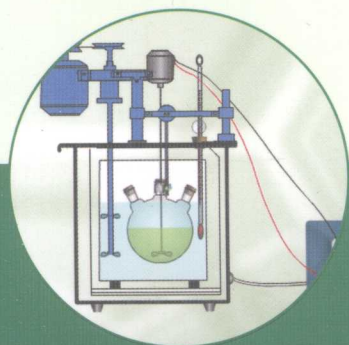


大学化学实验系列教材

# 中级化学实验

华南师范大学化学实验教学中心 组织编写

罗一帆 主编



本书为《大学化学实验系列教材》中《中级化学实验》的分册，全书共分10章，由罗一帆主编。本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材，也可供从事化学工作的工程技术人员参考。

## 大学化学实验系列教材

# 中级化学实验

华南师范大学化学实验教学中心 组织编写

罗一帆 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《大学化学实验系列教材》的一个分册，它由无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学五个模块的实验组成，供不同兴趣的大三学生选修，为学生的毕业论文作前期准备。书中共设 38 个提高型实验，内容包括无机物及配合物的合成和性质，物质提取、分离及测定，有机物的合成，材料化学以及开放实验。

本书内容全面、条理清晰。可作为高等院校，特别是师范院校的化学、应用化学、化工和材料化学等专业的实验教学教材，也可供相关专业人员参考使用。

# 大学化学实验

主编：罗一帆 副主编：谢蓉蓉 郑小红

主审：陈静

## 图书在版编目 (CIP) 数据

中级化学实验/罗一帆主编. 华南师范大学化学实验教学中心组织编写. —北京: 化学工业出版社, 2008. 6

(大学化学实验系列教材)

ISBN 978-7-122-03368-0

I. 中… II. ①罗…②华… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 103598 号

责任编辑：成荣霞

责任校对：陈静

文字编辑：谢蓉蓉

装帧设计：郑小红

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印刷：北京云浩印刷有限责任公司

装订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 6½ 字数 150 千字 2008 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：15.00 元

版权所有 违者必究

# 《大学化学实验系列教材》编委会

主 任 陈红雨

副 主 任 汤又文

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

陈红雨 何广平 罗一帆 南俊民 钱扬义 孙艳辉

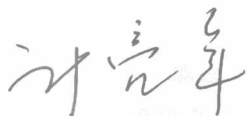
汤又文 吴建中 肖常磊 俞 英 章伟光

## 序

化学既是一门中心学科，又是一门实验科学，在多学科的融合、应用中不断发展，一切化学现象都是凭实验观察到的。因此，化学实验教学是化学学习过程中必不可少的组成部分，其目的除了验证化学原理、加深对基本理论的理解，以及掌握基本实验操作技能和实验方法、提高学生的动手能力外，还要激发创新意识、培养创新思维，使学生能够提出问题，并逐渐掌握分析问题和解决问题的方法、培养其创新实践能力。从一开始，学生就应该严格培养自己的实验操作训练，没有良好的操作训练，就无法得到正确的实验结果。目前高等教育培养过程中存在实践教学环节相对薄弱、学生动手能力不强的问题，推进化学实验教学改革、不断提高化学基础课实验教学水平，是保证新世纪化学和其它相关学科人才培养质量的关键环节之一。

近年来，华南师范大学化学与环境学院化学实验教学中心（广东省化学实验教学示范中心）在长期实验课程教学和改革的基础上，构建并实践了以基础化学实验（必修）、综合化学实验（必修）、中级化学实验（限制选修）和研究创新性实验（任意选修）组成的一体化、多层次、开放式实验教学体系，以便于学生掌握实验基本技能，培养从事实验的素质。一体化设计对实验课程统一规划、统一管理，并以化学一级学科为基础安排实验教学；多层次是指根据认知规律，化学实验教学内容分为基本实验，提高型实验（综合性、设计性、应用性等）和研究创新型实验3个循序渐进的层次；开放式实验为学生的自主性学习和个性化学习创造了有利条件。其中，基础化学实验必修课程包括了无机化学实验、分析化学实验、仪器分析实验、有机化学实验、物理化学实验等课程，提供了课内选做的设计性实验初步训练及小型综合性实验；中级化学实验属提高型实验，分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学与物理实验五个模块，供不同兴趣的大三学生选修，为学生的毕业论文作前期准备；研究创新型实验任意选修课程为学有余力且愿意在大二参加科学研究训练的学生提供广阔的发展空间。科学研究的最终结论要以实验事实和测定结果为依据，这是培养高知高能化学创新人才的重要环节。

国内已有许多化学实验教材，各有特色。这套教材考虑了材料科学、环境科学、环境工程、生命科学、化学师范教育等专业对化学实验的不同要求，在实验教学体系和人才培养方式方面具有创新性和探索性，反映了作者实验教学改革实践的成果，对于实现新世纪高等教育的改革发展具有积极作用，值得向各类高校介绍推广。



2007年9月

# 前 言

化学是一门实践性很强的学科，在培养学生的动手能力、应用能力和创新能力方面，有着其他课程不可替代的作用。多年来，我校化学实验教学示范中心对实验课程系统和教学内容进行了一系列的改革，将实验课从理论课中分离出来，独立设课。基础实验课程分为无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验、仪器分析实验和物理化学实验。在此基础上，设立了中级化学实验、综合化学实验和研究创新型实验，由此组成了一体化、多层次、开放式实验教学体系。

中级化学实验属于提高型实验，分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学五个模块的实验，供不同兴趣的大三学生选修，为学生的毕业论文作前期准备。学生可根据自己科研兴趣，结合未来要选的论文课题，可从中级化学实验中选取实验内容进行选修和选做，以快速适应开展未来的论文课题工作。

《中级化学实验》不仅是一门独立的实验课程，它还是先行的基础化学实验课程与后续的综合化学实验、研究创新型实验的桥梁，是学生在掌握化学实验的基本理论、基本知识、基本技能之后，通向综合、设计与研究应用实验的必由之路。通过《中级化学实验》，学生可掌握基本测试方法和典型仪器的应用，培养正确记录实验现象和数据、正确处理和分析实验结果的能力，提高灵活运用知识、理论联系实际的能力，加强创新思维、创新意识、科学研究的能力的训练。

本实验教材分为5章，共设38个提高型实验。第1章涉及的内容主要是无机材料及配合物的合成、表征及性质测定，第2章的内容为天然产物的提取、分离及测定，第3章则以有机物质的合成为主线，对有机化合物的合成进行深入的实验探讨，第4章为高分子材料化学的实验。通过这4章的实验训练，最后让学生自选实验内容进行开放式实验，这是第5章的内容与要求。

本书可作为高等院校，特别是师范院校的化学、应用化学、化工和材料化学等专业的实验教学教材，也可供相关专业人员参考使用。

本书实验1~8由吴建中编写，实验9，19~22由罗一帆编写，实验10由孙艳辉编写，实验11，12分别由蔡跃鹏和马国正编写，实验13~18由李核编写，实验23~31由王辉编写，实验32~38由李国明编写。最后由罗一帆统稿。

本书出版得到华南师范大学化学与环境学院领导的大力支持，化学工业出版社的责任编辑也为此书做了大量工作，在此特向各位表示诚挚的谢意！

由于时间仓促和编者水平所限，书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者批评、指正。

编者

2008年6月

# 目 录

第 1 章 无机物及配合物的合成和性质	1
实验 1 甘氨酸高钴配合物异构体的制备和鉴别	1
实验 2 席夫碱配合物的模板法合成	4
实验 3 大环配合物 $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4]_2\text{I}_2$ 的合成和表征	6
实验 4 硝酸邻菲咯啉镍配合物的制备和发光性质	8
实验 5 乙二胺双缩水杨醛钴配合物的制备和载氧性质	11
实验 6 溶胶-凝胶法制备纳米 $\text{SnO}_2$	14
实验 7 固相合成绿色发光灯粉——磷酸钠铈镧 (铈钡)	17
实验 8 配合物的合成、表征与性质	19
实验 9 杂多化合物 $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 的合成与鉴定	20
实验 10 溶胶-凝胶法合成纳米稀土发光材料及发光性能测定	23
实验 11 $\text{Co}(\text{acacen})$ 配合物的合成与磁学性能的表征	27
实验 12 硫酸链霉素药物有效期的测定	33
第 2 章 物质提取、分离与测定	36
实验 13 天然色素的分离及红外光谱法鉴定	36
实验 14 阳极溶出伏安法测定蔬菜中的镉和铅	39
实验 15 槐花米中芦丁的提取、分离与鉴定	41
实验 16 气相色谱法测定蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留量	45
实验 17 石墨炉原子吸收光谱法测定奶粉中的铅和镉	48
实验 18 水样中多环芳烃 (苯并 $[a]$ 芘) 含量的测定	50
实验 19 高效液相色谱法测定中药中有效成分	52
实验 20 高效液相色谱-质谱联用仪在中草药上的应用	55
实验 21 烟草中烟碱的提取及衍生物的制备	57
实验 22 $\beta$ -胡萝卜素和番茄红素的提取分离与测定	60
第 3 章 有机物的合成	64
实验 23 4-苯基-3-丁烯-2-酮的合成	64
实验 24 辅酶催化合成安息香	65
实验 25 安息香的氧化和二苯基乙二酮的重排——薄层色谱法监测反应的进程	67
实验 26 1,4-二苯基-1,3-丁二烯的合成	69
实验 27 二苯甲醇的醚化及其反应机理	71
实验 28 外消旋 $\alpha$ -苯乙胺的制备及拆分	72
实验 29 化学发光指示剂——鲁米诺的合成	74
实验 30 电解合成碘仿	77







# 第1章 无机物及配合物的合成和性质

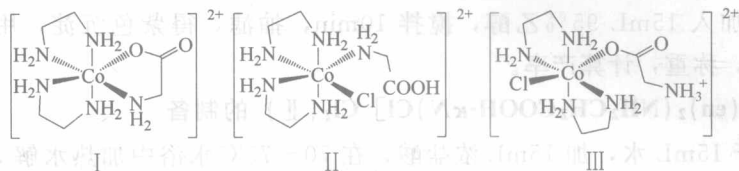
## 实验1 甘氨酸高钴配合物异构体的制备和鉴别

### 【实验目的】

- ① 了解配合物异构体的制备和性质。
- ② 了解红外光谱和紫外可见吸收光谱在鉴别异构体方面的应用。

### 【实验原理】

氨基酸作为配体和金属离子形成配合物时，在不同的条件下，可以氮配位、以氧配位，或以氮和氧一同配位，形成不同的键合几何异构体。例如 Co(III) 离子与甘氨酸可以形成多种异构体，本实验制备以下三种键合和几何异构体：



红外光谱是鉴别键合异构体最有效的方法之一。氨基酸与金属形成配合物对配体所含的 C=O 键的反对称伸缩振动吸收峰 ( $1600\sim 1700\text{cm}^{-1}$ ) 的影响非常灵敏，羧基配位会使得 C=O 的特征峰朝低波数移动。C=O 峰在配合物 II 中出现在  $1730\text{cm}^{-1}$  处，而对配合物 I、III 则分别在  $1660\text{cm}^{-1}$  和  $1640\text{cm}^{-1}$ 。

紫外光谱则可以用来鉴别配合物所具有的不同几何构型。在  $\text{CoA}_4\text{B}_2$  型配合物中  ${}^1\text{T}_{1g}$  态被分裂，*trans*- $\text{CoA}_4\text{B}_2$  分裂后在  $300\sim 700\text{nm}$  范围出现三个 d-d 跃迁吸收峰，*cis*- $\text{CoA}_4\text{B}_2$  分裂后则只有两个吸收峰。本实验所制三个配合物中，III 有三个吸收峰，而 I、II 都只有两个。I 中的两个吸收峰波长都比 II 中的小，可认为是 I 形成配位场更强的 N、O 双齿螯合环结构所致。

### 【主要仪器与试剂】

#### (1) 仪器

磁力搅拌器，恒温水浴锅，蒸发皿，砂芯漏斗（或布氏漏斗），抽滤瓶，循环水泵，容量瓶，烧杯，紫外可见光谱仪，红外光谱仪。

#### (2) 试剂

甘氨酸 (A. R.)，氢氧化钠 (A. R.)，浓盐酸 (A. R.)，甘氨酸乙酯盐酸盐 (A. R.)，乙二胺 (A. R.)，高氯酸钠 (C. P.)，丙酮 (A. R.)，乙醇 (95%，A. R.)，乙酰

(A. R.), 冰,  $H_2O_2$  溶液。

### 【实验步骤】

#### (1) *Trans*- $[Co(en)_2Cl_2]Cl(IV)$ 的制备

取 10.0g  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  溶于 25mL 水中, 于热水浴条件下加入 20mL 20% 的乙二胺溶液, 用磁力搅拌器搅拌 10min。随后, 向混合溶液中缓慢滴加 16mL 10% 的  $H_2O_2$  溶液, 搅拌 15min 使之充分反应后, 降低搅拌速度, 加入 30mL 浓 HCl 至混合均匀, 停止搅拌, 将混合溶液在水浴上加热浓缩 (约 30~45min) 至有暗绿色晶体结晶析出。产物用冰浴充分冷却后, 过滤, 用甲醇溶液洗涤至滤液呈无色。在空气中干燥晶体, 称重, 计算产率。

#### (2) $[Co(en)_2(NH_2CH_2COO-\kappa^2N, O)]Cl_2 \cdot 2H_2O(I)$ 的制备

称取 0.3g 甘氨酸, 溶于 5mL  $1mol \cdot L^{-1}$  NaOH 中, 加入盛有 1g 配合物 IV 的蒸发皿中, 搅拌得紫红色溶液。在沸水浴上加热 10min, 并不时搅拌, 溶液由酒红色变成橙红色。将溶液置于冰浴中冷却, 边搅拌边滴加 2.5mL 浓盐酸, 然后移去冰浴, 在磁力搅拌器上边搅拌边慢慢滴加 40mL 95% 乙醇。将产生的浑浊物在室温下搅拌 15min, 抽滤, 分别用乙醇、乙醚洗涤, 空气中干燥, 称重, 计算产率。

#### (3) $[Co(en)_2(NH_2CH_2COOC_2H_5-\kappa N)Cl]Cl_2 \cdot H_2O(V)$ 的制备

称取 1.2g 甘氨酸乙酯盐酸盐于 150mL 烧杯中, 溶于 3mL 水和 30mL 95% 乙醇。往此溶液加入 1.5g IV 的粉末, 边搅拌边加入 0.8mL 乙二胺, 加毕后再搅拌 5min, 此时溶液变成淡紫色的稠浆。加入 15mL 95% 乙醇, 搅拌 10min, 抽滤, 得紫色沉淀, 用乙醇、乙醚洗涤, 空气中干燥, 称重, 计算产率。

#### (4) *Cis*- $[Co(en)_2(NH_2CH_2COOH-\kappa N)Cl]Cl_2(II)$ 的制备

取 V 1g 溶于 15mL 水, 加 15mL 浓盐酸, 在 70~75°C 水浴中加热水解 30min。然后在冰浴中冷却, 边搅拌边加入 100mL 丙酮, 抽滤, 得红色产物, 用丙酮洗涤, 空气中干燥, 称重, 计算产率。

#### (5) *Trans*- $[Co(en)_2(NH_3^+CH_2COO-\kappa O)Cl](ClO_4)_2(III)$ 的制备

取 1.5g IV 和 0.8g 甘氨酸于 5mL 水中, 边搅拌边滴加 1mL  $1mol \cdot L^{-1}$  NaOH, 溶液呈淡紫色。将溶液加入 1g  $NaClO_4$  溶于 2mL 水形成的溶液中, 搅拌 15min。抽滤, 冰水和乙醇充分洗涤后用乙醚洗涤, 空气中干燥, 称重, 计算产率。

#### (6) 紫外可见光谱测定

将 I、II、III 三个配合物均准确配制成约  $1 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  溶液, 以水为参比, 在紫外可见光谱仪上测定 300~700nm 范围的吸收光谱, 计算各吸收峰的摩尔吸光系数, 分析光谱数据。

#### (7) 红外光谱测定

将 I、II、III 三个配合物均用 KBr 压片, 记录 4000~400 $cm^{-1}$  范围的红外光谱图并加以分析。

### 【注意事项】

① 制备 I 时, 滴加乙醇的过程必须缓慢, 搅拌要充分, 乙醇至少 30min 加完, 否则会产生油状物。如出现油状物, 立即停止滴加并充分搅拌, 待油状物消失后再继续滴加。

② 由V水解制II时，水浴温度和时间必须控制好，过热会产生橙红色的甘氨酸螯合物，加热不够则水解不完全。

【思考题】

- ① 为什么羧基配位后，它的 C=O 的伸缩振动峰会向低波数方向移动？
- ② 为什么在制备配合物II时，要先制成配合物V？
- ③ 如何解释各配合物的吸收峰的数目、位置和摩尔吸光系数大小？

【实验步骤】

1. 试剂与仪器

2. 实验步骤

3. 实验结果与讨论

4. 思考题



【思考题】

1. 实验目的

2. 实验原理

3. 实验步骤

4. 实验结果与讨论

5. 思考题

【主要仪器试剂】

1. 仪器

2. 试剂

3. 实验步骤

4. 实验结果与讨论

5. 思考题

【实验步骤】

1. 试剂与仪器

2. 实验步骤

3. 实验结果与讨论

4. 思考题

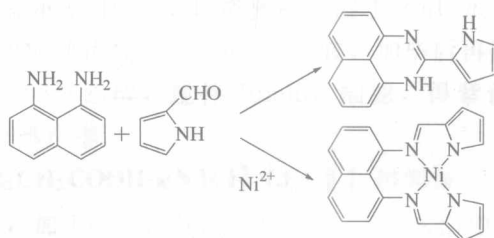
## 实验 2 席夫碱配合物的模板法合成

### 【实验目的】

- ① 学习席夫碱配体及配合物的合成方法。
- ② 学习用红外光谱、质谱、核磁共振等手段表征分析配体和配合物的结构。

### 【实验原理】

醛或酮与伯胺脱水缩合的产物称为 Schiff base (译为席夫碱或西佛碱等)。席夫碱是现代配位化学常用的一大类配体, 其中的氮原子可与过渡金属离子形成配位键。制备席夫碱配合物有两种常用方法, 一种是先合成并分离出配体, 再使其与金属离子反应物形成配合物; 另一种方法不分离配体, 而是在溶液中连续或同时进行配体的合成和配位反应, 即所谓“一锅 (one pot)”合成。事实上, 有一些配体只有在金属离子存在的情况下才能形成, 即所谓的“模板”反应, 金属离子能够像模板那样控制反应的方向和产物的组成。例如 1,8-二氨基萘与吡咯-2-醛的反应在有无  $\text{Ni}^{2+}$  存在时的配体产物完全不同:



本实验采用不同的方法由丙二胺和吡咯-2-醛制备两种配体及其镍配合物。用核磁共振氢谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ), 质谱 (MS) 和红外光谱 (IR) 表征分析它们的结构。

### 【主要仪器与试剂】

#### (1) 仪器

圆底烧瓶 (50mL), 两颈圆底烧瓶 (100mL), 吸量管 (1mL), 回流冷凝管, 滴液漏斗, 布氏漏斗, 抽滤瓶, 循环水泵, 旋转蒸发仪, 红外光谱仪, 质谱仪, 紫外-可见光谱仪, 核磁共振波谱仪。

#### (2) 试剂

1,3-丙二胺 (A. R.), 吡咯-2-醛 (A. R.), 乙醇 (A. R.), 乙醚 (A. R.), 石油醚 (80~100°C),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (A. R.),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (A. R.),  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ 。

### 【实验步骤】

#### (1) 由 1,3-丙二胺和吡咯-2-醛制备席夫碱 (I)

在圆底烧瓶内将 0.95g 吡咯-2-醛 (0.01mol) 溶于 4mL 乙醇中, 用吸量管移取 0.40mL 1,3-丙二胺 (0.005mol) 于溶液中混匀, 加热回流 3~4min。然后用冰盐浴充分冷却, 使沉淀析出完全, 抽滤收集沉淀并用乙醚洗涤, 在空气中干燥, 称重, 计算产率。

**(2) 由席夫碱 I 制备镍配合物 (II)**

取 0.5g 上述制得的配体 (0.0022mol) 溶于 10mL 热的乙醇中。慢慢加入 0.5g 四水合醋酸镍 (0.002mol) 溶于 10mL 水的溶液, 得到砖红色混合物。接着加入 0.2g 碳酸钠溶于 5mL 水的溶液, 搅拌 20min。过滤, 收集粗产物, 用数毫升 1:1 的乙醇-水溶液洗涤。产物重新溶解于 40mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 用无水硫酸镁干燥。过滤除去硫酸镁, 并用少量  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤。向洗涤液和滤液的混合物中加入 40mL 石油醚 (80~100°C), 旋转蒸发除去  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (用室温下水浴, 不可加热)。红色的产物 (II) 从石油醚中沉淀下来。过滤, 收集, 并在空气中干燥, 称重, 计算产率。

**(3) 醋酸镍与丙二胺和吡咯醛的“一锅法”反应制备配合物 (III)**

在 100mL 两颈圆底烧瓶内加入 50mL 1:1 乙醇-水溶液、0.95g 吡咯-2-醛 (0.01mol)、1.25g 四水合醋酸镍 (0.005mol) 和 4mL 10% NaOH 水溶液, 加热回流搅拌使醋酸镍尽量溶解。向此悬浊液中通过滴液漏斗用约 20min 时间滴加 0.4mL 1,2-丙二胺 (0.005mol) 的 20mL 水溶液。然后加入 10mL 水, 冷却使沉淀完全。抽滤, 收集橙色的粗产物, 采用类似于 II 的后处理方法, 计算橙色产物 III 的产率。

**(4) 测定产物 I、II、III 的红外光谱、核磁共振氢谱和质谱**

进行分析和比较, 推断各自的结构。

**【注意事项】**

- ① 可测定或查阅 1,3-丙二胺和吡咯-2-醛的红外光谱, 与产物进行对比。
- ② 测定核磁共振氢谱前, 先取少量样品试验在普通非氘代溶剂 (如  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  或  $\text{CHCl}_3$ ) 中的溶解度, 以确定选用何种氘代溶剂。为利于比较, 三种产物最好使用同一种氘代溶剂。

**【思考题】**

- ① 实验原理中提到 1,8-二氨基萘与吡咯-2-醛的反应, 本实验进行的是 1,3-丙二胺和吡咯-2-醛的反应, 从 1,8-二氨基萘与 1,3-丙二胺的结构进行分析, 这两种反应有何异同?
- ② 如何通过红外光谱说明是否生成席夫碱? 如何用红外光谱说明 II、III 为镍配合物?
- ③ 解析质谱图并列出的主要的质子峰。讨论镍 (II) 配合物的分子离子峰, 说明为什么在两种情况下  $m/z=284$  和  $286$  的峰丰度都最大?
- ④  $^1\text{H-NMR}$  谱的化学位移如何进行归属?
- ⑤ 步骤 3 没有直接制备配体而是制备了其配合物 III, 如果要由 III 反过来得到其相应的配体, 可采取什么方法? 设计出实验方案, 进行实验以确定是否可行。

## 实验 3 大环配合物 $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4] \text{I}_2$ 的合成和表征

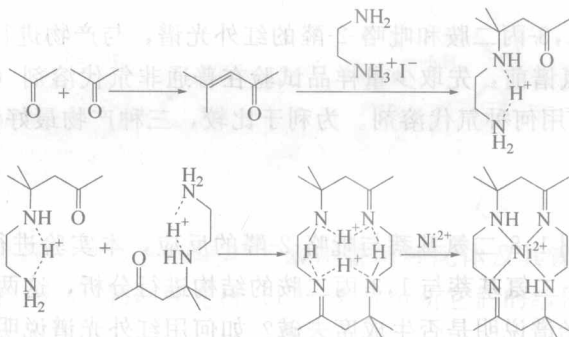
### 【实验目的】

- ① 了解大环配体及其配合物的制备方法。
- ② 熟悉配合物的表征方法。

### 【实验原理】

生物体内有许多金属大环配合物，如人体血液中具有载氧功能的血红蛋白、肝脏中具有解毒功能的细胞色素 P450、在光合作用中捕集光能的叶绿素、具有防止恶性贫血作用的维生素 B<sub>12</sub> 等。一些人工合成的大环配合物对天然体系有一定的模拟作用。

本实验合成镍的大环配合物——5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮环 14-4,11-二烯合镍碘化物，简称为  $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4] \text{I}_2$ 。在酸性条件下，丙酮缩合成异亚丙基丙酮，然后与乙二胺反应形成 β-氨基酮，这个分子的氨基与另一个分子的酮基缩合形成大环配体，然后大环配体与镍离子反应形成大环金属配合物，其反应过程为：



通过有关的分析方法，可以对所得产物的构型、磁性、配位形式等进行表征。

### 【主要仪器与试剂】

#### (1) 仪器

磁力加热搅拌器，三颈烧瓶 (100mL)，冷凝管，布氏漏斗，抽滤瓶，循环水泵，真空干燥器，烧杯 (250mL)。

#### (2) 试剂

乙二胺 (A. R.)，丙酮 (A. R.)，氢碘酸 (A. R.)，甲醇 (A. R.)，乙醇 (A. R.)，四水醋酸镍 (A. R.)。

### 【实验步骤】

#### (1) 大环配体 $[(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4] \cdot 2\text{HI}$ 的合成

在 250mL 烧杯中，加入 10mL 无水乙醇，再加入 13.2mL 无水乙二胺，把烧杯放在冰浴中冷却，慢慢滴加 36mL 47% 氢碘酸，然后再加入 30mL 丙酮。烧杯在冰浴中进一步冷却



有白色针状晶体析出。待晶体析出完全后抽滤，真空干燥器中干燥 0.5h 后称重，计算产率。

(2) 大环配合物  $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4] \text{I}_2$  的合成

在装有回流冷凝管和搅拌子的 100mL 三颈瓶中，加入 40mL 甲醇和与配体等物质的量的醋酸镍，慢慢加热并搅拌使醋酸镍溶解，再加入上面合成的大环配体。搅拌回流 1h，然后趁热过滤溶液。将滤液在水浴上浓缩到有晶体析出，再放在冰浴中冷却使沉淀尽可能多地析出，抽滤得亮黄色的晶体。在乙醇中重结晶提纯产品。将亮黄色晶体产物放在干燥器中干燥，称重，计算产率。

(3) 大环配合物  $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4] \text{I}_2$  的结构分析

通过下面几种方法的测定，把所得的实验数据与文献值比较来确证所合成的大环配合物，并用实验测得的数据来描述它的特征。

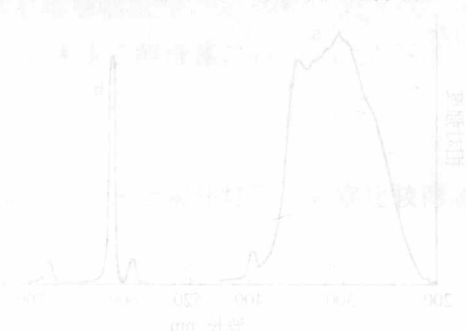
- ① 通过电导率的测定，确定大环配合物的离子数目和大致结构。
- ② 测定大环配体和大环配合物的红外光谱，与文献中的谱图对照来确证该大环配合物。并比较上述两谱图的异同来说明大环配体与镍的配位信息。
- ③ 测定大环配合物的核磁共振氢谱，找到各个质子的谱峰。

【注意事项】

- ① 制备大环配体的过程中，加入氢碘酸时有大量的热放出，必须缓慢操作。
- ② 抽滤前尽量使得晶体析出完全，这需要一定的时间，可用玻棒摩擦烧杯或烧瓶内壁促使晶体更快析出，也可用冰盐浴使温度更低，加快沉淀析出。

【思考题】

- ① 从大环配体和配合物的红外光谱图，如何说明大环配体与镍离子形成了配合物？
- ② 此大环配合物是否是平面型的，为什么？



峰位/cm <sup>-1</sup>	归属	强度	备注
3400	ν(OH)	强	自由羟基
1600	ν(C=O)	强	羧基
1450	ν(C=C)	中	双键
1000	ν(C-O)	强	醚键



## 实验 4 硝酸邻菲咯啉铕配合物的制备和发光性质

### 【实验目的】

- ① 了解稀土配合物发光的基本原理。
- ② 学习硝酸邻菲咯啉铕配合物的制备和发光性质研究方法。

### 【实验原理】

稀土元素包括周期表中 21 号元素钪 (Sc)、39 号元素钇 (Y) 和 57 至 71 号镧系元素镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 和镱 (Lu) 共 17 种元素, 常用符号 RE (Rare Earth) 表示。我国盛产稀土元素, 储量居世界之首。近年来, 稀土的产量也位于世界前列。在我国, 发展稀土的应用具有很大的资源优势。

稀土离子为典型的硬酸, 易结合的配体为含氧或氮等配位原子的硬碱配体, 如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{acac}^-$  (乙酰丙酮负离子)、 $\text{Ph}_3\text{PO}$ 、 $\text{Me}_2\text{SO}$ 、 $\text{edta}$ 、 $\text{phen}$  (邻菲咯啉)、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NCS}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  等。

稀土元素的硝酸盐、硫氰酸盐、醋酸盐或氯化物与邻菲咯啉在溶剂中作用时, 一般得到  $\text{RE}:\text{phen}=1:2$  的配合物。本实验中, 起始原料  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  与  $\text{HNO}_3$  反应完全蒸干后得到  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=5$  或  $6$ ), 使其在乙醇溶剂中与配体  $\text{phen}$  直接反应, 生成产物。反应方程式为:

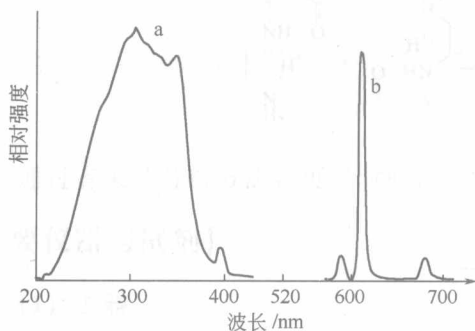


图 1-1  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  的室温荧光光谱

a—激发光谱,  $\lambda_{\text{em}}=616\text{nm}$ ;

b—发射光谱,  $\lambda_{\text{ex}}=310\text{nm}$

产物为白色, 紫外灯下发出红色荧光。发光机理与其他大多数稀土配合物类似。配体  $\text{phen}$  吸收紫外光, 电子从其基态跃迁到激发态, 处于激发态的  $\text{phen}$  通过非辐射跃迁的方式将能量传递给能量匹配的  $\text{Eu}(\text{III})$  离子激发态, 最后电子从  $\text{Eu}(\text{III})$  离子激发态回到基态, 将能量以光子的形式放出。在整个过程中, 配体能有效地吸收能量并有效地将能量传递给中心离子, 人们把发光稀土配合物中配位体的这种作用比喻为“天线效应”。

图 1-1 为  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  的激发和发射光谱。在激发光谱中, 紫外区出现一个宽峰, 其最大波长位于约 310nm 处, 是配体  $\text{phen}$  的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的。在监测范围内, 发射光谱中出现的是  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射峰, 这说明配体  $\text{phen}$  将吸收的能量有效地传递给了中心  $\text{Eu}^{3+}$ 。发射光谱数据及指认列于表 1-1。

表 1-1  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  的发射光谱数据及指认

峰位波长/nm	相对强度	指认	峰位波长/nm	相对强度	指认
529	弱	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	640	极弱	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$
615	极强	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	680	弱	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$

**【主要仪器与试剂】****(1) 仪器**

天平, 蒸发皿, 烧杯, 恒温磁力搅拌器, 小漏斗, 表面皿, 玻璃棒, 抽滤瓶, 布氏漏斗, 红外灯, 紫外灯, 荧光光谱仪。

**(2) 试剂**

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 邻菲咯啉 (A. R.),  $\text{HNO}_3$  (1:1), 无水乙醇 (A. R.)。

**【实验步骤】****(1)  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  的制备****①  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  乙醇溶液的制备**

在 50mL 烧杯中称取固体  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.025mmol(0.0088g), 在搅拌下加入稍过量的  $\text{HNO}_3$  溶液 (1:1) 使其溶解。为加快溶解速度, 可在 60~70°C 水浴上加热, 得到澄清透明溶液。若加热后仍有少许不溶物, 则过滤除去。将清液转移至蒸发皿中, 加热蒸发至干, 得固体  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=5$  或  $n=6$ )。留取少量固体, 用红外灯烘干, 其他绝大部分加入 3mL 无水乙醇使溶解。

**② 邻菲咯啉溶液的制备**

在 10mL 烧杯中称取邻菲咯啉 0.01mmol(0.0198g), 加入 3~5mL 无水乙醇使其溶解。若有不溶物则过滤除去。

**③  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  的制备**

在搅拌下将上述  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液慢慢加入到邻菲咯啉溶液中, 有白色沉淀生成, 搅拌 5min 使沉淀完全, 抽滤分离出固体产物。以每次 1mL 无水乙醇洗涤产物三次, 将产物转入表面皿中, 红外灯下烘干。

**(2)  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  的发光性质**

将烘干的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  各取少量, 置于紫外灯下, 观察比较两者的荧光颜色和强弱。

在荧光光谱仪上进一步测定两者的荧光光谱。

**【注意事项】**

① 为了更好地观察发光现象, 紫外灯照样品时, 需用纸板等物隔离日光。紫外灯可用普通座式验钞紫外灯代替。

② 硝酸铕的制备实验应在通风橱中进行。

③ 如果硝酸铕和邻菲咯啉不能完全溶解, 应当过滤, 过滤时注意用少量无水乙醇淋洗滤纸, 使原料尽可能地不受损失。

**【思考题】**

① 溶解  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  时, 为什么不宜加入过多的  $\text{HNO}_3$  溶液?