

# 水合二高碘酸氢合铜(III)酸钾钠 配合物的合成、结构与光谱性质

吴明梅 苏 锵 胡宁海 任玉芳

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文报道了碱溶液中获得组份为  $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  晶体配合物。用 X-射线衍射法测定了晶体结构。晶体属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群,  $a=6.108(2)\text{\AA}$ ,  $b=25.055(10)\text{\AA}$ ,  $c=14.716(7)\text{\AA}$ ,  $\beta=97.77(3)^\circ$ ,  $V=2231(2)\text{\AA}^3$ ,  $D_c=2.555\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $Z=4$ 。晶体中二个畸变的  $\text{IO}_3(\text{OH})$  八面体与中心铜原子螯合, 构成  $\text{CuO}_4$  平面;  $\text{Cu}-\text{O}$  平均键长为  $1.83\text{\AA}$ ; 加上  $\text{CuO}_4$  平面上侧与铜原子形成弱配位的氧原子; 共有五个氧原子与铜原子构成近似为  $C_{2v}$  点群对称的四方单锥多面体。

在碱性水溶液中, 配合物的紫外吸收峰的衰减表明,  $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$  还原为一级反应。

关键词:  $\text{Cu}(\text{III})$ 配合物 晶体结构 紫外吸收光谱

早在六十年前, M.Vrtis<sup>(1)</sup> 用  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  作氧化剂, 在  $\text{H}_6\text{TeO}_6/\text{CuSO}_4/\text{KOH}$  水溶液中成功地获得了含三价铜的化合物。用高碘酸根取代高碲酸根同样可以稳定三价铜<sup>(2)</sup>, 形成配位离子<sup>(3)</sup>。L.Jensorky<sup>(4)</sup> 制备了数种相应的钾盐和钠盐晶体, 但没有晶体结构数据。A.Lin-ek<sup>(5)</sup> 简单地描述了  $\text{Na}_3\text{KH}_3[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  晶体结构参数, 但其组成的可靠性值得斟酌。A.Balikungeri 等<sup>(6)</sup> 利用化学分析、红外光谱和电导法等手段确定了配位离子为  $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ 。本文报道了从强碱水溶液中获得了组份为  $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的晶体配合物, 用 X-射线单晶衍射测定了该晶体的结构; 根据配合物溶液的紫外吸收峰的衰减, 确定了  $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$  配位离子的还原反应为一级反应。

## 实 验 部 分

### 一. 晶体制备

3.12g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、5.74g  $\text{KIO}_4$ 、2.0g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  和 16g  $\text{KOH}$  混合, 加入 200ml 蒸馏水, 搅拌 15min, 加热、微沸 30min, 冷却到室温, 过滤, 滤液在冰浴中放置一定时间, 再过滤, 在滤液中加入一定量的  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{NaNO}_3$  溶液, 放置二、三天后, 便有晶体析出。

### 二. 元素分析与光谱性质

将晶体洗净、干燥后进行元素分析。铜含量用 EDTA 配位滴定法确定, 碘含量和铜价态用碘量法分析, 钠和钾含量在美国 P-E403 型原子吸收分光光度计上进行, 水含量用日本理学 Thermoflex TG-TDA 热分析测试仪对样品作热分析来确定。将晶体溶于  $1.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{KOH}$  水溶液中, 配成浓度为  $2.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  溶液, 在东德 Zeiss 厂生产的 VSU-2P 分光光度计

上作紫外吸收光谱,液槽厚度 1cm.

### 三.结构测定

选取  $0.30 \times 0.22 \times 0.62 \text{mm}^3$  的晶体,在 Nicolet R3M/E 四圆单晶衍射仪上收集衍射强度数据.采用经石墨单色器单色化的  $\text{MoK}\alpha$  辐射( $\lambda=0.71073 \text{\AA}$ ),以  $\omega$  扫描方式,在  $2\theta=3^\circ-56^\circ$  范围内共收集了独立的衍射点 4783 个,其中  $I>3\sigma(I)$  的可观衍射点为 4071 个.强度数据经 LP 因子校正和经验吸收校正.晶体学数据为:  $a=6.108(2) \text{\AA}$ ,  $b=25.055(10) \text{\AA}$ ,  $c=14.716(7) \text{\AA}$ ,  $\beta=97.77(3)^\circ$ ,  $V=2231(2) \text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=2.555 \text{g/cm}^3$ ,  $M=85.860$ , 空间群为  $P2_1/c$ .

I、Cu 原子位置用直接法获得,然后经 Fourier 合成得到其他非氢原子坐标.结构用方块矩阵最小二乘法进行修正,全部非氢原子采用各向异性温度因子,氢原子没有参与结构修正.最后的  $R$  因子为 0.032,  $R_w$  为 0.045,其中  $w=1/[\sigma^2(F_o)+0.00042(F_o)^2]$ .全部计算工作使用 SHELXTL 程序系统,在 Eclipse S/140 计算机上完成.

## 结果与讨论

### 一.晶体组成

用不同钠盐或同一钠盐不同配比量的溶液得到外观几何形状不同的晶体.元素分析结果,样品 1 为: Cu(7.80%), I(29.0%), Na(10.48%), K(3.25%); 样品 2 为: Cu(7.10%), I(28.8%), Na(9.57%), K(3.90%). 没有得到纯钠不含钾的晶体.铜几乎为 100% 三价,含水量在 22.5~26.0% 之间.根据结构分析,理论加氢,得晶体的组成为:  $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 各成份的计算值为: Cu(7.40%), I(29.6%), Na(10.7%), K(4.55%),  $\text{H}_2\text{O}$ (25.2%). 我们没有得到钠、钾原子总数大于 5 的晶体<sup>[4,6]</sup>.

### 二.结构描述

非氢原子坐标参数和等效各向同性温度因子列于表 1, 主要键长和键角列于表 2.

表 1 非氢原子坐标( $\times 10^4$ )和热参数( $\times 10^3, \text{\AA}^2$ )

Table 1 Atomic Coordinate ( $\times 10^4$ ) and Thermal Parameter ( $\times 10^3, \text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
I(1)	666(1)	633(1)	2855(1)	13(1)	O(9)	-143(6)	3271(1)	4370(3)	24(1)
I(2)	-851(1)	2593(1)	4697(1)	14(1)	O(10)	-1316(6)	2725(2)	5864(2)	22(1)
Cu	-201(1)	1601(1)	3789(1)	15(1)	O(11)	2364(6)	2498(2)	5222(3)	23(1)
K	2322(2)	2612(1)	7116(1)	29(1)	O(12)	-3756(6)	2610(2)	4184(3)	23(1)
Na(1)	3732(4)	610(1)	4992(2)	27(1)	Ow(1)	3957(7)	1470(2)	8648(3)	31(1)
Na(2)	4867(4)	1290(1)	7085(2)	28(1)	Ow(2)	7442(6)	315(2)	5193(3)	28(1)
Na(3)	-3030(4)	1559(1)	1597(1)	24(1)	Ow(3)	3961(7)	407(2)	6613(3)	30(1)
Na(4)	-5545(4)	687(1)	-296(2)	27(1)	Ow(4)	-5353(6)	81(2)	1075(3)	28(1)
O(1)	585(6)	1402(1)	2682(2)	18(1)	Ow(5)	-1995(6)	971(2)	305(3)	26(1)
O(2)	-164(6)	880(1)	4017(2)	17(1)	Ow(6)	-4456(6)	1708(2)	3060(3)	27(1)
O(3)	1029(6)	549(1)	1650(2)	18(1)	Ow(7)	-6619(6)	1368(2)	894(3)	28(1)
O(4)	240(6)	-64(1)	3135(3)	22(1)	Ow(8)	1191(7)	1557(2)	6625(3)	36(1)
O(5)	3606(6)	649(2)	3307(3)	21(1)	Ow(9)	4808(7)	1493(2)	5347(3)	31(1)
O(6)	-2562(5)	673(1)	2359(2)	18(1)	Ow(10)	-9196(7)	387(2)	-783(3)	35(1)
O(7)	20(6)	2315(1)	3568(2)	19(1)	Ow(11)	6444(7)	2193(2)	7103(3)	31(1)
O(8)	-1002(6)	1822(1)	4882(2)	18(1)	Ow(12)	8452(7)	1029(2)	7678(3)	44(2)

Equivalent isotropic  $U_{eq}$  defined as one third of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

表 2 主要键长(Å)和键角(°)

Table 2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles(°)			
Cu—O(1)	1.826(4)	O(1)—Cu—O(2)	84.0(2)
Cu—O(2)	1.838(3)	O(7)—Cu—O(8)	84.0(2)
Cu—O(7)	1.824(3)	O(1)—Cu—O(7)	94.3(2)
Cu—O(8)	1.830(4)	O(2)—Cu—O(8)	97.7(2)
Cu—Ow(6)	2.688	O(2)—Cu—O(7)	175.1(2)
Cu···Ow(9)	3.576	O(1)—Cu—O(8)	178.3(2)
I(1)—O(1)	1.942(3)	O(1)—I(1)—O(2)	78.1(1)
I(1)—O(2)	1.949(3)	O(1)—I(1)—O(4)	168.1(2)
I(1)—O(3)	1.829(3)	O(2)—I(1)—O(3)	165.3(1)
I(1)—O(4)	1.822(3)	O(3)—I(1)—O(6)	84.0(2)
I(1)—O(5)	1.829(3)	O(4)—I(1)—O(5)	95.8(2)
I(1)—O(6)	2.010(3)	O(5)—I(1)—O(6)	176.0(2)

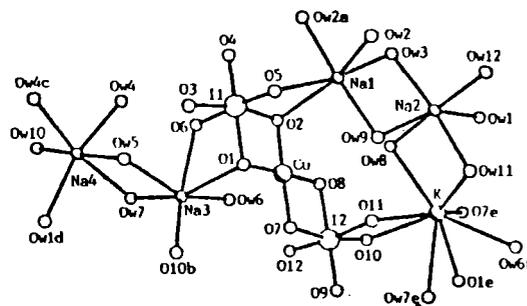
图 1  $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
配合物的构型Fig.1 Structure diagram of  
 $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
complex

图 1 示出了  $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  配合物的构型, Cu—O(1)、Cu—O(2)、Cu—O(8)、Cu—O(7)的平均键长为 1.830 Å, 与  $\text{K}_4\text{H}_4\text{Cu}(\text{IO}_6)_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>(7)</sup> 和  $\text{NaCuO}_2$ <sup>(8)</sup> 中的 Cu—O 平均键长 1.817 Å 和 1.843 Å 相近。二价铜与氧配位形成平面四边形结构时, Cu—O 键长为 1.90 Å—2.00 Å<sup>(9)</sup>, 与它们的有效离子半径( $\text{Cu}^{2+}$ , 0.71 Å;  $\text{O}^{2-}$ , 1.24 Å)之和相符。依此, 三价铜的有效离子半径应在 0.59 Å 左右。本文晶体中  $\text{CuO}_4$  平面上下两侧各有一个水分子氧。水分子 Ow(6) 键长为 2.688 Å; 水分子 Ow(9) 位于配位平面的另一侧, 但没有参与配位, Cu···Ow(9) 的距离为 3.576 Å。因此, 共有五个氧原子围绕铜原子构成四方单锥配位多面体。此配位多面体偏离  $C_{4v}$  点群对称, 而近似为  $C_{2v}$  点群对称。

O(1)···O(2)为 2.453 Å, O(8)···O(7)为 2.446 Å, 小于 O(1)···O(7)和 O(2)···O(8)之间的距离(>2.659 Å)。可见, 配位离子内的两个氢原子分别位于 O(1)···O(2)和 O(8)···O(7)之间, 形成具有一定角度的氢键。二个碘原子的配位数各为 6,  $\text{IO}_5(\text{OH})$  基团呈畸变的八面体结构, 通过氧桥与铜原子螯合。钠原子的配位数为 6, 钾原子的配位数为 8, 除与碘原子共用的氧原子外, 其余与钠、钾原子配位的氧原子都属于结晶水。

### 三.紫外光谱

碱性水溶液中( $\text{pH} > 14$ ), 配合物于 266nm 和 415nm 处有两个强的紫外吸收峰(图 2), 415nm 吸收峰的吸光度(A)的对数与时间(t)呈线性关系, 表明溶液放置在空气中,  $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$  配位离子的还原为一级反应, 其半衰期为 45min (16°C)。如果将晶体溶于纯水

中 (pH=9.6), 415nm 吸收峰的衰减很慢, 但将晶体与酸性溶液接触, 则会发生剧烈的化学反应, 即含三价铜的配位离子很快还原。因此, pH 值过大或过小都不利于三价铜的稳定存在。晶体在干燥器中可以保存二个星期甚至更长时间。

图 2 Cu(III)配合物紫外吸收光谱

Fig.2 UV absorption spectrum  
of the Cu(III) complex

$$[\text{Cu(III)}] / [\text{KOH}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} / 1.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

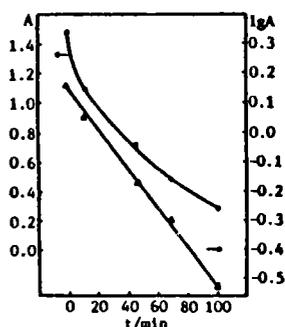
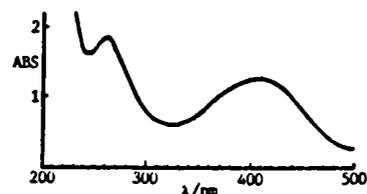


图 3 Cu(III)吸光度与时间关系

Fig.3 Relation between Cu(III)  
absorbance and time

### 参 考 文 献

- [1] Vrtis, M., *Rec. Trav. Chim.*, 44, 425(1925).
- [2] Malaprade, L., *Compt. Rend.*, 204, 979(1937).
- [3] Malatesta, L., *Gazz. Chim. Ital.*, 71, 467(1941).
- [4] Jensovsky, L., *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 307, 208(1961).
- [5] Linck, A., Synceck, V., Tensovsky, L., Hadinec, I., *Acta Cryst.*, 16, A35(1963).
- [6] Balikungeri, A., Pelletier, M., Monnier, D., *Inorg. Chim. Acta*, 22, 7(1977).
- [7] Masse, R., Duric, A., *J. Solid State Chem.*, 73, 206(1988).
- [8] Pickardt, J., Paulus, W., Schmalz, M., Schollhorn, R., *J. Solid State Chem.*, 89, 308(1990).
- [9] Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. P.1116-1142, Oxford Univ. Press (Clarendon), New York / London(1984).

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTRAL  
PROPERTIES OF THE COMPLEX  
BIS(HYDROGEN PERIODATO) CUPRATE(III)

Wu Mingmei Su Qiang Hu Ninghai Ren Yufang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

The crystal of title complex  $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  has been obtained from alkaline solution and crystal structure was determined by four cycle X-ray diffractometer. The complex crystallizes in monoclinic system, space group  $P2_1/c$  with lattice parameter  $a=6.108(2)\text{\AA}$ ,  $b=25.055(10)\text{\AA}$ ,  $c=14.716(7)\text{\AA}$ ,  $\beta=97.77(3)^\circ$ ,  $V=2231(2)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=2.555\text{g/cm}^3$ . Copper atom is chelated by two groups of distorted octahedral  $\text{IO}_5(\text{OH})$  to configurate  $\text{CuO}_4$  square planar with average Cu-O distance of  $1.83\text{\AA}$ , and its next nearest neighbour being one oxygen of water molecular at  $2.688\text{\AA}$  over the planar. The five oxygen atoms and the copper atom forms tetragonal monopyrmaid configuration expected to have a approximate  $C_{2v}$  symmetry.

The stability of the complex in alkaline aqueous solution has been studied by UV absorption spectrum which shows the reduction of  $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$  takes one-order reaction.

Keywords: copper(III) complex crystal structure UV absorption spectrum