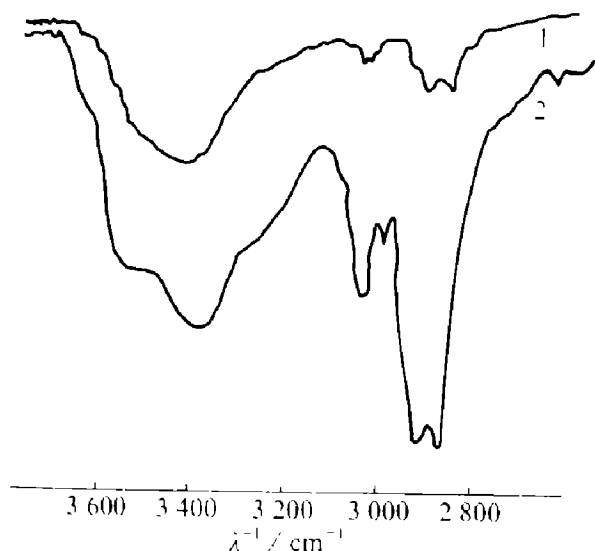


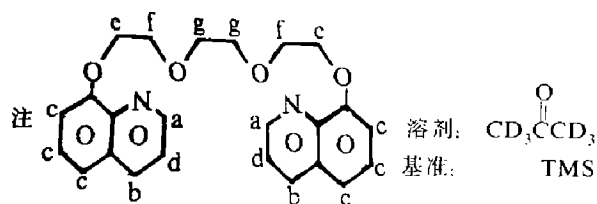
图2 配合物的红外吸收光谱(高频区)

1—配合物(KBr 压片); 2—配体(液膜)

表2 配体及配合物中各质子的化学

位移值比较 / ppm

质 子	a	b	c	d	e	f	g
配 体	8.844	8.247	7.440	7.185	4.346	3.989	3.749
配合物	9.100	8.609	7.749	7.650	4.744	4.006	3.673
$\Delta\delta$	0.256	0.357	0.309	0.469	0.398	0.017	-0.076



2.5 配合物的差热-热重分析

图4为配体的矩热分析曲线, 在247℃左右有一宽的吸热峰, 394~418℃为一吸热双峰, 配合物的 DTA-TG 曲线如图5, 170~197℃有吸热双峰, 290、380℃为两个吸热峰, 555℃处有一强放热峰, 证明配体与 Ag 之间有较强的相互作用。失重曲线可分为三个阶段, 分别为: 20~150℃、150~400℃和 400~600℃, 中间没有明显的平台, 总失重率 77.39%, 与组成式的理论失重率 77.19% 相吻合。

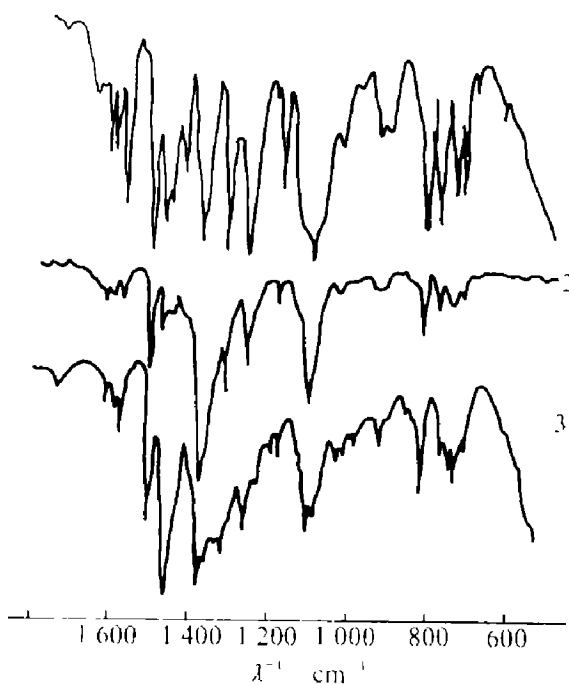


图3 配体及配合物的红外光谱(中频区)

1—配体(液膜); 2—配合物(KBr 压片);

3—配合物(石蜡油糊)

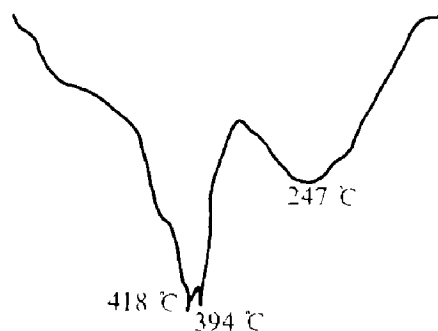


图4 配体的 DTA 曲线

(静态空气气氛, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比, 升温速度为 10℃/min)

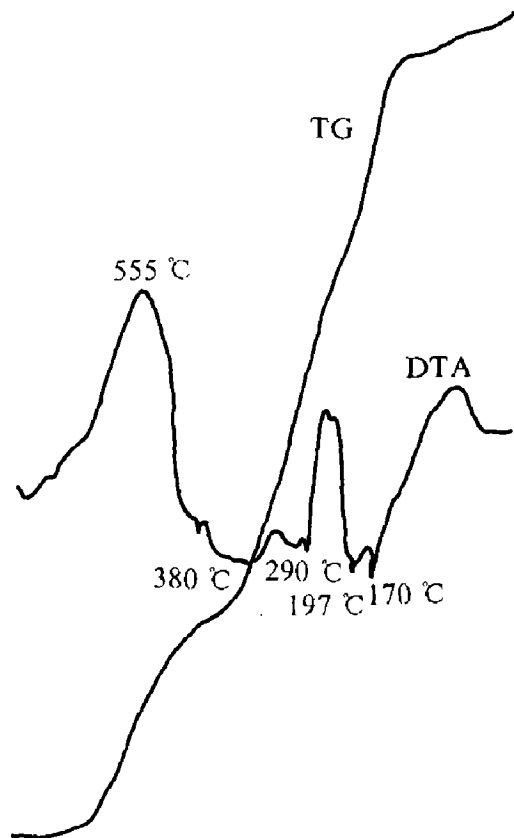


图 5 配合物的 DTA-TG 曲线

(静态空气气氛, 升温速度为 10 °C / min)

参考文献

- 1 Pederson C J. *J Amer Chem Soc*, 1967, 89: 7017.
- 2 Pederson C J, Frensdorff H K. *Angew Chem Internat*, 1972, 11 (1): 16
- 3 Christensen J J *et al*. *Chem Rev*, 1974, 74: 351.
- 4 Frensdorff H K. *J Amer Chem Soc*, 1971, 93: 600.
- 5 Tummler B *et al*. *J Amer Chem Soc*, 1977, 99: 4683.
- 6 Vogtle F, Sieger H. *Angew Chem Internat*, 1977, 16: 396.
- 7 Geary W J. *Coord Chem Rev*, 1971, 7: 81.

(上接第 20 页)

不可确定的。

当周长或表面积是具有分维数为 D_p 或 D_s 的量时, 可按文献[12]选用体积直径 d_v 表示颗粒大小, 即

$$P^{1/D_p} \propto V^{1/3} \quad (4)$$

式中 V 是颗粒的体积

$$S^{1/D_s} \propto V^{1/3} \quad (5)$$

因为 $V = kd_v^3$, k 为常数

$$\text{所以 } P \propto d_v^{D_p} = r_1 d_v^{D_p} \quad (6)$$

$$S \propto d_v^{D_s} = r_2 (d_v^{D_s/2})^2 \quad (7)$$

式中 r_1 , r_2 分别为取决于最小自相似结构的常数。(6)、(7)两式与传统周长及表面积的表情式 $r_1 d_v$ 和 $r_2 d_v^2$ 比较, 其粒度应按 $d_v D_p$ 和 $d_v^{D_s/2}$ 来进行计算。

(4) 矿岩破碎颗粒表面的分维数, 是描述颗粒性质的一个特征量, 还需要进行广泛的测

定; 但本文测得的 15 种矿岩的平均分维数可以作为一个开端。

参考文献

- 1 Mandelbrot B B. *Fractal Geometry of Nature*. Freeman: San Francisco, 1982. 262.
- 2 Meloy T P. *Screening*. Washington D. C: AIME, 1969.
- 3 Meloy T P. In: *Proceedings Eng Found Conference*, Deerfield, 1991.
- 4 Meloy T P. *Powder Technol*, 1977, 16(2): 233-254.
- 5 Meloy T P. *Powder Technol*, 1977, 17(1): 27-36.
- 6 Avnir D, Farin D, Pfeifer P. *Nature*, 1984, 308: 261.
- 7 Pfeifer P, Avnir D. *J Chem Phg*, 1983, 79: 3558.
- 8 Kaye B H. In: *Proc Particle Size Analysis Conference*, Salford; Chem Soc, Analyt Div, 1977.
- 9 Flook A G. *Powder Technol*, 1978, 21: 295-298.
- 10 Mandelbrot B B. *Nature*, 1984, 308(19): 721-722.
- 11 Clark N N. *Nature*, 1986, 319(20): 625.
- 12 高安秀树(著), 沈步明(译). *分维数*. 北京: 地震出版社, 1989.