

综合化学实验设计：氧桥三核铁(III)配合物的便捷制备与表征

楚进锋¹, 王艺澄¹, 齐继¹, 刘余霖¹, 李言¹, 靳兰¹, 何蕾¹, 宋宇飞^{1,2,*}

¹北京化工大学化学学院, 北京 100029

²北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

摘要: 目前本科化学实验教学内容在配合物制备实验方面主要涵盖了单核配合物, 而对配合物家族中占有重要地位的多核配合物却很少涉及。基于此, 我们依据科研成果设计了一个关于三核铁(III)配合物的综合化学实验, 以期通过该实验加深学生对配合物有关知识的理解和运用。本设计以廉价易得的九水合硝酸铁与三水合乙酸钠为原料, 通过水浴加热反应、冷却结晶等步骤制备了一种氧桥三核铁(III)配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 通过配位滴定法测定了其铁元素含量, 并对其进行了红外、热重、粉末X射线衍射和电子顺磁共振等表征测试。该实验制备方法简单快捷, 易于操作, 环保无污染。实验内容蕴含思政元素, 目标配合物结构新颖, 富有对称美, 实验教学时亦可培养学生的审美意识, 使其领略化学之美。本设计科教融合, 有助于培养学生分析解决问题的能力, 为本科生的综合化学实验教学提供了一个可行案例。

关键词: 综合化学实验; 氧桥三核铁(III)配合物; 对称结构; 电子顺磁共振

中图分类号: O641.4; G64

Comprehensive Chemical Experiment Design: Convenient Preparation and Characterization of an Oxygen-Bridged Trinuclear Iron(III) Complex

Jinfeng Chu¹, Yicheng Wang¹, Ji Qi¹, Yulin Liu¹, Yan Li¹, Lan Jin¹, Lei He¹, Yufei Song^{1,2,*}

¹ College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

² State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: At present, the undergraduate chemistry experimental teaching predominantly focuses on mononuclear complexes in the field of complex preparation experiments, often overlooking the significantly important polynuclear complexes within the complex family. Addressing this gap, we have designed a comprehensive chemical experiment involving a trinuclear iron(III) complex, drawing from scientific research findings to enrich students' comprehension and application of complex chemistry. This design involved the preparation of an oxygen-bridged trinuclear iron(III) complex, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, utilizing cost-effective and readily available iron(III) nitrate nonahydrate and sodium acetate trihydrate as raw materials through water bath heating, cooling crystallization, and other steps. The iron content in the complex was determined by complexometric titration, and characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, powder X-ray diffraction, and electron paramagnetic resonance. The experimental is notable for its simplicity, efficiency, and eco-friendly approach. It incorporates ideological and political elements, and showcases the complex's novel and symmetrically aesthetic structure. During experimental teaching, students can also cultivate their appreciation of the intrinsic beauty of chemistry. The integration of science and education in this design helps to foster students' ability to analyze and solve problems, providing a feasible case for

收稿: 2023-10-25; 录用: 2023-11-15; 网络发表: 2023-11-27

*通讯作者, Email: songyf@mail.buct.edu.cn

基金资助: 北京化工大学国际教育学院2022年中外合作办学教育教学改革立项资助(HZBX202209, HZBX202204), 北京化工大学基于新工科\新文科建设的实验教学改革研究项目(SYJG2022011)

comprehensive chemistry experimental teaching for undergraduate students.

Key Words: Comprehensive chemical experiment; Oxygen-bridged trinuclear iron(III) complex; Symmetrical structure; Electron paramagnetic resonance

桥式配合物在配位化学领域愈来愈受到研究者的重视, 其可通过电子传递与磁相互作用催化生命体内的多种生物化学反应, 广泛存在于蛋白质和酶的活性部位, 如血蓝蛋白、酪氨酸酶和细胞色素氧化酶的活性位点均含有偶合双铜单元^[1,2]。铁离子作为一种良好的形成体, 可与多种有机无机配体配位, 形成结构新颖、性质优异的配合物, 在催化^[3]、单分子磁体^[4]和生物活性^[5]等方面具有重要的应用。

在本科无机化学理论课教学过程中, 学生已了解了桥式化合物的有关知识。如在讲述“硼族元素”知识内容时, 国内许多教材均介绍了 Al_2Cl_6 分子的空间结构^[6-8]。然而, 现有的本科无机化学实验教材和已报道的新创实验设计主要涵盖了有关单核配合物的实验, 如实验教材收录的“三草酸合铁(III)酸钾的制备及酸根离子电荷数的测定”^[9]与“磺基水杨酸合铁(III)配合物的组成及其稳定常数的测定”^[10,11]、赵铁臻等^[12]围绕热致变色自旋转换配合物 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ 设计的综合化学实验、孟祥茹等^[13]利用配体交换反应制备配合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的综合化学实验。美中不足的是, 现有教材或新创实验设计鲜少涉及多核桥式配合物, 学生缺乏对配合物相关知识的全面了解, 因此, 设计关于多核配合物的新创实验, 可使学生通过实际操作及数据分析加深对配合物知识的理解与应用, 具有重要的研究意义。在改进参考文献^[14]方法的基础上, 本论文设计了以九水合硝酸铁和三水合乙酸钠为原料, 通过水浴加热和冷却结晶等步骤便捷制备氧桥三核铁(III)配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的综合化学实验。

1 实验目的

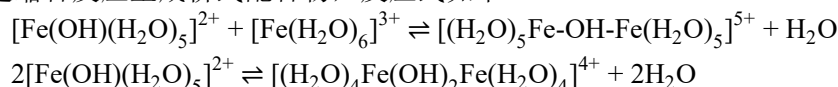
- (1) 调研并了解氧桥三核铁(III)配合物的研究现状, 加深对其结构相关知识的理解。
- (2) 巩固称量溶解、减压抽滤和配位滴定等实验基本操作, 掌握目标配合物的制备方法。
- (3) 学习红外、热重、粉末X射线衍射和电子顺磁共振等仪器表征测试方法。
- (4) 培养学生的审美意识, 使其领略化学之美。

2 实验原理

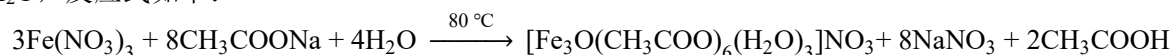
2.1 配合物的制备与结构

配位键是由具有孤对电子的路易斯碱提供一对电子给具有空轨道的路易斯酸而形成的。若路易斯碱具有不止一对孤对电子, 其将这些孤对电子分别提供给不同的路易斯酸时, 一个路易斯碱与多个路易斯酸之间将形成多个配位键, 此配位模式称为“桥式配位”, 该路易斯碱即为“桥联配体”。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为强酸弱碱盐, Fe^{3+} 离子在水溶液中会发生逐级水解, 并可利用 OH^- 提供的两对孤对电子, 通过缩合反应生成桥式配合物, 反应式如下。



CH_3COONa 为强碱弱酸盐, 溶液中存在 CH_3COO^- 时可促进 Fe^{3+} 的水解。本实验在 80°C 加热条件下, 利用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与 CH_3COONa 反应, 冷却结晶可得桥式三核配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 反应式如下:



配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的内界为 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 离子, 其结构如图1所示^[14]。由图可知, 中心O原子罕见地被夺走了所有的质子, 其采用 sp^2 杂化, 与三个 Fe^{3+} 形成平面三

角形配位，此时中心O原子可称为“三桥氧”。同时，每个乙酸根中的两个O原子分别与2个不同的 Fe^{3+} 配位，乙酸根可称为“二桥乙酸根”。 Fe^{3+} 的配位数为6，其杂化方式为 sp^3d^2 。整个 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 的结构非常对称，富有美感。该阳离子可用于构建能对 MoS_2 纳米片进行改性的金属氧化物纳米团簇，以提高其磁性能和分散性能^[15]，也可用于构筑多酸基离子晶体以提高其储锂性能^[16]。

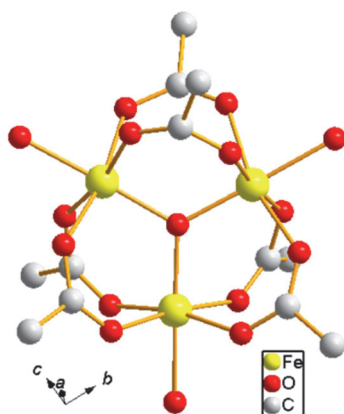
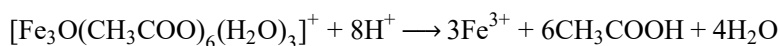


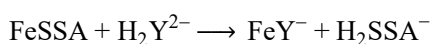
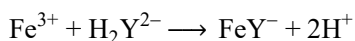
图1 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 离子的结构示意图(氢原子已略去)

2.2 铁含量测定

首先利用配位平衡原理破坏三核铁簇阳离子的结构。向配合物溶液中加入盐酸酸化，使乙酸根离子结合质子变为乙酸，降低其作为桥式配体的配位能力，从而使游离态 Fe^{3+} 被释放到溶液中，溶液由红棕色变为橙黄色。反应式如下：



然后采用配位滴定法测定配合物中铁含量。以磺基水杨酸钠(NaH_2SSA)为指示剂，用标定好的EDTA(H_2Y^{2-})溶液进行滴定，溶液由紫红色变为黄色时为滴定终点。终点反应如下：



3 试剂和仪器

试剂与材料：三水合乙酸钠(萨恩科学技术(上海)有限公司)、九水合硝酸铁(III)(西陇科学股份有限公司)、磺基水杨酸钠指示剂(上海阿拉丁生化科技股份有限公司，1.50 g 溶于15 mL去离子水)、EDTA标准溶液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，实验所用试剂均为分析纯。烧杯，玻璃棒，锥形瓶，容量瓶，移液管，滴定管，布氏漏斗，抽滤瓶，量筒。

仪器：MP1002型电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、AUY120型分析天平(日本岛津公司)、HH-2型数显水浴锅(常州越新仪器制造有限公司)、SHZ-DIII型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司)、ALPHA II型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司)、HTG-1型热重分析仪(北京恒久科学仪器厂)、XRD-6000型粉末X射线衍射仪(日本岛津公司)、EMX-50010/12型电子顺磁共振波谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司)。

4 实验步骤

4.1 配合物的制备

参考文献^[14]中方法改进后制备。将5.40 g乙酸钠与6.00 g硝酸铁固体于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热条件下分

别溶于4.0 mL与3.0 mL去离子水，得到无色与砖红色溶液。将硝酸铁溶液逐滴加入乙酸钠溶液中，继续搅拌加热反应约10 min，溶液表面出现晶膜。室温充分冷却后，减压抽滤、转移、50 °C水浴烘干、称量并记录。

4.2 铁含量测定

准确称取0.48–0.73 g产品于小烧杯中，加入一定量去离子水溶解，完全转移并定溶于250.0 mL容量瓶，摇匀。用移液管移取25.00 mL溶液于250 mL锥形瓶，加入0.5 mL左右6 mol·L⁻¹盐酸酸化，溶液由红棕色变为橙黄色，再加入2滴磺基水杨酸钠指示剂，溶液呈紫红色。用标定好的EDTA溶液滴定至黄色即为终点，记录消耗的EDTA溶液体积，重复三次，极差应不大于0.05 mL。

4.3 表征测试

红外：采用KBr压片法，设置分辨率为4 cm⁻¹，在4000–400 cm⁻¹的波数范围内采集数据。

热重：准确称量8–10 mg样品于坩埚中并置于加热炉中，设置初始温度为室温，终止温度为1000 °C，升温速率为10 °C·min⁻¹，打开冷凝水，开始测试。

粉末X射线衍射：将研细的样品在样品台中压实制样并置于主机样品座中，设置工作电压为40.0 kV，电流为30.0 mA，采用Cu K_α为射线源($\lambda = 0.15406$ nm)，在5.00°–40.00°范围内以0.02°的测试步长和10.00 (°)·min⁻¹的扫描速率进行测试。

电子顺磁共振：测试条件为：X-波段，调制频率为100 kHz，调制幅度为 5×10^{-4} T，微波功率10.02 mW，温度为100 K，微波频率为9.419 GHz。

5 结果与讨论

5.1 配合物的制备与铁含量测定

产物为红棕色晶体，外观如图2所示，质量为2.27 g，产率为63.2%。由配位滴定实验可得，配合物中铁含量为22.28%，与理论值(23.07%)接近，说明产品纯度较高。



图2 配合物产品的外观

5.2 红外分析

图3中可见3413 cm⁻¹处出现了宽的吸收峰，这可归因于配合物中存在结晶水，其在氢键作用下在较宽的频率范围内产生O–H键的振动吸收。在1592 cm⁻¹和1449 cm⁻¹附近出现的强吸收峰分别为–COO⁻反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰，由于二者之间的差值小于200 cm⁻¹，可知乙酸根中的两个O原子均作为配位原子参与桥式配位^[17]。1385 cm⁻¹处的吸收可归属于硝酸根的特征振动。662 cm⁻¹附近出现Fe–O–Fe反对称伸缩振动吸收峰^[18]，612 cm⁻¹处的吸收可归属为Fe₃(μ_3 -O)的反对称伸缩振动吸收^[19,20]，说明配合物中存在氧桥三核铁簇结构。通过红外光谱分析，可加深学生对配位模式的认识，增强红外光谱解析能力。

5.3 热重分析

由图4可见，配合物在120 °C附近出现了第一个明显的失重平台(实际失重3.87%)，可归属于配合物失去了外界2个结晶水分子。160 °C附近出现了第二个较为明显的失重平台，这可归属于配合物失

去了外界另2个结晶水分子和内界3个配位水分子，实际失重(12.30%)与理论失重(12.41%)结果相符。此后，随着温度升高，配合物迅速失重，可能是由于其结构坍塌。310 °C时其质量保留率为39.05%，可归属于最终分解产物 Fe_2O_3 ，实验结果与理论值(33.00%)基本一致。通过热重分析，可增强学生对配合物内外界的理解，提高分析热重谱图的能力。

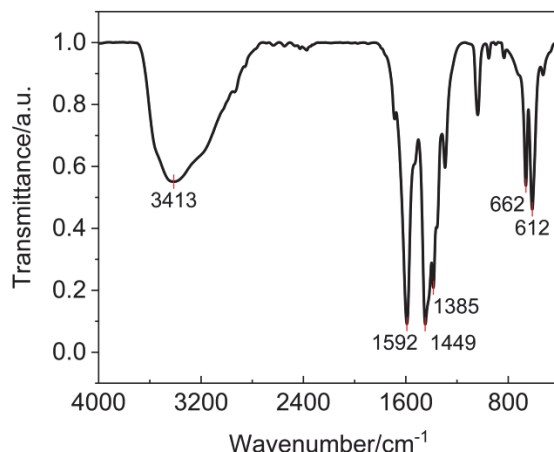


图3 配合物的红外光谱

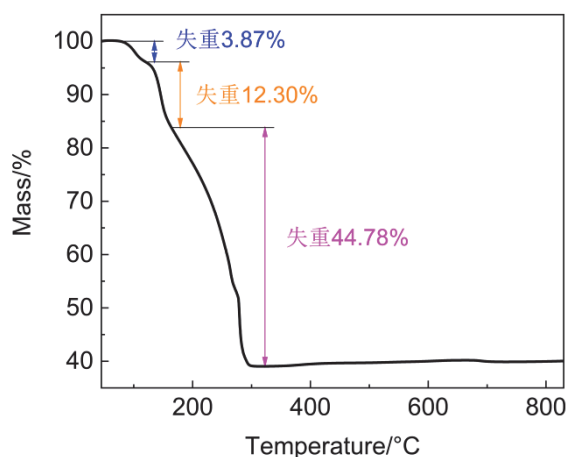


图4 配合物的热重曲线

5.4 粉末X射线衍射分析

由图5可看出，配合物的PXRD (粉末X射线衍射)实测结果与SXRD (单晶X射线衍射)的模拟结果出峰位置基本一致，其位于 9.52° 、 11.18° 和 23.32° 等处的衍射线主峰尖锐，说明产品结晶性较好，纯度较高。 8.06° 和 12.68° 的衍射线在SXRD模拟谱图中有明显体现，在PXRD谱图中不明显，这可归因于系统消光的影响。通过X射线衍射对比分析，学生可学习体会PXRD与SXRD的异同。

5.5 电子顺磁共振分析

低温下测试的配合物EPR(电子顺磁共振)谱如图6所示。配合物中每个 Fe^{3+} 均处于八面体晶体场中，引起自旋简并度的部分解除，在EPR谱中显示出典型的各向同性特征，朗德因子 $g = 2.1054$ 。其值与纯自旋时的朗德因子 g_e (2.0023)接近，表明 Fe^{3+} 处于高自旋态^[21]，形成外轨型配合物。由图6可清晰地观察到6组 ^{57}Fe ($I = 1/2$)产生的超精细分裂线，若忽略弛豫效应，这6条谱线在一级近似下理论上是等距离和等强度的，然而实际上超精细分裂并不相等，且随着磁场强度的增加而减小，这可归

因于二级效应和弛豫效应^[22]。通过EPR分析,可加深学生对配合物构型与类型的认识。

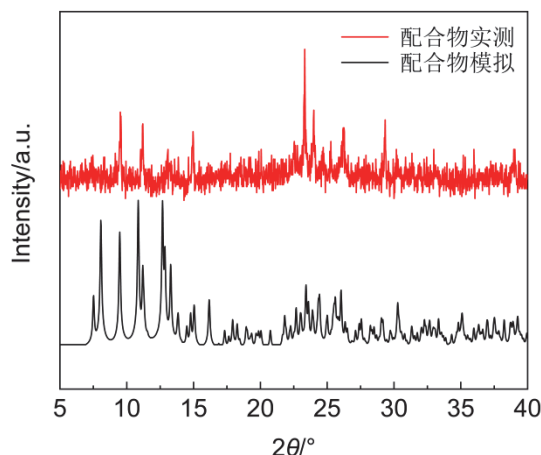


图5 配合物的粉末X射线衍射图

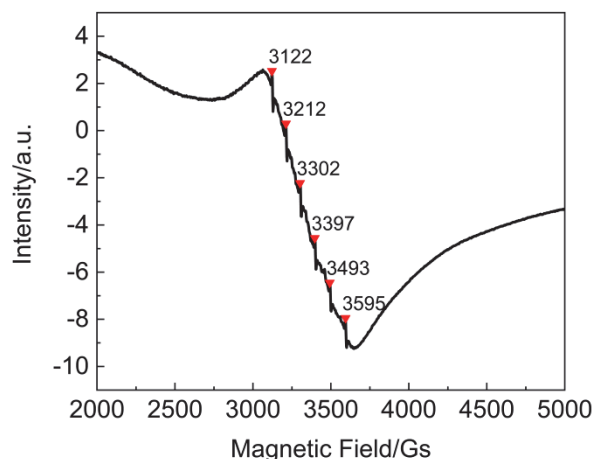


图6 配合物的电子顺磁共振谱

6 教学建议

(1) 该实验设计致力于将科研成果转化为教学实验,涉及的知识面较广,主要包括配合物结构、配位滴定、仪器分析和杂化理论等相关知识。通过开展本实验可促使学生将理论与实践结合、课堂学习与科研训练接轨,锻炼其动手操作和数据分析能力,拓展其学术视野。

(2) 与文献方法相比,该设计减少了溶剂用量,提高了反应温度,通过冷却结晶的方法实现了配合物的立等可得,同时通过提高乙酸钠的投料量,避免了反应生成硝酸产物。合成方法简单快捷,成本低廉,环保无污染,重现性好,产率高,便于任课教师在本科化学实验教学中开展与推广。

(3) 该设计既可以作为一个12学时的综合实验,也可以结合教学大纲的课时与目标要求灵活安排。对于低年级本科生,可仅开设配合物的制备(3学时)与配合物中铁含量的测定(4学时)两个模块,建议各个模块由每位学生独立完成。面向已完成仪器分析课程的高年级本科生开课时,可增设5学时的仪器表征模块,建议2-3名学生为一组,合作完成该模块内容。因电子顺磁共振波谱仪造价较高,操作较复杂,学生欠缺经验,建议EPR表征以教师讲授理论并演示实验方式开展。

(4) 细节决定成败,建议任课教师加强对学生的实验细节的指导。目标产物制备期间水浴温度较高,需提醒学生规范操作以免烫伤。滴定实验向配合物溶液中加入盐酸酸化时,可提醒学生注意盐

酸的加入量。仪器分析实验时, 教师可强调操作的科学性和规范性, 以免给实验带来较大误差或损坏仪器。

(5) 目标配合物结构新颖, 具有很好的对称性与很强的视觉美感。在介绍配合物结构时, 任课教师可结合动画展示其立体结构, 使学生了解其结构的同时领略化学之美, 提高实验兴趣。

(6) 该实验具有良好的可拓展性, 任课教师可通过拓展实验进一步提高学生的动手与创新能力。例如: 学生可通过挥发溶剂法培养配合物的单晶; 利用Diamond和Mercury等晶体结构软件进一步分析配合物中Fe原子的配位构型、分子间氢键与分子空间堆积方式; 通过元素分析、电感耦合等离子光谱等仪器分析方法分析配合物的组成和纯度。

(7) 任课教师可通过设置实验报告特色思考题、谱图分析、实验总结与反思等环节, 加强对学生分析与解决问题能力的培养。

7 结语

本实验以氧桥三核铁(III)配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备为出发点, 将科研成果转化为教学实验。实验内容由浅入深, 难易适中。配合物的制备部分原料廉价易得, 操作简单快捷, 绿色环保, 既可巩固学生本科基础化学实验中所学到的称量溶解、减压抽滤等无机合成操作, 同时也可弥补多核配合物实验教学资源的不足。铁含量测定部分首先根据配位平衡原理, 用盐酸处理产品使配合物分解, 再利用配位滴定法实现对铁含量简单而准确的测定, 内容设计科学合理, 有利于加深学生对理论知识的理解与运用。在配合物表征部分通过红外、热重、粉末X射线衍射与电子顺磁共振分析, 学生可将仪器分析课程中学到的内容运用到实践中来, 做到学以致用, 提高自身分析解决问题的能力。目标配合物结构新颖, 富有对称美, 实验教学的同时可培养学生的审美意识。总之, 本实验设计科教融合、内容合理、学时安排紧凑、可模块化教学, 为本科生的化学实验教学提供了一个切实可行的案例。

参 考 文 献

- [1] Fujieda, N.; Itoh, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 733.
- [2] Fujieda, N.; Umakoshi, K.; Ochi, Y.; Nishikawa, Y.; Yanagisawa, S.; Kubo, M.; Kurisu, G.; Itoh, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13385.
- [3] 刘旭峰, 徐博, 徐航, 李玉龙. *无机化学学报*, **2023**, *39* (8), 1619.
- [4] Wang, P.; Saber, M. R.; VanNatta, P. E.; Yap, G. P. A.; Popescu, C. V.; Scarborough, C. C.; Kieber-Emmons, M. T.; Dunbar, K. R.; Riordan, C. G. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 6480.
- [5] Plamthottam, S.; Sun, D.; Valkenburgh, J. V.; Valenzuela, J.; Ruehle, B.; Steele, D.; Poddar, S.; Marshalik, M.; Hernandez, S.; Radu, C. G.; *et al.* *J. Biol. Inorg. Chem.* **2019**, *24*, 621.
- [6] 宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 王莉. *无机化学(下册)*. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 514-515.
- [7] 严宣申, 王长富. *普通无机化学(重排本)*. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 166-168.
- [8] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. *无机化学(下册)*. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 673-675.
- [9] 北京大学化学与分子工程学院普通化学实验教学组. *普通化学实验*. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2012: 188-190.
- [10] 北京师范大学, 东北师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学编, 赵新华主编. *无机化学实验*. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2014: 147-150.
- [11] 范勇, 屈学俭, 徐家宁. *基础化学实验——无机化学实验分册*. 北京: 高等教育出版社, 2015: 108-110.
- [12] 赵铁臻, 杨皓程, 叶雨锶, 马建功, 邱晓航. *大学化学*, **2022**, *37* (5), 2109100.
- [13] 孟祥茹, 李纲. *大学化学*, **2021**, *36* (6), 2008065.
- [14] Turte, K. I.; Shova, S. G.; Spatar, F. A.; Mazus, M. D.; Malinovskii T. I. *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 248.
- [15] Golub, A. S.; Lenenko, N. D.; Zaikovskii, V. I.; Efimov, N. N.; Dobrokhotova, Z. V.; Baranchikov, A. E.; Kiskin, M. A.; Eremenko, I. L.

Mater. Chem. Phys. **2016**, *183*, 457.

- [16] 田文玉. 多酸基离子晶体的构筑及其锂电性能的研究[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [17] Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- [18] Sanders-Loehr, J.; Wheeler, W. D.; Shiemke, A. K.; Averill, B. A.; Loehr, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8084.
- [19] Johnson, M. K.; Powell, D. B.; Cannon, R. D. *Spectrochim. Acta A* **1981**, *37*, 995.
- [20] Montri, L.; Cannon, R. D. *Spectrochim. Acta A* **1985**, *41*, 643.
- [21] 裘祖文. 电子自旋共振波谱. 第1版. 北京: 科学出版社, 1980: 302–307.
- [22] 姚尚锋, 李健民. 光谱实验室, **2002**, *19* (2), 153.