

(1477f-789

三元混配化合物 $[\text{Cu}(8\text{-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及
 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的固相合成

杜江燕 周志华*

(南京师范大学化学系, 南京 210097)

用室温固相反应合成了 $[\text{Cu}(8\text{-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两个三元混配化合物。室温下 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 与邻菲罗啉固体几乎不发生反应,但加入第二配体 8-羟基喹啉及 KSCN,反应几乎立即发生。XRD、IR 谱及元素分析结果表明,第二配体的加入并不仅仅促进 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 与第一配体的反应,它同时也参与反应,形成了三元混配化合物。用室温固相反应合成上述两个三元混配化合物尚未见报道。

关键词: 室温固相反应

三元混配化合物

稳定性

分类号: O614.12

铜

配合物

O614.12

0 引言

phen NCS

三元混配化合物(ternary mixed ligand complexes)是指金属离子与两种不同的配体组成的配位化合物。三元混配化合物的形成反应在分析中有着广泛的应用,已成为许多灵敏度高、选择性好的分析方法的基础。例如:在荧光分析中,稀土元素与苯甲酸及其衍生物、邻菲罗啉结合形成三元配合物后,由于增大了共轭效应,其发光效率得到增强^[1~4],为寻找新的固体发光材料提供了可能。再如,利用室温(低热)固相配位反应中所得到的中间产物作为前体,使之在第二或第三配体的环境下继续发生固相反应,从而合成所需的混配化合物,成功地实现了分子装配^[5~7]。近年来,混配化合物的研究进展较快是与生物化学的发展,特别是研究酶反应的专属性有关^[8]。混配化合物在形成时具有一定的选择性以及配体间的相互作用在金属酶化学及其生物识别过程中具有重要意义。以往这些研究大多是在溶液中进行的^[9~12],实际上生物体内的酶催化有序反应兼有固、液相反应的双重特征,因而研究此类混配化合物的固相合成反应具有十分重要的理论和实际意义。本文选取 $\text{Cu}(\text{I})$ 与芳香杂环碱邻菲罗啉(phen)分别与 KSCN 及 8-羟基喹啉(8-HQ)经室温固相反应合成三元混配化合物,用 XRD、IR、元素分析等手段对混配化合物进行了表征,并讨论了两个三元混配化合物的结构。

收稿日期:1999-06-24。 收修改稿日期:1999-09-17。

* 通讯联系人。

第一作者:杜江燕,女,36岁,讲师,研究方向:固相反应及色性材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯。XRD 谱在日本理学公司 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪上测定, Cu 靶 K_{α} 线, 石墨弯晶单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 发散狭缝 $DS=1^{\circ}$, 防散射狭缝 $SS=1^{\circ}$, 接收狭缝 $RS=0.3$ mm, 扫描速度 $5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ 。红外光谱在德国 Bruker 公司 FTIR IFS-48 型红外分析仪上测定, KBr 压片, 扫描次数 16 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 波数范围 $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ 。C、H、N 的含量在美国 Perkin Elmer 240C 型自动元素分析仪上测定。热分析在美国 Perkin Elmer 公司 DSC7 功率补偿型差示扫描量热计上进行, Ar 气氛, 流速 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描速度 $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 $[\text{Cu}(\text{8-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的室温固相合成

室温 (20°C) 下, 准确称取 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 1 mmol (0.1996 g) 及 $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 mmol (0.1982 g) 在玛瑙研钵中充分混合研磨 20 min, 体系无颜色变化。向混合体系中加入 2 mmol (0.2904 g) 8-羟基喹啉, 一经混合研磨, 粉末颜色即由天蓝色变为草绿色, 同时有 HAc 气体逸出。

室温 (20°C) 下, 准确称取 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 1 mmol (0.1996 g) 及 $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 mmol (0.3964 g) 在玛瑙研钵中充分混合研磨 20 min, 体系无颜色变化。向混合体系中加入 2 mmol (0.1943 g) 的 KSCN, 研磨 5 min 后, 粉末颜色由天蓝色变为暗绿色。

上述两个反应体系产物经无水乙醇洗涤 2-3 次, 抽滤干, 25°C 真空干燥后得产品, 产率分别为 87.5%、69.1%。

1.3 混配化合物的元素分析

上述两个固相反应体系产物的 C、H、N 含量由 PE-240C 型自动元素分析仪测定, Cu(I) 含量用 EDTA 标准溶液滴定, 以紫脲酸铵作指示剂。SCN⁻ 含量采用佛尔哈德银量法测定, 以铁钼铵作指示剂。

2 结果与讨论

2.1 三元混配化合物的组成

上述两种混配化合物的元素分析结果见表 1, 其组成为 $[\text{Cu}(\text{8-Q})_2(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{L}: \text{phen})$ 。

表 1 混配化合物的元素分析结果
Table 1 Elemental Analysis of the Mixed Ligand Complexes (calcd.)

complex	C	H	N	Cu	SCN ⁻
$[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	52.12(52.50)	3.11(2.69)	14.02(14.14)	10.04(10.60)	19.28(19.55)
$[\text{Cu}(\text{8-Q})_2(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	63.07(63.44)	4.36(4.23)	9.27(9.87)	11.25(11.19)	

2.2 三元混配化合物的形成及结构

2.2.1 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 与邻菲啰啉的反应

实验中发现: $[\text{Co}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ni}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 在室温条件下即可以与 phen 发生固相配位反应, 而 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 在相同条件下却不能与 phen 发生固相化学反应。 $[\text{Co}(\text{Ac})_2$

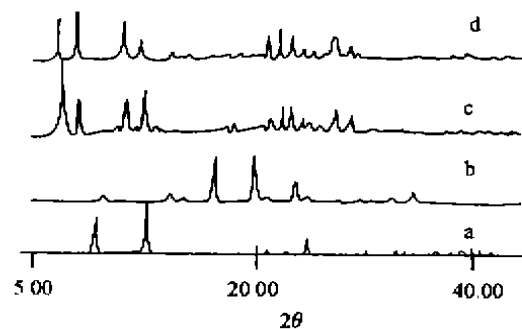
$(\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $[\text{Ni}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的分子结构相似,是一近似完整的八面体^[13],并且四个水分子相互处于邻位,而两个醋酸根则处于八面体的对位。因此这两个醋酸盐在室温条件下即可与 phen 发生固相配位化学反应。而 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 在固态实际是一双核结构 $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[14],形成的是一个严重畸变不完整的拉长八面体结构,两个水分子位于八面体长轴两端。因此双齿配体 phen 同时取代处于反位的两个 H_2O 分子的可能性较小,所以, $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 在室温条件下几乎不与 phen 发生固相反应。XRD 谱证实两者混合的 XRD 谱只是各自 XRD 谱的简单叠加,并无新相生成。

2.2.2 三元混配化合物的生成及结构

当向 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 与 phen 混合体系中加入 8-羟基喹啉,一经研磨,反应物的颜色立即由天蓝色变为草绿色。8-羟基喹啉是一个配位能力很强的具有质子酸性的配体,醋酸根的配位能力比较弱,而其质子碱性又比较强,因此,在加入质子酸性的 8-羟基喹啉后,其很容易形成 HAc 而离开配位层(我们在实验中确实发现有 HAc 气体逸出)。这就使 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位数不饱和,从而使与 phen 的反应易于进行。为了证实 8-羟基喹啉存在下,phen 可以与 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 发生室温固相反应,我们改变了试剂加入顺序,即先将 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 与 8-羟基喹啉按 1:2 摩尔比混合研磨,得到土黄色产物。然后加入 phen 进行混合研磨,土黄色转变为草绿色。经 XRD 测定,发现其主要衍射峰与先加入 phen 再加入 8-羟基喹啉所得的混配化合物的 XRD 衍射峰基本吻合,说明改变试剂加入顺序所得产物是相同的,XRD 谱见图 1。8-羟基喹啉与 phen 两种配体都参与了与 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 的固相配位化学反应,形成了三元混配化合物。

同样 NCS^- 具有较强的配位能力,它的加入破坏了 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 的双核结构,使双齿配体 phen 能与 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 发生固相配位反应。

自由配体及配合物的红外光谱中重要的振动频率列于表 2。在 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱中,邻菲啰啉环上骨架振动频率 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 为 1535cm^{-1} ,形成配合物后分裂成 1584 、 1517cm^{-1} 的两个峰。此外,面外弯曲振动 $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 由 853 、 738cm^{-1} 红移到 845 、 723cm^{-1} 。KSCN 中 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 由 2065cm^{-1} 移至配合物中的 2098cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{S}}$ 由 744cm^{-1} 移至 806cm^{-1} 。配合物在 529cm^{-1} 出现的伸缩振动为 $\nu_{\text{Cu}-\text{NCS}}$ ^[15]。说明 SCN^- 是以 N 原子与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位的。此外配合物在 3200 — 3300cm^{-1} 附近出现一红外吸收宽强峰,证明配合物中含有水。在 $[\text{Cu}(\text{8-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱中,邻菲啰啉环上 1535cm^{-1} 的 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 骨架振动频率形成配合物后分裂为 1572 、 1504cm^{-1} 的两个峰。面外弯曲振动 $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 由 853 、 738 红移到 832 、 721cm^{-1} 。8-羟基喹啉 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 由 1500cm^{-1} 移至 1461cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 由 1097cm^{-1} 移至 1135cm^{-1} 。在 1111cm^{-1} 未出现双齿形式配位的 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 伸缩振动峰,而在 522cm^{-1} 出现了 $\nu_{\text{Cu}-\text{O}}$ 的伸缩振动峰,说明混配化合物中 8-羟基喹啉不是以双齿形式配位而是以氧原子与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位。此外配合物在 3100cm^{-1} 出



a: 8-HQ b: phen
c: $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})] + \text{phen} + 8\text{-HQ}(1:1:2)$
d: $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})] + 8\text{-HQ} + \text{phen}(1:2:1)$
图 1 配体及三元混配化合物 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ligands and ternary mixed ligand complexes

现 H_2O 的伸缩振动峰,证明配合物中含有水。

表 2 配体及配合物的红外光谱

Table 2 Important IR Absorption Bands (in cm^{-1}) of the Ligands and the Complexes

	phen		KSCN			8-HQ		
	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	ν_{CN}	$\nu(\text{CS})$	$\nu_{\text{Cu-NCS}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{Cu-O}}$
phen	853 738	1535						
KSCN			2065	744				
8-HQ						1500	1097	
$[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	845 723	1584 1517	2098	806	529			
$[\text{Cu}(8\text{-Q})_2(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	832 721	1572 1504				1461	1135	522

通过对配合物的热重—差热谱分析,上述两个配合物分别在 84°C 及 116°C 出现吸热峰,失重率为 3.12% 及 4.37%,与失去 1 分子水大致相当,说明配合物中有 1 分子水,与元素分析结果吻合。失水温度较低,说明是结晶水而非配位水。

2.2.3 混配化合物稳定性讨论

混配化合物的稳定性可从以下两方面予以说明:(1) 配体之间的协同作用。在 $[\text{Cu}(8\text{-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混配化合物中,配体中两个 8-羟基喹啉通过两个氧原子与 $\text{Cu}(\text{I})$ 形成正常的配键, $\text{Cu}(\text{I})$ 的 d 电子与 8-羟基喹啉芳环中空的 π 反键轨道形成反馈 π 键。另一配体 phen 通过两个氮原子与 $\text{Cu}(\text{I})$ 配位, $\text{Cu}(\text{I})$ 接受了 phen 的 σ 电子后,又促进了与 8-羟基喹啉间的反馈 π 键。这样,在配合物中 8-羟基喹啉与 phen 通过 $\text{Cu}(\text{I})$ 而产生的协同作用进一步增加 $\text{N}-\text{Cu}-\text{O}$ 之间配键的强度,其结果

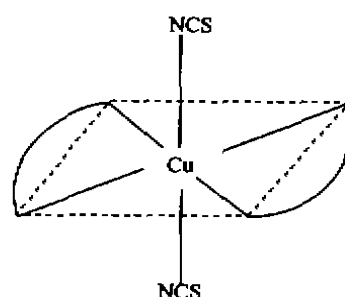


图 2 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构
Fig. 2 Structure of $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

使配合物具有较高的稳定性。在 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混配化合物中, NCS^- 为体积较小的电阴性配体,它与 $\text{Cu}(\text{I})$ 的配位,可以极大地增强 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 phen 之间的反馈 π 键,使中心离子 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 phen 可以进一步配位,从而形成八面体构型混配化合物,并具有较高的稳定性。其结构见图 2。(2) 配体之间的直接作用——芳环堆积作用(effect of aromatic ring stacking)。在 $[\text{Cu}(8\text{-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混配化合物中,8-羟基喹啉未参与配位的吡啶环与 phen 的芳环产生部分重叠,即芳环堆积作用。其可能的结构见图 3。在溶液中的芳环堆积作用通过核磁共振测定堆积前后芳环上质子共振信号的变化已得到证实,并计算出不同大小芳环参与堆积时堆积作用的大小^[16]及三元混配化合物与相应二元配合物的稳定常数之差^[17,18]。结果表明,由于芳

环堆积作用的存在使相应的三元配合物的稳定性比预期值高。

两个混配化合物的可能结构为图2、图3。

3 结 论

室温下,由于 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 在固态时为双聚结构,故双齿配位的 phen 几乎不与其发生作用。加入第二配体后(本文中为 8-HQ 及 KSCN),体系迅速发生反应。第二配体的加入并不是仅与 $\text{Cu}(\text{I})$ 形成二元配合物或是仅仅促进第一配体与 $\text{Cu}(\text{I})$ 的反应,也不是两者的简单混合,而是形成了具有两种不同配体的三元混配化合物。

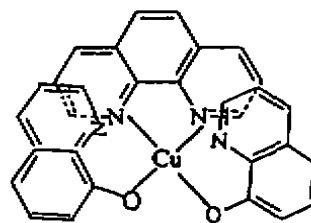


图3 $[\text{Cu}(\text{8-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构

Fig. 3 Structure of $[\text{Cu}(\text{8-Q})_2(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

参 考 文 献

- [1] LI Bin(李 斌), ZHANG Hong-Jie(张洪杰), FU Lian-She(符连社) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 1998, 14(2), 234.
- [2] WANG Min(王 敏), XU Zhi-Dong(徐志栋), FENG Dian-Zhong(冯殿忠) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 1997, 13(3), 347.
- [3] LI Qin(李 琴), ZHOU De-Jian(周德建), Vmetani S., Matsui M. et al *GaoDeng XueXiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chin. Univ.), 1997, 18(6), 829.
- [4] CHENG Yi-Xian(成义祥), XU Duan-Jun(徐端钧), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao* (J. Inorg. Chem.), 1997, 13(2), 234.
- [5] ZHANG Wei-Ling(张蔚玲), ZHENG Li-Min(郑丽敏), LEI Li-Xu(雷立旭), XIN Xin-Quan(忻新泉) *GaoDeng XueXiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chin. Univ.), 1994, 15, 1443.
- [6] LI Chang-Xiong(李昌雄), LEI Li-Xu(雷立旭), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Kezue Tongbao* (Chinese Sci. Bull.), 1993, 38, 2207.
- [7] LI Chang-Xiong(李昌雄), LEI Li-Xu(雷立旭), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Kezue Tongbao* (Chinese Sci. Bull.), 1994, 39, 349.
- [8] A. T. пилипенко(A. T. 皮里品柯), M. И. таханайко(M. M. 塔那纳依柯)著, CHEN Guo-Ling(陈国亮), CHAI Hua-Li(柴华丽), ZHU Da-Chang(祝大昌)译, *Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии* (异配位络合物和异金属络合物及其在分析化学中的应用), Shanghai, Fudan University Press, 1988.
- [9] NIU Chun-Ji(牛春吉), ZHAO Shu-Fu(赵淑富), WANG Zeng-Lin(王增林) et al *Yingyong Huaxue* (Chinese J. Appl. Chem.), 1998, 13(3), 93.
- [10] LIU Shu-Xiang(刘树祥), TIAN Jun-Lian(田君廉), TIAN Lai-Jin(田来进) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (J. Inorg. Chem.), 1997, 13(1), 53.
- [11] GAO En-Jun(高恩君), SUN Yu-Zhen(孙玉珍), LIU Qi-Tao(刘祁涛) *Yang Yong Huaxue* (Chinese J. Appl. Chem.), 1998, 14(2), 91.
- [12] FENG Xun-Wen(冯旭文), GONG Jue-Qiu(龚钰秋), JIANG Yin-Tu(蒋银土) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 1999, 15(2), 243.
- [13] Downie T. C., Harrison W. *Acta Cryst.*, 1971, B27, 706.
- [14] Wells A. F. *Structural Inorganic Chemistry* (Fourth Edition), Clarendon Press, Oxford, 1975, 1130.

- [15] Kazuo. Nakmoto(中本一雄)著, Huang Deru(黄德如), Wang Renqing(汪仁庆)译, Liao Daiwei(廖代伟)校, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Third Edition(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,第三版), Beijing, Chemical Industry Press, 1986.
- [16] Sigel, H. *Chem. Soc. Rev.*, 1993, 22(4), 255.
- [17] GONG Jue-Qiu(龚钰秋), SUN Hong-Liang(孙洪良) *Kezue Tongbao (Chinese Sci. Bull.)*, 1991, 38(16), 1231.
- [18] SUN Hong-Liang(孙洪良), WANG Hong-Wei(王宏伟) *Nanjing ShiDa Xuebao (J. Nanjing Normal University)*, 1999, 22(2), 60.

SYNTHESIS OF TERNARY MIXED LIGAND COMPLEX [Cu(8-Q)₂(phen)] · H₂O AND [Cu(NCS)₂(phen)₂] · H₂O IN SOLID STATE

DU Jiang-Yan ZHOU Zhi-Hua*

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

The ternary mixed ligand complexes [Cu(8-Q)₂(phen)] · H₂O and [Cu(NCS)₂(phen)₂] · H₂O (phen = 1,10-phenanthroline, 8-HQ = 8-hydroxyquinoline) has been synthesized in solid state. [Cu(Ac)₂(H₂O)] can almost not react with 1,10-phen at room temperature. By using 8-HQ and KSCN as a second ligand respectively, the react can be carried out immediately. According to the results of EA, XRD, IR, the second ligand not only promote the reaction of [Cu(Ac)₂(H₂O)] with phen, but also participate in the reaction to produce a ternary mixed ligand complex. The synthesis of two ternary mixed ligand complexes in solid state at room temperature has not been reported up to now.

Keywords solid state reactions at room temperature ternary mixed ligand complex stability