

一、综合性实验

实验一

反式 - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

的制备及其组成和性能测定

实验目的

本实验通过双配位化合物反式 - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($\text{en} = 1,2\text{-乙二胺}$ $\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 的制备, 离子交换分离双配合物, 化学分析、热重分析、磁化率测定、可见光谱测定等方法了解双配合物的制备、分析及确定组成的全过程, 掌握其性质与有关结构测试的物理化学方法。

实验原理

反式 - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 在弱光下较稳定, 而在强光下有光敏作用, 逐渐变成浅褐色, 需保存在棕色瓶中, 避免光照。

双配合物的制备: 分别制备 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和反式 - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 两个配合物, 然后按一定的比例合成反式 - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 配合物。

化学分析可以确定各种组分的百分含量, 从而确定该配合物的化学式。综合应用各种方法, 还能进一步了解双配合物的性质。

仪器和试剂

仪器: UV—240 型紫外可见分光光度计, JRT—1 型热分析仪, 古埃磁天平 (自装, DDS—11A 型电导率仪 (附 DJS—1 型铂黑电极) 阳、阴离子交换柱各 1 支。

试剂: 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (C. P.), 乙二胺 (C. P.), 过氧化氢 ($w =$

30%, C.P.) 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (C.P.) 锌粉, KSCN 溶液, 717 型阴离子交换树脂 (氯型), 732 型阳离子交换树脂 (钠型), 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (C.P.)。

实验步骤

一、反式 $-\text{[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]}_3\text{[Fe(ox)}_3\text{)]} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的制备

1. 反式 $-\text{[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}$ 的合成^[3]

将 17 g (0.07 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 6 mL (0.089 mol) 乙二胺混合均匀, 用蒸馏水调节体积为 125 mL, 使其完全溶解。在溶液中加入 3 mL 浓盐酸, 搅拌。然后水浴加热到 313~333 K, 缓慢滴加 5 mL $w = 30\%$ 的 H_2O_2 , 搅动使之反应完全。放置 10~20 min 稍加热除去过剩的 H_2O_2 。冷至室温, 逐渐加入 30 mL 浓盐酸, 浓缩溶液至总体积为 60 mL。溶液冷至 333~343 K 加入 10 mL $w = 95\%$ 的乙醇, 放置暗室, 冷却 (如室温较高, 可用冰浴冷却), 暗绿色的晶体析出, 过滤, 产物用乙醇洗至滤出液中无红色的 Co^{2+} (即滤液无色)。在空气中干燥晶体, 称量, 计算产率。

2. $\text{K}_3[\text{Fe(ox)}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成^[1]

把 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (16.2 g 溶于 20 mL 水中, 约 0.04 mol)。缓慢加到摇动中的热 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中 (24.0 g 溶于 40 mL 水中, 约 0.13 mol), 在冰浴中冷却后, 将淡绿色的产品过滤出来, 用少量冰水、乙醇、丙酮洗涤, 在空气中干燥、称量, 计算产率。

3. 制备反式 $-\text{[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]}_3\text{[Fe(ox)}_3\text{)]} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ^[1]

配制反式 $-\text{[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}$ 的溶液 (10 g 溶于 40 mL 冰水中, 约 0.035 mol) 和 $\text{K}_3[\text{Fe(ox)}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶液 (4.9 g 溶于 35 mL 308 K 温水中, 约 0.01 mol), 迅速过滤这两种溶液 (若溶液中无不溶性物质, 可省略此步)。把 Fe^{3+} 的溶液加到搅动中的 Co^{3+} 溶液中, 在冰浴中冷却 10 min 左右, 待绿色结晶析出后, 过滤, 用少量冰水 (冷却的蒸馏水) 洗涤产品。至滤出液稍呈绿色, 然后用乙醇、丙酮洗涤, 产品放在空气中干燥, 称量, 计算产率。

二、双配合物组成分析

1. 用离子交换分离方法, 分离出配阴离子和配阳离子, 并用可见光谱测定其性能。

用浓 HNO_3 再生 717 型阴离子交换树脂 (氯型), 然后洗涤至流出液为中性, 并无 Cl^- , 称量双配合物约 0.95 g 准确至 0.0001 g 配成溶液, 经过 20 cm 长的阴离子交换柱 (控制液滴速度 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 流出液用 250 mL 容量瓶接收, 得

到反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (深草绿色)用蒸馏水淋洗至流出液无色,在接收容量瓶中稀释到刻度,摇匀溶液,待用。

用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 再生 732 型阳离子交换树脂(钠型),用蒸馏水洗涤至流出液为中性。称量双配合物约 0.95 g 准确至 0.0001 g 配成溶液,经过 20 cm 长的阳离子交换柱(控制液滴速率 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。流出液用 250 mL 容量瓶接收,得到 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ (淡黄绿色溶液),用蒸馏水淋洗至流出液无色,在容量瓶中加入几滴稀 H_2SO_4 ,用蒸馏水稀释至刻度。摇匀溶液,待分析用。

取少量反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ 和 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ 溶液,稀释后用 UV—240 型紫外可见分光光度计测其可见光谱。

比较滴加浓 HNO_3 前后的可见光谱的变化,从而得出配阳离子和配阴离子的稳定性。

2. 配阳离子的化学分析

查阅有关资料及参见文献^{[1],[2]}拟定测定配阳离子的钴、氯和乙二胺含量的方法,自行测定。

3. 配阴离子的化学分析

查阅有关资料及参见文献^[1],拟定测定配阴离子的铁和草酸根含量的方法,自行测定。

4. 结晶水含量的测定

在瓷坩埚中,准确称取一定量磨细的双配合物样品,按照热分析仪器的操作步骤进行热分解测定,升温到 773 K 记录其 TG 和 DTA 图。从图上确定样品中结晶水含量和失重率最大的温度范围。

三、双配合物的电离类型测定

查阅有关资料及参见文献^[1],拟定测定液合适的浓度,用电导率仪测定一系列不同浓度水溶液的电导率。用 Λ_m 对浓度的 $1/2$ 作图,可推算出无限稀释时的摩尔电导率 Λ_m 以及推论出每个式量的单位电荷数。

四、双配合物的磁性测定

用古埃磁天平测定双配合物的磁化率,计算出 Fe^{3+} 的有效磁矩 μ_{eff} 和配合物中,中心形成体的未成对电子数。

实验结果和讨论

一、实验结果

1. 根据组成测定的实验结果,计算试样中的 Co^{3+} , en , Cl^- , Fe^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 H_2O 的百分含量,并确定样品的化学式。

2. 根据双配合物的电离类型测定结果,获得 Λ_m 为 $0.0410\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 表

示每个式量在水溶液中离解出四个离子，有六个单位电荷。

3. 根据双配合物的电离类型测定结果，计算出摩尔磁矩，并确定了每个分子中有 5 个未成对电子。这是与 Fe^{3+} 高自旋和 Co^{3+} 低自旋相一致的。

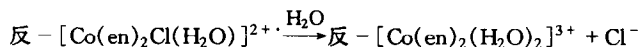
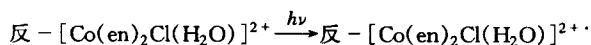
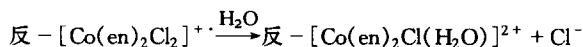
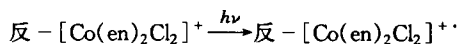
4. 由可见光谱的研究，表明配合阳离子在 620 nm 处有一个可见光谱带，基本上不随加进的浓 HNO_3 而变化，这与文献^[1]报导相符合，而文献^[1]报导配合阴离子的色团所致电荷转移吸收，延长到 455 nm 处的肩峰，在本实验中未观察到，只观察到 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 的吸收。

二、讨论

1. 从配阳离子和配阴离子的可见光谱，可知道配阳离子可见光谱带是 617 nm 左右，并且基本上不随浓 HNO_3 的加入而改变，这说明配阳离子是一个低自旋且是一个惰性的配位离子；配阴离子的淡草黄色团迅速变黄，吸收峰基本上是与 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 的吸收峰相同，这表明了配阴离子在水溶液中是极不稳定，这个特征提示了配阴离子是 d^5 高自旋体系。

2. 双配合物的磁性测定，获得摩尔磁矩 μ_{eff} 在 5.80~6.00 B.M. 之间。由实验确定了该双配合物每摩尔有 5 个未成对电子数，而这 5 个未成对电子究竟是 Fe^{3+} 还是 Co^{3+} 提供？为此，我们还测定了 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 等配合物的磁化率。结果表明 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 μ_{eff} 是 5.85 B.M. 而反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的摩尔磁矩 μ_m 符号为“-”磁化率类型是反磁性（参见文献[4]）。实验结果证明了双配合物的磁性是由配阴离子 $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ 中的 Fe^{3+} 所提供的，而配阳离子反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 中的 Co^{3+} 是低自旋。

3. 反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 在弱光下较稳定，而在强光下有光敏作用，可见光谱的研究已指出配阳离子比配阴离子较稳定。在光敏性质方面也是如此，配阳离子在光照下只能部分分解，并由氯含量测定的实验结果证明配阳离子的光敏分解反应：



而配阴离子的可见光谱证明配阴离子是按式 $2\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-} \xrightarrow{2h\nu} 2\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}$

$\rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 5\text{ox} + 2\text{CO}_2$ 进行的光氧化还原反应。 Fe^{2+} 再迅速氧化，反应式：
 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 由此说明双配合物的溶液不稳定 要

用黑布包紧存放在暗处。

实验说明

(1) Co^{3+} 的含量还可以用比色方法测定。

(2) 氯的含量还可利用阴离子交换柱交换下的配阳离子溶液，取 15 mL 作试液，测定氯含量。

思考题

1. 在合成反 - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 时主要杂质是什么？如何避免？
2. 分析乙二胺含量时，利用的原理是什么？有哪些主要的化学反应？

参考文献

- [1] Eul G S and Searle G H J Chem Educ, 1986, 63(10): 902
- [2] Searle G H J Chem Educ, 1985, 62(10): 892
- [3] Shanock P J Chem Educ, 1980, 57(11): 778
- [4] 陈慧兰等编著理论无机化学, 北京: 高等教育出版社, 1989. 132

(南京大学 张雪琴 邱家彬 吴琴缓)
 蒋玉萍 王雅敏 方 晶)

实验二

二茂铁及其衍生物的合成、分离和鉴定

实验目的

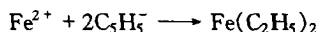
1. 合成二茂铁，掌握无机合成中惰性气氛的操作技术。
2. 由二茂铁合成乙酰二茂铁和钨硅酸二茂铁。
3. 用柱色谱法提纯乙酰二茂铁，用薄层色谱法确定柱色谱的淋洗剂。
4. 用熔点法、红外光谱法和核磁共振法鉴定产物。

实验原理

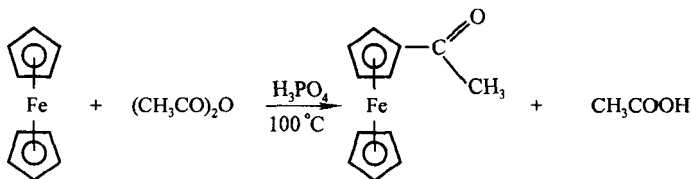
二茂铁是一种很稳定而且具有芳香性的金属有机化合物。它不仅在理论和结构研究上有重要意义，而且有很多的实际应用。自从 1951 年 Kealy T J 和 Pausen P L 合成二茂铁以来，该类化合物的化学有了很大的发展。

二茂铁为橙色晶体，有樟脑气味，熔点为 $173\sim 174\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点为 $249\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就容易升华。它能溶于大多数有机溶剂，但不溶于水。

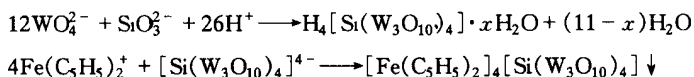
制取二茂铁的方法很多。本实验是以二甲亚砜为溶剂，用 NaOH 作环戊二烯的脱质子剂（环戊二烯是一种弱酸， $\text{p}K_{\text{a}}\approx 20$ ），使它变成环戊二烯负离子（ C_5H_5^- ）然后与 FeCl_2 反应生成二茂铁



二茂铁的茂基具有芳香性，能发生多种取代反应。本实验在 H_3PO_4 催化下，由乙酸酐与它发生亲电取代反应制取乙酰二茂铁



二茂铁容易氧化成蓝色二茂铁离子 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 。它是体积很大的阳离子，只有当它遇到体积很大的阴离子时才会成难溶盐。所以在二茂铁离子溶液中加入十二钨硅酸 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 即可形成钨硅酸二茂铁沉淀。合成钨硅酸和钨硅酸二茂铁有关反应为



仪器和试剂

仪器：IR—440 型红外光谱仪，PMX—60_S 型高分辨 NMR 波谱仪。

试剂：NaOH(C. P.)， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C. P.)， H_2SO_4 (C. P.)，HCl (C. P.)， H_3PO_4 (C. P.)， CaCl_2 (C. P.)， NaHCO_3 (C. P.)， $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C. P.)， $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (C. P.)，KBr(A. R.) 硅胶 G (薄层色谱用)，硅胶 (柱色谱用，80~200 目) 环戊二烯 (C. P.) 二甲亚砜 (C. P.)，醋酸酐 (C. P.) 二氯甲烷 (C. P.) 甲苯 (C. P.)，石油醚 (60~90℃)，(C. P.)，乙醚 (C. P.)，醋酸乙酯 (C. P.)， CCl_4 (A. R.)。

实验步骤

一、合成二茂铁

1. 将 25 g NaOH 和 17 g (0.085 mol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 预先分别用研钵研细 (直径小于 0.5 mm)。要尽量减少 NaOH 和 FeCl_2 粉末暴露在空气中的时间，因此研磨的速度要快，而且研好的粉末要盛放在密闭容器中。

2. 由于环戊二烯容易发生二聚作用，使用前需用热解法使其解聚。为此，在 100 mL 烧瓶内盛放约 30 mL 环戊二烯，用分馏装置进行分馏，收集低于 44℃ 的馏分 (环戊二烯单体和二聚体的沸点分别为 42.5 和 170℃)。新蒸出的环戊二烯必须在 2~3 h 内使用。

3. 将磁搅拌棒、100 mL 二甲亚砜^① 和已研细的 NaOH 粉末放入 250 mL 三颈圆底烧瓶内。一口用带有尖嘴玻管的橡皮塞塞住，另一口与带 T 形管的起泡器内装浓 H_2SO_4 和 N_2 钢瓶相连，中间的瓶口装上滴液漏斗 (图 2-1)。开动磁搅拌器同时开始通入 N_2 。10 min 后通过滴液漏斗将 14 mL (0.17 mol) 环戊二烯逐滴地加入烧瓶。反应液呈红色。反应 15 min 后分批 (约 8 批) 从三颈瓶的左口加入已研细的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉末，约 40 min 内加完。再激烈搅拌 100

^①若室温较低二甲亚砜易凝固，特别是在加入环戊二烯之后更易凝结，必要时要用热水浴温热。

min 反应结束 停止通 N_2 。

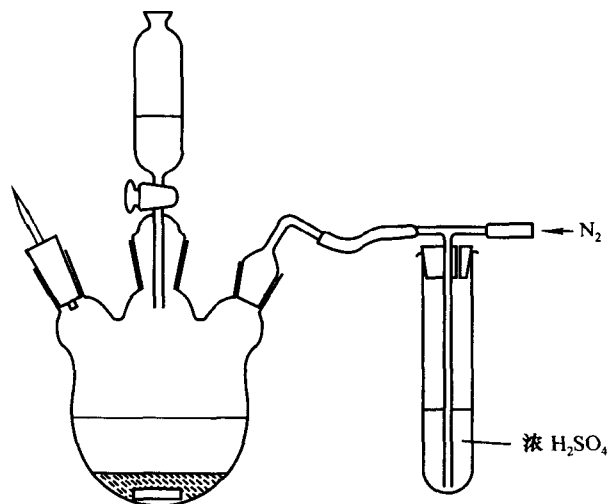


图 2-1 制备二茂铁的装置

4. 将反应物注入到 150 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 100 g 冰的混合物中 搅拌 30 min 有黄色固体析出。吸滤 用水充分洗涤 风干 称量 计算产率。

二、合成乙酰二茂铁

置已研细的 3 g 二茂铁和 10 mL 醋酸酐于 50 mL 锥形瓶中，在磁搅拌下逐滴加入 2 mL 质量分数为 85% 的 H_3PO_4 。用 $CaCl_2$ 干燥管保护混合物，在沸水浴上加热 10 min。然后将其倾倒在盛有 60 g 碎冰的 400 mL 烧杯中。不断地搅拌 待冰融化后 小心地加入固体 $NaHCO_3$ 中和反应物至无 CO_2 逸出（要避免溶液溢出和 $NaHCO_3$ 过量！）在冰浴上冷却 30 min。吸滤，用水洗至滤出液呈浅橙色，风干。该产品中除乙酰二茂铁外还含有未反应的二茂铁及其他杂质，需进一步分离提纯。

三、合成钨硅酸二茂铁

1. 合成十二钨硅酸

将 25 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 和 1.8 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 55 mL 水中 在磁搅拌器上强烈地搅拌并加热。当溶液微沸时，用滴液漏斗逐滴加入 15 mL 浓盐酸（滴加速度 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ）。冷却后再加入 12 mL 浓盐酸，然后在分液漏斗中把该溶液与 18 mL 乙醚一起振荡（如果不形成三个相，再加入少量乙醚）。分离出底层油状的乙醚络合物，弃去其余两相。将乙醚络合物、6 mL 浓盐酸、13 mL 水和 5 mL 乙醚在分液漏斗中再次振荡，将下层液相放入蒸发皿，置于通风良好的通风柜内蒸发 1~2 d。析出的淡黄色晶体在 70°C 烘箱内干燥 2 h。在此条件下

烘干的钨硅酸含有 7 个结晶水，以此计算产率。注意：合成过程中要避免钨硅酸溶液和潮湿的晶体与任何金属接触，否则它们会变蓝色。

2. 合成钨硅酸二茂铁

将 0.5 g 二茂铁溶解在 10 mL 浓 H_2SO_4 中，充分反应 30 min 后，将其注入 150 mL 水中。搅拌所得蓝色溶液几分钟，过滤除去析出的硫。再加入 2.5 g 十二钨硅酸溶解在 20 mL 水中的溶液，即生成淡蓝色的钨硅酸二茂铁沉淀。过滤，用水洗涤，在空气中干燥。计算产率。

四、薄层色谱

本实验将用柱色谱法把上面所制得的乙酰二茂铁及未反应的二茂铁从粗产品中分离出来。为了确定柱色谱所用的淋洗剂，先进行薄层色谱试验。

1. 制备薄层色谱板。将两片已洗净且干燥的载玻片（ $2.5\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ ）重叠在一起，尽可能地浸入硅胶 G 的二氯甲烷悬浊液中（100 mL CH_2Cl_2 中加 35 g 硅胶 G，使用前需强烈搅拌），以快而平稳的动作将其拉出。小心地分开载玻片，将薄层面朝上平放在磁盘上让其干燥。拉成功的色谱板，硅胶层应该薄而均匀。如此制备 6 片薄层色谱板。

2. 用细玻璃管制两根微量滴管（尖端处直径约 0.7 mm）。

3. 用少量的纯二茂铁和乙酰二茂铁粗产品分别溶于 2 mL 甲苯中，配成它们的浓溶液。

4. 把微量滴管浸入二茂铁溶液，然后在色谱板上轻轻点触，产生直径小于 3 mm 的斑点，此斑点距层析板边沿应超过 6 mm。如果溶液较稀而斑点不明显，待甲苯挥发后，在同一位置再点触一次。用同样方法在二茂铁斑点旁边点触乙酰二茂铁斑点（图 2-2）。

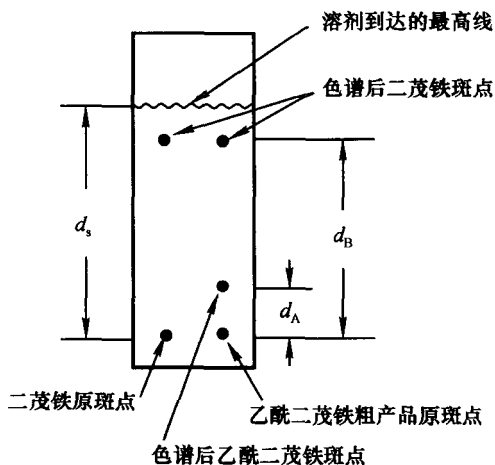


图 2-2 薄层色谱

5. 在 5 只色谱槽中分别加入下列供选择的溶剂：(1) 石油醚(60~90℃)；(2) 甲苯；(3) 二氯甲烷；(4) 乙醚；(5) 醋酸乙酯。溶剂在槽内的高度为 3~4 mm。将色谱板插入槽内，盖上盖子。等溶剂上升到色谱板约 3/4 高度时取出色谱板，并立即标记溶剂所达的高度。

6. 根据化合物移动的距离 (d_f) 和溶剂前沿移动的距离 (d_s) 计算二茂铁和乙酰二茂铁在各种溶剂中的比移值 R_f ($R_f = d_f/d_s$)。据此为柱色谱选择合适的淋洗剂。如果某种溶剂对某一组分 R_f 值很大，而对另一组分 R_f 值较小，该溶剂就能使两组分在柱上获得良好的分离效果。或者，也可选择两种溶剂进行分离。一种溶剂对某一组分 R_f 值很大，对另一组分 R_f 值很小，这样，该溶剂可使前一组分很快地从柱上洗脱，然后用另一种对两组分 R_f 值都很大的溶剂，洗脱剩下的组分。一般来说用两溶剂进行淋洗，可节约溶剂和时间。

五、柱色谱

1. 色谱柱为内径 1.5 cm 高 30 cm 的玻璃管，下端装有旋塞。用玻璃棒将一小团玻璃纤维推至柱底。加入 15 mL 经薄层色谱选定的溶剂。

2. 在 100 mL 烧杯中配制选定的溶剂和硅胶 (80~200 目) 的悬浊液。将其倒入柱中直至硅胶的高度约 15 cm。打开色谱柱旋塞，使溶剂高度与硅胶高度持平 (在整个色谱过程中决不允许溶剂高度低于硅胶高度)。

3. 用滤纸剪一个直径比色谱柱略小的圆片。用玻璃棒把它推入色谱柱，使其盖住硅胶的表面。

4. 用约 5 mL 选定的溶剂将乙酰二茂铁粗产品配成悬浊液。仔细地将其移入柱中。打开旋塞，使柱内液面再次与硅胶持平。

5. 在尽可能无湍流的情况下，将选定的溶剂分批加入柱中并打开旋塞使溶剂以每秒 1 滴的流速流出。根据二茂铁和乙酰二茂铁的颜色不同，分别收集之。

6. 用减压蒸馏法分别蒸干收集到的两份溶液。称量。计算乙酰二茂铁的产率和二茂铁的回收率。蒸馏得到的纯溶剂可回收利用。

六、产品鉴定

1. 分别测定二茂铁和乙酰二茂铁的熔点，并与文献值 (二茂铁 173~174℃；乙酰二茂铁 85~86℃) 比较。

2. 分别用 KBr 压片法测定二茂铁和乙酰二茂铁的红外光谱，与文献^[6]的标准图谱进行比较，并指出特征吸收峰的归属 (可参见文献^[4])。

3. 分别配制二茂铁和乙酰二茂铁 $w = 5\%$ 的 CCl_4 溶液，拍摄核磁共振谱，并指出各峰的化学位移及其归属。

思考题

1. 合成二茂铁为什么要在惰性气氛中进行？合成乙酰二茂铁为什么要用 CaCl_2 干燥管来保护？
2. X 射线的衍射数据表明，二茂铁分子是中心对称的，而二茂铈分子不是中心对称的。基于该结果，试对两者的结构作些说明。
3. 分别用 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 8 h 的硅胶和暴露在大气中数天的硅胶装柱，淋洗时乙酰二茂铁在哪种柱上移动的速度较快？为什么？
4. 在十二钨硅酸分子结构中（结晶水除外），有多少种不同结构的氧原子？每种结构有多少个氧原子？

参考文献

- [1] Jolly W L 李士琦，陈惠萱译无机合成. 第 11 卷北京：科学出版社，1975 102
- [2] Angelici R J. 郑汝丽，郑志宇译. 无机化学合成和技术. 北京：高等教育出版社，1989. 115
- [3] Bozak R E. Acetylation of Ferrocene J Chem Educ, 1966, (2): 73
- [4] Nakamoto K Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd ed New York: Wiley, 1978, 388
- [5] 乔利 W L. 季彬，肖良质等译. 无机化合物的合成与鉴定北京：高等教育出版社，1986 488, 518
- [6] Sadtler Research Laboratories Standard Infrared Grating Spectra. 28121, 29288

(南京大学 黄孟健)
(浙江大学 张玉红)

实验三

氧载体模拟化合物的制备、表征和载氧作用

实验目的

1. 通过 $[\text{Co}(\text{II})\text{Salen}]$ 化合物的制备掌握合成化学中的一些基本操作技术。
2. 通过模型化合物 $[\text{Co}(\text{II})\text{Salen}]$ 的吸氧测量和放氧观察了解载氧作用机制。

实验原理

20 世纪 70 年代初，生物学的研究发展到了分子水平，一些生物化学家开始认识到，生物体内的金属常与蛋白质和核酸等生物大分子形成配合物而起重要作用，因此越来越多地应用到无机化学的理论和技術；另一方面，无机化学家也逐渐重视生物体系中的无机化学研究，从而大大促进了彼此间的相互渗透，自然地形成了一门崭新的学科——生物无机化学。

生物无机化学作为一门新兴的学科，目前还处于蓬勃发展的阶段。生物无机化学是应用无机化学的方法和理论，研究生物体系中金属及其痕量元素化合物与生物体系（及模型体系）的相互作用的化学。其主要目的是探索金属离子与机体内生物大分子相互作用的规律。因为这些物质直接参与生物体的新陈代谢、生长发育和繁殖功能，因此可以认为生物无机化学是在分子水平上研究和探讨生命现象、起源和进化的学科。

生物无机化学涉及的范围极为广泛，金属蛋白和金属酶的结构、性质及其模拟的研究是其中的重要内容。人体必需的金属元素绝大多数与金属蛋白有关，金属离子使它们具有各种生物活性，推动、调节、控制各种生命过程。金属蛋白和金属酶表现出的生物活性固然与金属离子有关，但金属离子脱离了蛋白质，在

生理条件下，也不能表现出生物活性，生物无机化学通过研究金属蛋白中含金属离子的键合位置和活性中心周围环境的结构、蛋白质链在保证金属离子正常工作中所作的贡献，以及它们与底物的键合方式等，阐明金属离子在蛋白质影响下的工作情况。其研究方法大致有以下两种：

一种是通过研究不同结构的模拟物和修饰物的活性差异，总结结构与功能的关系及其影响因素，进而寻找具有类似活性的合成物质以代替天然酶用于医药、工农业生产。另一种是将天然酶和金属蛋白当作配合物来研究。

很早就发现，在一些比较简单的无机配合物中可以观察到类似于金属蛋白（氧载体）的吸氧、放氧现象。这些简单的无机配合物已广泛地被用作研究载氧体的模拟化合物。其中研究得较多的是钴的配合物，如双水杨缩乙二醇合钴 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 图 3-1。

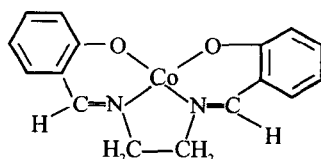
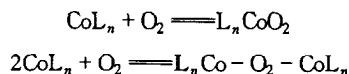


图 3-1 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 配合物 Salen 为双水杨缩乙二醇

从钴配合物的载氧作用研究中发现，它们与氧的结合可以有两种不同的类型：



由于配体 L 性质、反应温度、使用溶剂等条件的不同，Co 与 O_2 的物质的量比可以是 1:1 或 2:1。

本实验以 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 为例来观察配合物的吸氧和放氧作用， $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 配合物制备条件的不同可以有两种不同的固体形态存在，一种是棕褐色粘状产物（活性型），在室温下能迅速吸收氧气；另一种是暗红色晶体（非活性型）在室温下稳定，不吸收氧气，它们的结构如图 3-2 所示。

由图 3-2 可见，活性型 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 配合物是一个双聚体，其中一个 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 分子中的 Co 原子和另一个分子中的 Co 原子相结合；非活性型 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 配合物也是一个双聚体，它是一个 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 分子中的 Co 原子与另一个分子中的 O 原子相结合。活性型 $[\text{Co}(\text{II})](\text{Salen})$ 配合物在室温能吸氧，而在高温下放出氧气，这种循环作用可进行多次，但载氧能力随着循环的进行而不断降低。

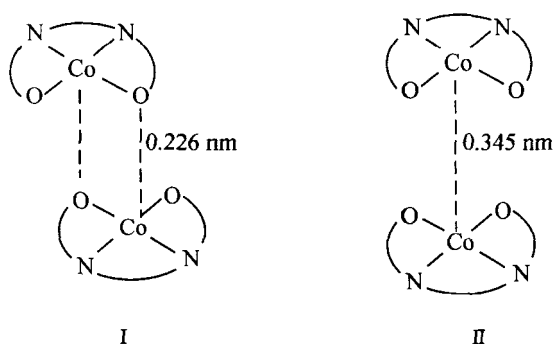
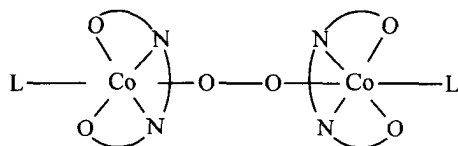


图 3-2 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$ 配合物的结构

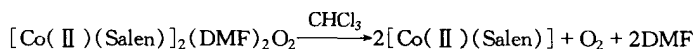
I 非活性型, II 活性型

非活性 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$ 配合物在某些溶剂 (L) 中例如二甲亚砜 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、吡啶 (Py) 等, 能与溶剂配位而成活性型, 后者能迅速吸氧而形成一种 2:1 的加合物 $\{[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]_2\text{L}_2\text{O}_2\}$ 。其结构为:



在 DMF 溶剂中所形成的氧加合物 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]_2(\text{DMF})_2\text{O}_2$ 是细颗粒状的暗褐色沉淀, 不易过滤, 可用离心分离法得到暗褐色沉淀, 加合物中 Co 和 O 的物质的量比可用气体容积测量法测定。

$[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]_2(\text{DMF})_2\text{O}_2$ 加合物加进弱电子给予体氯仿或苯后, 将慢慢溶解, 不断放出细小的氧气流, 并产生暗红色的 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$ 溶液。



仪器和试剂

仪器 制备装置 (见图 3-3), 电导率仪, 红外光谱仪, 可见紫外分光光度计, 离心机, 氮气钢瓶, 量筒 100 mL) 1 个。吸氧装置 (见图 3-4) 真空干燥器 (或红外灯) 氧气钢瓶 刻度移液管 (2 mL) 1 支, 离心管 5 mL) 2 支。

试剂: 水杨醛 (C.P.), 醋酸钴 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (C.P.), 二甲基甲酰胺 (DMF) [或二甲亚砜 (DMSO)] (C.P.), 乙二胺 (C.P.), $w = 95\%$ 乙醇 (C.P.), 氯仿 (C.P.)。

实验步骤

一、非活性 $\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})$ 的制备

在制备装置图 3-3 的 250 mL 三颈瓶中注入 80 mL $w = 95\%$ 乙醇 再注入 1.6 mL 水杨醛。在搅拌情况下,注入 0.7 mL $w = 70\%$ 的乙二胺 让其反应 4~5 min。此时生成亮黄色的双水杨缩乙二胺片状晶体,然后向三颈瓶中通入氮气赶尽装置中的空气,再调节氮气流使速度稳定在每秒一个气泡,这时使冷却水进入冷凝管,并开始加热水浴使温度保持 338~343 K。溶解 1.9 g 醋酸钴于 15 mL 热水中,在亮黄色片状晶体全部溶解后,把醋酸钴溶液滴入三颈瓶中,立即生成棕色的胶状沉淀,在 338~343 K 时搅拌 1 h,在这段时间内棕色沉淀物慢慢转为暗红色晶体,移去水浴用冷水冷却反应瓶,再中止氮气流。在砂芯漏斗中过滤晶体并用 5 mL 水洗涤三次 然后用 5 mL $w = 95\%$ 的乙醇洗涤,在真空干燥器中干燥(或红外灯烘干)产品,最后称量并计算产率。

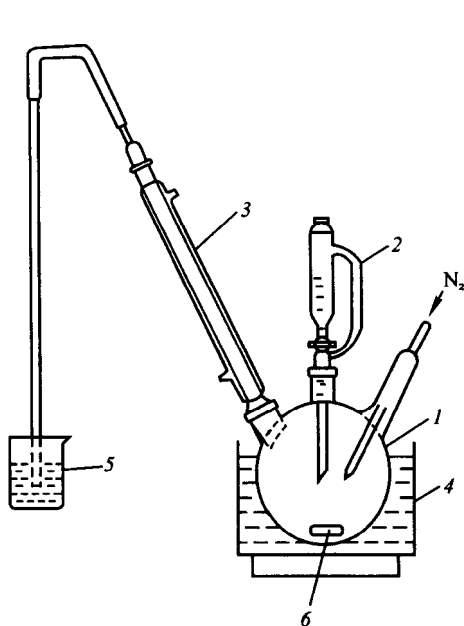


图 3-3 制备装置

1. 三颈瓶 2. 滴液漏斗 3. 冷凝管;
4. 水浴 5. 水封 6. 磁搅拌

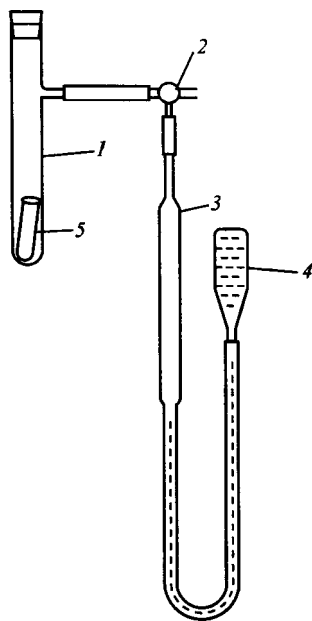


图 3-4 吸氧装置

1. 支试管 2. 三通旋塞 3. 量气管;
4. 水准调节器 5. 小试管

二、[Co(Ⅱ)(Salen)] 配合物的表征

1. 测定溶液的电导率^①(甲醇溶液 浓度约 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
2. 测定配合物的红外光谱。
3. 测定配合物的电子光谱。(氯仿溶液, 浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

三、[Co(Ⅱ)Salen] 配合物的吸氧测定

首先检查吸氧装置(图 3-4)是否漏气, 打开三通旋塞 2 使试管只与量气管相通, 把水准调节器下移一段距离, 并固定在一定的位置。如果量气管中的液面仅在开始时稍有下降, 以后即维持恒定, 这表明装置不漏气; 如果液面继续下降则表明装置漏气。这时应检查各接口处是否密闭, 经检查和调整后再重复试验, 直至不漏气为止。

然后把 5~8 mL DMF(或 DMSO) 放进支试管中, 在小试管中准确称取 0.05~0.1 g 的 [Co(Ⅱ)(Salen)] 配合物, 用镊子小心地把小试管放进支试管中, 注意此时不能让 DMF 进入小试管, 随后使氧气进入支试管, 赶去装置中的空气并使整个装置中充满氧气, 关闭旋塞使氧气停止通入。调节水准器的液面, 使与量气管内液面在同一水平, 这时装置内的压力与大气压力相等, 读出量气管中液面的刻度读数。再小心地倒转支试管使 DMF 进入小试管, 并经常摇动支试管(用试管夹操作减少热量传递), 一直到量气管中液面不再变化为止(约 20~30 min) 在不同时间段 每隔 3~5 min 读出量气管中液面的刻度读数, 并记录当时的室温和大气压力。

四、加合物在氯仿中反应的观察

把上面气体测量后的氧加合物 $[\text{Co(Ⅱ)(Salen)}]_2(\text{DMF})_2\text{O}_2$ 转移到两个离心试管中, 使这两个离心试管保持质量平衡, 然后在离心机上离心分离使沉淀沉积在离心管底部, 小心除去上层溶液, 得到暗褐色的加合物固体保留在离心管底部 沿管壁注入 5 mL 氯仿, 不要摇动或搅动, 细心观察管内所发生的现象。

实验结果和讨论

一、[Co(Ⅱ)Salen]配合物的吸氧体积

① 不同溶剂中不同电解质类型配合物的电导率 Δ_m 范围 [$1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ($\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)]

溶剂	1:1	2:1	3:1	4:1
硝基甲烷	75~95	150~180	220~260	290~330
硝基苯	20~30	50~60	70~82	90~100
丙酮	100~140	160~200	270	360
甲醇	80~115	160~220	290~350	450
乙醇	35~45	70~90	120	160
水	110~131	235~273	408~435	523~560