

# 三价铬与丙二酸形成的配合物的热解过程研究

谢伟文 郑瑜 张琳娜 蔡素华

(中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

傅桂香 朱自莹

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

利用热重分析及原位红外光谱等方法, 定性、定量地研究了三价铬和丙二酸形成的配合物  $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的热解过程, 提出了室温至  $400^\circ\text{C}$  下的详细热解途径。基于多种实验结果, 分析了螯合物中六员环的化学键断裂方式, 并由配合物的快原子轰击质谱 (FAB-MS) 加以佐证。

关键词: 铬与羧酸所形成的配合物 热解

三价铬与一元羧酸所形成的三核氧心化合物的结构与性能研究我们曾作过系列报道<sup>[1-4]</sup>, 对于其与二元羧酸所形成的配合物的研究, 前文<sup>[5]</sup>曾报道了三价铬与丙二酸所形成的配合物  $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的合成、晶体结构及某些性质, 在对其反应性能的研究中发现, 配合物热解失去部分配体所得碎片能活化乙炔进行加水和加氢反应生成乙醛和乙烯 (另文发表), 为了深入研究这些活性组分的本质, 有必要对该配合物的热解过程作较系统的了解。本文采用热重分析及原位红外光谱等方法, 定性、定量地研究了配合物的热解过程, 同时通过 FAB-MS 谱验证某些热解碎片的存在, 探索其断裂规律性。

## 实 验

一. 样品制备: 见文献<sup>[5]</sup>。

二. 热重分析: 约 8.5mg 样品置于 Perkin-Elmer TGS-2 热重分析仪中, 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温录谱, 温度测量范围为室温至  $400^\circ\text{C}$ 。

三. 原位红外光谱实验:

1. 气相: 约 60mg 样品置红外变温池底部, 用 100ml 的注射针筒抽气, 然后充入约 20ml 的氩气, 再抽气-充氩气, 反复多次, 最后在氩气中密闭, 于 P-E577 型红外分光光度计上升温, 原位记录不同温度下气相分解产物的光谱。

2. 固相: 样品以 CsI 压片法制样, 置于红外变温池中, 用膜式气体泵 (JMB-1 型) 抽空, 充入氩气, 反复抽空-充氩气 10 次, 最后在氩气流量约  $35-40\text{ml}/\text{min}$  条件下, 于 P-E577 型红外分光光度计上升温, 原位记录不同温度下固相红外光谱的变化。

四. 快原子轰击质谱 (FAB-MS 谱):

在 Finnigan MAT 8430 双聚焦高分辨质谱和 SS-300 数据系统上测定, 以氩气为原子枪靶气, 甘油作底物, 仪器分辨率为 1000.

## 结果与讨论

### 一. 热重分析:

图 1 是配合物在氮气中的热重曲线, 有四个较明显的失重过程. 热重最终残渣经 IR 谱验证为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 以此为出发点, 计算各热解碎片的“分子量”, 并推算其可能的“分子式”, 结果列于表 1, 碎片相应的理论值一并列出.

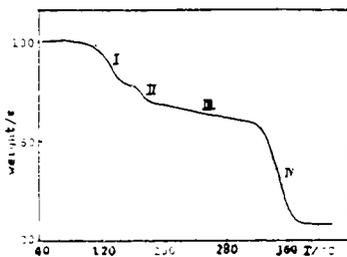


图 1 配合物在氮气中的热重曲线

Fig.1 Curve of TG in  $\text{N}_2$

表 1 配合物热解碎片的“分子量”

Table 1 “Molecular Weight” of Thermal Decomposition Fragments of the Complex

temperature	fragmentation	“M. W.”	
		experiment	theory
R. T.	$[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}^*$	$x = 1.5$ 546 (100%)**	$x = 1.5$ 544
150°C	$[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]_2[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	452 (82.78%)	446
175°C	$[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]_2[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$	412 (75.56%)	410
315°C	$[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]$	356 (65.29%)	354
385°C	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	152 (27.82%)	152

\* The difference of x value is due to the different content of the crystal water.

\*\* The values in parentheses are of the TGA experimental values.

由表可见, 第 I、II 失重为配合物脱结晶水和配位水的过程, 第 III 失重为配阴离子脱 CO 的开环反应, 第 IV 失重则应是配合物脱所余配位残基之反映.

### 二. 原位红外光谱研究:

热重分析是从定量角度对热解过程进行剖析, 根据所失重量推断热解的基团. 为了从定性角度加于验证, 我们采用了原位红外光谱法. 图 2 是配合物在氩气中热解所得气相产物 IR 谱峰强度随温度的变化图 (其中分别以  $3450$ 、 $2330$ 、 $1780$  和  $3030\text{cm}^{-1}$  代表  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  及  $\text{CH}_4$ ). 随着温度的升高, 在  $63^\circ\text{C}$  首先出现了水汽谱, 其强度随升温而增, 约  $120^\circ\text{C}$  达最大, 这是配合物脱结晶水和配位水的结果. 约  $130^\circ\text{C}$  水峰开始减弱, 同时系统中检测到  $\text{CO}_2$ , 其量亦随升温而增, 至  $230^\circ\text{C}$  达恒量, 这是由于配合物中丙二酸根所脱的 CO 与  $\text{H}_2\text{O}$  发生了如下反应:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , 因 IR 谱中 CO 的检出限量百倍于  $\text{CO}_2$ , 致使难以同时

检测到 CO，但气相色谱分析结果证实 CO 的存在。（且此反应的存在还可为另文中该配合物在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气中的反应行为所证明，研究表明，在一定温度下出现 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，其氢源正是出自该反应。）当温度继续升至 265℃ 系统中观测到了 CH<sub>3</sub>COOH 的谱峰，约 305℃ 达最大量，继而减少，这主要来自于脱了 CO 后的配合物碎片继续脱 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 残基及其进一步加氢。至于 290℃ 后出现并且量随温升而增的 CH<sub>4</sub>，则缘于 CO、CO<sub>2</sub> 的加氢。

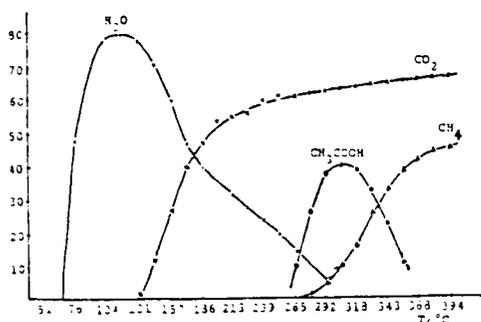


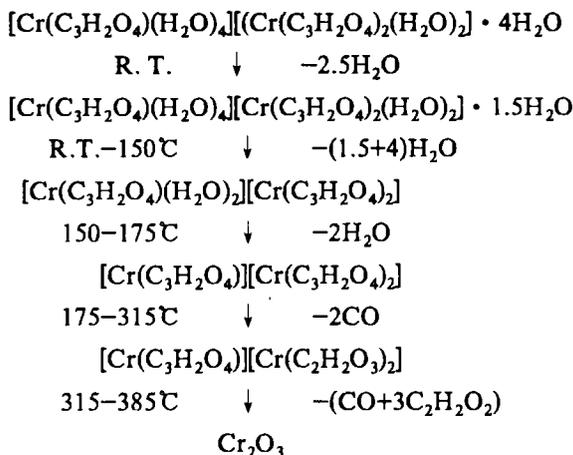
图 2 配合物在氩气中的热解气相产物 IR 谱峰强度随温度变化图

Fig.2 IR intensity of the thermal-decomposition gaseous products of the complex in Ar vs temperature

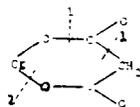
由上可见，原位红外光谱法的定性结果与热重过程分析相吻合。需说明的是，由于原位红外光谱实验是在密闭加压体系中进行，故几种分解产物出现的温度要比热重实验时偏低些。

### 三. 热解全过程及开环方式的探讨:

综合以上定量及定性研究结果，对配合物的热解全过程可归纳如下:



根据这个过程，我们认为，丙二酸根与铬所形成的六员环的断裂方式应为即先脱 CO，继而脱 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。



为了从另一个侧面研究这个开环方式并进一步证实上述热解过程，捕捉其中的热解碎片，我们测定了配阳离子的 FAB-MS 谱，并探讨其断裂途径(见图 3)。谱中所检测到的 m/z: 219、311 峰，显然是六员环脱 CO 后与底物甘油(Gly)形成的加成离子 [Cr(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+1 +nGly]<sup>+</sup>(n=1,2)。这就完全验证了我们对六员环断裂方式的推断。此推断与文献<sup>[6]</sup>中所报道的

乙二酸盐热分解时，其化学键断裂之三相类似。

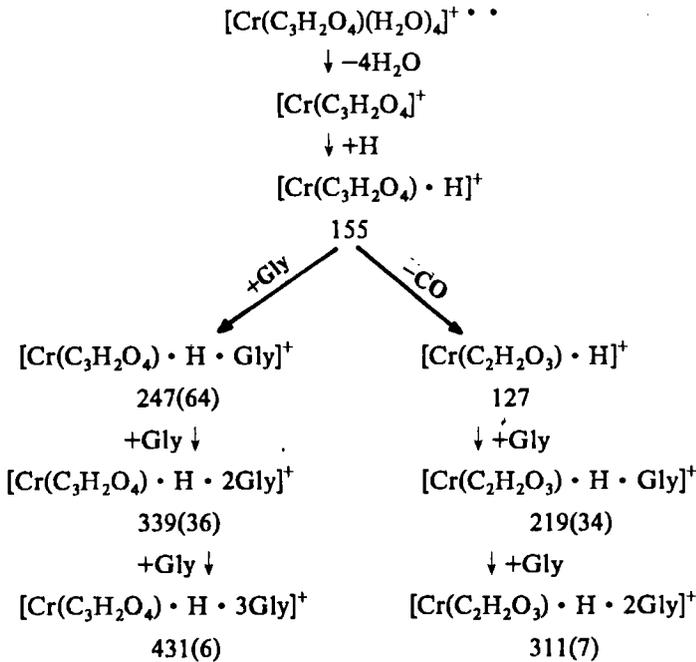


图 3  $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  的断裂途径\*

Fig.3 Fragmentation paths of  $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

\* The data under the fragmental ions are the  $m/z$  and the figures in the parentheses are the relative abundance of the ions.

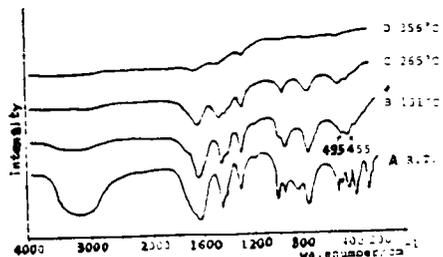
\*\* This fragmental ion could not be detected. Since it loses the coordinate water under the high vacuum of the mass-spectrometer.

至于热解过程配阴离子与配阳离子的稳定性问题，结构数据<sup>[5]</sup>显示，配阴离子的 Cr-O (丙二酸根) 键距较配阳离子的相应值长，说明它的稳定性较低，故分解在前。配合物在氩气中固相原位红外变温监测实验也确证了这一点，图 4 所示是实验中具代表性温度下的红外光谱，据文献<sup>[7]</sup>所作归属，低波数区域的  $495\text{cm}^{-1}$  和  $455\text{cm}^{-1}$  分别为  $\nu_{\text{Cr-Omc}}$  和  $\nu_{\text{Cr-Oma}}$  ( $m$ -丙二酸根， $c$ -配阳离子， $a$ -配阴离子)，对比谱 4-C 与 4-B，不难发现这两个吸收峰的相对强度，当温度从  $130^\circ\text{C}$  升至  $265^\circ\text{C}$  时，发生了变化， $455\text{cm}^{-1}$  的强度明显下降，结合配合物热解的气相产物图 (图 2)，显然，分解产生的乙酸 (约于  $265^\circ\text{C}$  开始) 应首先来自于配阴离子。

同理，Cr-O (配位水) 的键距也较配阳离子的相应值长，故配阴离子的配位水也较之后者更易于失去。

图 4 配合物在氩气中固相原位红外光谱

Fig.4 In situ IR spectra of the solid products in Ar



## 参 考 文 献

- [1] 吴鼎铭、谢伟文、张琳娜, 结构化学, 3, 212(1992).
- [2] 张琳娜、谢伟文、黄清镇、郑 瑜, 分析测试通报, 6, 47(1990).
- [3] 傅桂香、俞 璐、朱自莹、谢伟文、郑 瑜、张琳娜, 结构化学, 4, 278(1990).
- [4] Xie, W. W., Cai, Y. K., Zhang, L. N., Zheng, Y., He, L. J., Cai, S. H., *Applied Spectroscopy*, A.47(8), 1183(1993).
- [5] 谢伟文、翁林红、郑 瑜、张琳娜、朱自莹、傅桂香, 无机化学学报, 9(2), 210(1993).
- [6] 忻新泉、汪 信、张雪琴、戴安邦, 无机学报, 12, 1111(1982).
- [7] 谢伟文等, 全国第七届分子光谱学术报告会议文集, A93, 成都(1992).

## STUDY ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF THE CHROMIUM(III) MALONATE COMPLEX

Xie Weiwen Zheng Yu Zhang Linna Cai Suhua

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002)

Fu Guixiang Zhu Ziyang

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai 200032)

The thermal decomposition of chromium(III) malonate complex  $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  has been studied quantitatively and qualitatively by thermogravimetric analysis and in situ variable-temperature IR spectroscopy, the detail process from R.T. to 400°C is proposed. According to a great deal of experiments, the fragmentation type of the coordinating bidentate malonate was analyzed, and verified by FAB-MS data as well.

**Keywords:** chromium complex      carboxylate complex      thermal decomposition