

[Cu(H₂O)(phen)₂](ClO₄)₂ 的晶体结构

王尧宇

高忆慈

史启祯

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

祝英

王欣

(兰州大学测试中心, 兰州 730000)

标题化合物晶体属三斜晶系; 空间群为 $P1$; 晶胞参数: $a=8.182(2)\text{\AA}$, $b=10.389(2)\text{\AA}$, $c=16.261(5)\text{\AA}$, $\alpha=99.38(2)^\circ$, $\beta=89.97(2)^\circ$, $\gamma=113.18(2)^\circ$; $Z=2$. 两个 phen 上的四个 N 原子和一个配位水中的 O 原子围绕中心体 Cu 原子形成一个畸变的三角双锥构型, 配位水与阴离子 ClO₄⁻ 中的 O 原子形成氢键.

关键词: [Cu(H₂O)(phen)₂](ClO₄)₂ 晶体结构

[Cu(H₂O)(phen)₂](ClO₄)₂ 是一种新的化合物, 晶体结构为畸变的三角双锥形, 它为 d^9 组态 Cu(II) 与两个 phen 配体很难形成四方锥的断言^[1,2] 又增添了一个例证.

实验部分

按文献^[3] 制得并提纯 Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O. 将 1, 10-邻菲罗啉和 Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 按 2.5 : 1 的摩尔比分别溶于 95% 的乙醇和水中, 溶剂中醇和水的比 (V/V) 为 5 : 1, 混合均匀后在室温下搅拌并小心滴加丙烯酸直至淡兰色沉淀消失, 再用 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调 pH = 6 左右, 得一兰绿色清亮透明溶液. 室温下放置使溶剂自然挥发, 数天后即得到兰绿色的透明晶体. 在同样的溶剂中重结晶得到可供测试用的单晶.

单晶在 CAD4 型四圆衍射仪上收集强度数据, 晶体大小为 $0.4 \times 0.3 \times 0.2(\text{mm})^3$, 用经过石墨单色化的 MoK_α 射线 ($\lambda=0.7103\text{\AA}$) 以 $\omega-2\theta$ 扫描方式在 $2^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$ 范围内收集 5069 个独立衍射点, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 可观测点为 4036 个. 强度数据经 LP 因子校正和经验吸收系数校正. 分子属三斜晶系; 空间群为 $P1$; 晶胞参数: $a=8.182(2)\text{\AA}$, $b=10.389(2)\text{\AA}$, $c=16.261(5)\text{\AA}$, $\alpha=99.38(2)^\circ$, $\beta=89.97(2)^\circ$, $\gamma=113.18(2)^\circ$; 晶胞内的分子数 $Z=2$; 晶胞体积 $V=1250.5\text{\AA}^3$; 计算密度 $D_c=1.702\text{g}/\text{cm}^3$; 线性吸收系数 $\mu(K_\alpha)=11.502\text{cm}^{-1}$; $F(000)=912$. 晶体结构用直接法 (MULTAN-82) 解出, 采用全矩阵最小二乘法对诸原子的坐标参数及热参数进行修正, 参与修正的可观测反射点数为 4048 个, 最终的偏离因子 $R=0.075$, $R_w=0.081$.

结构描述和讨论

分子由 [Cu(H₂O)(phen)₂]²⁺ 阳离子和 ClO₄⁻ 阴离子组成. [Cu(H₂O)(phen)₂](ClO₄)₂ 分子在晶

胞中的堆积见图1, 阳离子的构型见图2. 键角数据与文献^(1,2,4)报道的相近.

由于 N₂、N₃ 和 O₁ 共面, 其平面与 N₁N₄Cu 平面成 99.4° 角, N₁ 和 N₄ 离平面 N₂N₃O₁ 的距离分别为 1.962 Å 和 -1.959 Å, ∠O₁CuN₂, ∠O₁CuN₃ 和 ∠N₂CuN₃ 分别为 112.2°, 112.0° 和 135.7°, 故五个配位原子 N₁、N₂、N₃、N₄ 和 O₁ 围绕中心体 Cu 原子形成畸变的三角双锥构型. 在三角平面上, Cu 与 N₂、N₃ 和 O₁ 的键长分别为 2.052 Å、2.045 Å 和 2.244 Å, 两个轴位置上的 Cu-N₁ 和 Cu-N₄ 键长分别为 1.989 Å 和 1.990 Å. 这一现象与 [CuCl₅]³⁻ 的结构类似^(5,6). 在 Cu(II) 配合物中, 从平伏键比轴键长的实验事实, 可以推断分子内直接指向轴配体的 d_{z²} 轨道含有奇数电子, 其他的 d 轨道则都是充满的. 显然同一个 phen 螯环中的两个 Cu-N 键键长也是不等的. 两个 phen 配体所组成的平面夹角为 131.9°, 它们 C-C 键长的范围在 1.314 (9) 和 1.463 (8) Å 之间; C-N 键长的范围在 1.306 (7) 和 1.358 (7) Å 之间. 配位水与阴离子 ClO₄⁻ 中的 O 原子形成氢键(见图1), O₁...O₁₂ 和 O₁...O₂₂ 氢键距离分别为 2.947 和 2.980 Å.

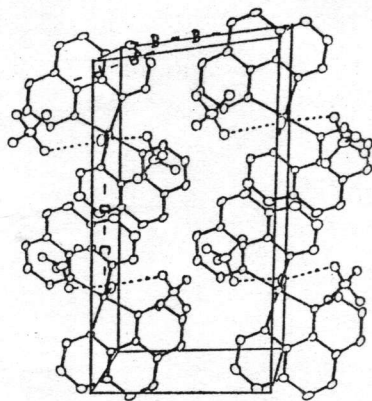


图1 [Cu(H₂O)(phen)₂](ClO₄)₂ 分子结构
在晶胞中的堆积图

Fig.1 Packing diagram of molecules in a unit cell

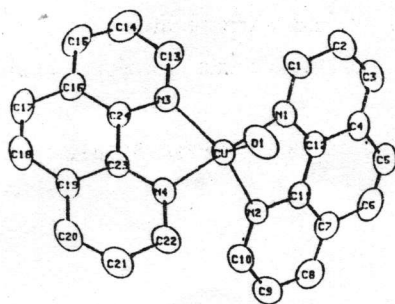


图2 配阳离子[Cu(H₂O)(phen)₂]²⁺结构示意图

Fig.2 Schematic drawing of the complex cation
[Cu(H₂O)(phen)₂]²⁺

参考文献

- [1] Nakai, H., Deguchi, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**(9), 2257(1975).
- [2] Nakai, H., Noda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**(5), 1386(1978).
- [3] 陈荣悌、王恕良、周良彦, *化学学报*, **25**, 377(1959).
- [4] Anderson, O.P., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1237(1975).
- [5] Ramond, K.N., Meek, D.W., Ibers, J.A., *Inorg. Chem.*, **7**, 1111(1968).
- [6] Goldfield, S.A., Ramond, K.N., *Inorg. Chem.*, **10**, 2604(1971).

CRYSTAL STRUCTURE OF MONOAQUOBIS (1,10-PHENANTHROLINE) COPPER(II) CHLORATE

Wang Yaoyu Gao Yici Shi Qizhen

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Zhu Ying Wang Xin

(Analytic Center, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The crystal structure of the title compound has been determined by X-ray diffraction method. The crystal is triclinic with following parameters: $a=8.182(2)\text{\AA}$, $b=10.389(2)\text{\AA}$, $c=16.261(5)\text{\AA}$, $\alpha=99.38(2)^\circ$, $\beta=89.97(2)^\circ$, $\gamma=113.18(2)^\circ$; space group $P1$, $D_c=1.702\text{gcm}^{-3}$, $Z=2$. The structure was refined by least-square technique to a final R of 0.075. The molecule is composed of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$ cation and ClO_4^- anion. The copper atom is surrounded by four nitrogen atoms of the two phenanthroline ligands (average $\text{Cu}-\text{N}=2.043\text{\AA}$) and a water-oxygen atom ($\text{Cu}-\text{O}=2.44\text{\AA}$) in a distorted trigonal-bipyramidal arrangement in which the equatorial plane is composed of Cu, two N and water O atoms, and the axial positions are occupied by other two N atoms.

Keywords: monoaquobis(1,10-phenanthroline) copper(II) chlorate crystal structure