第8期 2002年8月 无机化学学报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Vol. 18, No. 8 Aug., 2002

#### 

# 微波辐射固相法合成缩二脲铜配合物

# 钟国清\* 曾仁权

#### (西南农业大学荣昌校区,重庆 402460)

关键词:	微波辐射	固相合成反应	缩二脲铜配合物	表征	瞐胞参数
分类号:	0614. 121				

由于缩二脲作为中性或阴离子二齿配体,氮原 子和氧原子均可参与配位的特殊性质,人们已合成 了一些缩二脲金属配合物<sup>[1-5]</sup>。缩二脲还是一种优 良的反刍动物非蛋白氮添加剂,为了研究微量元素 与缩二脲形成配合物后动物对微量元素和氮的利用 率,我们合成了一系列缩二脲与金属的配合物。自从 Gedye 等<sup>[6]</sup>在 1986 年利用微波辐射有效地加速了 有机反应后,微波辐射作为一种新的合成技术引起 了化学工作者的广泛兴趣。固相反应是一种简便的 合成方法,用这种方法已合成了一些配合物<sup>[7,8]</sup>。本 文采用微波辐射固相反应法合成了硝酸铜、氯化铜 与缩二脲的配合物,用元素分析、摩尔电导、红外光 谱、电子光谱、磁化率、热重差热分析及 XRD 进行了 表征。实验表明,使用微波辐射技术,可使反应时间 大缩短,而且产率明显提高。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器与试剂

试剂:氯化铜、硝酸铜(分析纯,上海化学试剂有 限公司),缩二脲(化学纯,上海试剂一厂),无水乙 醇、无水甲醇及其它试剂均为分析纯。

仪器及测试条件: Carlo Erba 1106 型全自动微 量有机元素分析仪(意大利); PXJ-1B 型数字式离子 计(江苏电分析仪器厂); DDS-11A 型电导仪; 红外 光谱用 Nicolet 5D-FT 光谱仪(美国)测定, KBr 压片 法,远红外光谱用 CsI 压片法,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>; UV-330 型分光光度计(甲醇作溶剂); CTP-F82 型法 拉第磁天平(摩尔盐为标准, Pascal 常数作反磁校 正, T = 293K); 配合物样品在玛瑙研钵中研细, 其 XRD 谱在 Rigaku D/Max-YB 型多晶 X 射线粉末衍 射仪(日本)上测定,实验采用 Cu Ka 射线( $\lambda =$ 0.154nm), Ni 滤光片,工作电压 40 kV,工作电流 40mA,发散狭缝 1°,接收狭缝 0.3°,扫描速度 2° (2 $\theta$ )/min,室温下收集 3°~80°衍射数据;缩二脲配 体及配合物的热重差热曲线在 LCT-1 型热天平上以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参比物测定,升温速度为 10°C・min<sup>-1</sup>; 格兰仕 WD800 型微波炉。

#### 1.2 配合物的合成

氯化铜与缩二脲配合物 A 的合成:将 1.71g (10mmol) CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 与 2.06g(20mmol) 缩二脲于 玛瑙研钵中在室温下充分研磨,并在微波炉中档功 率条件下辐射反应 2min。然后用无水乙醇浸泡 2h, 抽滤,无水乙醇洗涤,于装有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥器中干燥 4 天,得浅绿色产物 3.14g,产率 92.1%。液相法参考 文献<sup>[5]</sup>在无水甲醇溶剂中合成,得产品 2.52g,产率 73.9%。

硝酸铜 [Cu(NO<sub>3</sub>) 2·3H<sub>2</sub>O] 与缩二脲配合物 B 按上述类似的固相方法合成,得浅绿色产物 3.58g, 产率 90.9%。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 配合物的组成及有关性质

配合物中铜含量采用间接碘量法测定, 氯离子 含量采用氯离子选择性电极法测定, 有关元素分析

收稿日期:2002-02-21。收修改稿日期:2002-04-22。

重庆市教委自然科学基金资助项目(No. 990505)。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。E-mail: zgq316@163. com

第一作者:钟国清,男,37岁,副教授;研究方向:配位化学、食品与饲料添加剂。

· 850 ·

### 2.3 电子光谱与磁性

结果见表 1。由表 1 可知, 两种配合物的元素分析与 组成 [Cu(bi)<sub>2</sub>]  $X_2$ (bi = NH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub>, X = Cl<sup>-</sup>、 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 吻合, 配合物 **A** 和 **B** 的分子式分别为 CuC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>、CuC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>N<sub>80</sub>中心离子 Cu<sup>2+</sup>与缩二 脲配体的摩尔比为 1:2。配合物 **A**、**B** 均为浅绿色粉 末, 它们在空气中稳定, 不吸湿。在 1.0×10<sup>-3</sup>mol・ L<sup>-1</sup> DMF 中的摩尔电导 (S·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>) 值分别为 178、192, 表明配合物均属于 1:2 型电解质<sup>[9]</sup>。

CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 中的结晶水 在固相合成中能有效地吸收微波能量,从而使固相 配位反应在微波辐射条件下迅速进行,反应速度大 大提高,并且产率也比液相法显著提高,所得产物与 液相合成得到的产物组成相同,为固体配合物的合 成提供了一种快速而简便的方法。

2.2 红外光谱

配体及配合物的主要红外光谱数据列于表 2。 与缩二脲配体相比,形成铜配合物后, $\nu_{(C-N)}$ 吸收峰 和  $\delta_{(N-H)}$ 吸收峰向高波数移动,而羰基伸缩振动吸 收峰向低波数移动,两种配合物在 340cm<sup>-1</sup> 和 280cm<sup>-1</sup>附近均出现 Cu-O 键的伸缩振动吸收峰<sup>[5]</sup>, 说明配体是通过羰基上的氧原子与铜离子配位的。 配合物 B 在 1374cm<sup>-1</sup>、822cm<sup>-1</sup>处出现游离 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的 伸缩振动吸收峰,表明 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子未配位<sup>[10]</sup>。 配合物在 752nm 左右出现有 *D*4h 对称的铜离子 的宽峰,来自八面体对称的偏差是由于 Jahn-Teller 效应,这种不符合常规的配位场是由于反式位置被 氯离子、硝酸根离子占据,而配位的缩二脲分子在平 面上。配合物在约 280nm 有一强的吸收峰,可能与 缩二脲配体有关。

293K 时, 配合物 A、B 的摩尔磁化率  $\chi_{M}$  (cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>) 分别为 1.58×10<sup>-3</sup>、1.49×10<sup>-3</sup>, 磁矩值  $\mu_{eff}$  分别为 1.94B. M. 和 1.87B. M., 与 Cu<sup>2</sup> · 通常的 3 d<sup>9</sup> 构型值一致。

#### 2.4 热重差热分析

配体及配合物的热重差热曲线明显不同。缩二 脲配体的 DTA 曲线在 208℃有一强吸热峰,并伴有 明显失重,表明配体此时开始分解,而后在 266℃、 362℃和 424℃的吸热峰及 380℃的放热峰为配体的 进一步氧化、分解,436℃时失重达 100%,此时配体 已全部氧化分解。配合物 A 的 DTA 曲线上有 2 个吸 热峰和 1 个放热峰;245℃的吸热峰伴随的失重,表 明配合物此时开始分解,以后在 278℃的吸热峰和 在 485℃的放热峰为配合物的进一步氧化分解, 660℃失重恒定,残余量 23.0%,残余物为 CuO,与 理论计算值 23.4% 吻合。配合物 B 的 DTA 曲线上

表 1 配合物的元素分析结果

	Table 1 Results of	Elemental Analys	es of the Complex	xes (Data in Brac	kets are Calculat	ted Values)
No.	complex	Cu/%	Cl/%	C/%	H/%	N/%
		10 55(10 (()	20 50(20 81)	14 10(14 10)	0.01(0.0()	01 50/01 60

No.	complex	Cu/%	Cl/%	C/%	H/%	N/%
A	$[Cu(bi)_2]Cl_2$	18.55(18.66)	20.59(20.81)	14.19(14.10)	2.81(2.96)	24. 50(24. 68)
В	[Cu(bi) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16.30(16.14)		12.49(12.20)	2.50(2.56)	28.66(28.46)

毒う	耐休及	配合物	的红星	外米海
-1X -		, HL CI 1%/	нуац.	ハントル

	Table 2         Infrared Spectra of	Infrared Spectra of the Ligand and the Complexes					
bi	[Cu(bi)2]Cl2	[Cu(bi) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	vibrational mode	•			
3414, 3300	3385, 3325	3380, 3310	$\nu_{as}(NH_i)$				
3240, 3000	3180, 2940	3170, 2950	$\nu_{*(NH_2)}$				
1720, 1680	1680	1685	$\nu_{(C=0)}$				
1620, 1580	1620	1612	$\delta_{(\rm NH_2)}$				
1440	1490	1490	$\nu_{(C-N)} + \nu_{(C-NH_2)}$				
1330	1350	1345	$\delta_{(N-H)}$				
1130	1140	1135	$\nu_{(C-N)} + \delta_{(N-H)}$				
1070	1080	1083	V(C-N)				
938	950	946	$\nu_{(C-N)} + \nu_{(C-NH_1)}$				
770	760	754	$\delta_{(C-NH_1)}$				
710	740	735	$\delta_{(c=0)}$				
	490	486	$\delta_{(\text{C-NH}_2)} + \nu_{(\text{CuO})}$				
	341, 286	338, 282	$\nu_{(CuO)} + \delta_{(C-NH_2)}$				

· 851 ·

有2个吸热峰和2个放热峰,195℃的吸热峰伴随的 失重,表明配合物此时开始分解,263℃的吸热峰及 355℃、452℃的放热峰为配合物的进一步氧化分解, 620℃失重恒定,残余量19.7%,残余物为CuO,与 理论计算值20.2%吻合。

#### 2.5 X 射线粉末衍射分析

配合物的 XRD 谱如图 1 所示,为了便于比较,我们同时也用液相法合成了[Cu(bi)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> 配

合物。由图 1 可知,用微波固相法及液相法合成的 [Cu(bi)<sub>2</sub>] Cl<sub>2</sub> 配合物的 XRD 图谱(图 1a、b) 完全吻 合,说明它们的组成一致。两种配合物的衍射角 2 θ、 晶面间距 d 及衍射强度 *I* / *I*<sub>0</sub>既不同于配体和金属 盐,也不是二者的加和,表明新配合物的生成已完全 改变了原来组分的晶体结构。根据各晶系的晶面间 距与晶胞参数、米勒指数之间的关系式,采用最小二 乘法并用自编计算机程序对 XRD 数据进行了指标

	表 3	[Cu(bi)2]Cl2 配合物的 X 射线粉末衍射数据指标化结果
Table 3	Experiment	al Data and the Calculated Results for X-ray Diffraction of [Cu(bi),]Ch

No.	2 <i>θ/</i> (°)	$d_{exp}/nm$	$d_{\rm cel}$ / nm	h	k	l	I / Io	No.	2 <i>θ/</i> (°)	d <sub>exp</sub> ∕nm	$d_{\rm cal}/{\rm nm}$	h	k	l	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
1	12.76	0. 6932	0. 6927	1	0	0	54	2	15.36	0. 5764	0. 5773	0	2	0	49
3	16.04	0.5521	0.5535	1	0	2	18	4	16.46	0. 5381	0. 5384	0	0	4	44
5	17.66	0. 5018	0. 4991	1	1	2	11	6	18.80	0. 4716	0. 4714	1	0	3	16
7	20.16	0.4401	0.4410	- 1	2	1	16	8	22. 30	0. 3983	0. 3995	1	2	2	14
9	23.08	0.3850	0. 3849	0	3	0	12	10	24.46	0.3636	0.3624	0	3	2	50
11	26. 22	0. 3396	0. 3392	0	3	3	10	12	26.90	0. 3312	0.3317	2	1	0	12
13	28.00	0. 3184	0. 3189	2	0	2	100	14	28.84	0. 3093	0. 3084	- 2	0	4	59
15	29.40	0. 3036	0. 3043	1	0	6	14	16	32.60	0.2735	0. 2729	- 1	3	5	12
17	33.34	0. 2685	0. 2691	2	1	4	18	18	34.32	0.2611	0. 2614	- 1	4	2	16
19	35.90	0. 2499	0. 2496	2	2	4	10	20	36.98	0. 2429	0.2432	- 1	4	4	24
21	37.54	0. 2394	0. 2393	0	0	9	16	22	38.28	0. 2349	0. 2349	- 1	0	9	14
23	38.82	0.2318	0. 2315	- 3	0	2	15	24	39.28	0. 2292	0. 2296	0	5	1	18
25	39.68	0.2270	0. 2269	- 3	1	2	14	26	40.50	0. 2226	0. 2225	3	1	1	10
27	44. 32	0. 2042	0.2042	1	2	9	14	28	44.82	0. 2021	0. 2024	- 3	1	6	14
29	45.88	0. 1976	0. 1980	3	3	0	15	30	47.88	0. 1898	0. 1899	1	3	9	9
31	49. 56	0. 1838	0. 1837	- 1	6	2	12	32	50.14	0. 1818	0. 1817	- 1	5	7	15
33	51.14	0.1785	0. 1784	2	3	8	10	34	51.86	0. 1762	0. 1759	- 3	4	4	11
35	53.54	0. 1710	0.1709	- 4	0	4	10	36	55.50	0. 1654	0. 1651	2	4	8	10
37	57.70	0. 1596	0. 1597	1	7	1	11	38	58.46	0. 1577	0. 1577	- 4	1	7	11
39	59.76	0. 1546	0. 1545	4	0	5	11	40	62.56	0. 1484	0. 1485	- 4	4	0	10
41	66.98	0.1396	0. 1395	- 5	0	2	9	42	70.24	0.1339	0.1338	- 5	1	6	10

monoclinic system: a = 0.6976 nm, b = 1.1546 nm, c = 2.1689 nm,  $\beta = 96.80^{\circ}$ 

#### 表 4 [Cu(bi)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 配合物的 X 射线粉末衍射数据指标化结果

Table 4 Experimental Data and the Calculated Results for X-ray Diffraction of [Cu(bi)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

No.	2 <i>θ/</i> (°)	d <sub>exp</sub> ∕nm	$d_{\rm cal}/{ m nm}$	h	k	l	<i>I / I</i> <sub>0</sub>	No.	2 <i>θ</i> /(°)	$d_{exp}/nm$	$d_{\rm cal}/{\rm nm}$	h	k	l	<i>I / I</i> 0
1	12.56	0. 7042	0. 7042	1	0	0	12	2	15.58	0. 5683	0. 5680	0	2	0	100
3	16.80	0. 5273	0. 5281	- 1	0	3	50	4	19.84	0.4471	0. 4459	- 1	0	4	12
5	23.00	0. 3864	0. 3867	- 1	2	3	22	6	25.42	0.3501	0.3507	~ 1	2	4	16
7	27.28	0.3266	0. 3265	1	1	5	16	8	29.12	0. 3064	0. 3063	0	3	4	60
9	30. 20	0. 2957	0. 2959	- 2	2	2	30	10	31.04	0. 2879	0. 2880	0	1	7	11
11	33.18	0.2688	0. 2686	2	1	4	11	12	34.00	0.2635	0. 2634	- 1	4	0	21
13	36.74	0.2444	0. 2452	2	3	2	7	14	37.64	0. 2388	0. 2386	1	2	7	12
15	38.64	0. 2328	0.2324	- 1	2	8	6	16	40. 04	0. 2250	0.2246	- 3	0	4	11
17	42.32	0. 2134	0.2133	3	2	1	7	18	43.54	0. 2077	0. 2077	3	2	2	7
19	46.36	0. 1957	0. 1956	- 1	3	9	9	20	47.08	0. 1929	0. 1929	1	4	7	9
21	48.28	0. 1884	0. 1885	0	6	1	8	22	49.36	0. 1845	0.1844	- 2	4	7	7
23	52.56	0.1740	0. 1740	- 4	1	0	6	24	54.08	0. 1694	0.1694	- 1	6	5	7
25	57.66	0.1597	0. 1596	- 4	3	0	6	26	59.60	0. 1550	0. 1550	- 4	0	8	6
27	62.82	0. 1478	0.1477	- 4	3	7	6	28	65.76	0. 1419	0. 1419	- 5	0	2	6
29	73.54	0. 1287	0. 1287	5	0	5	5								

· · · · **-**

monoclinic system: a = 0.7096 nm, b = 1.1359 nm, c = 2.1002 nm,  $\beta = 97.05^{\circ}$ 



· 852 ·

化111,结果分别见表 3、表 4。

配合物的 XRD 图谱本底小, 衍射峰尖锐, 所有 衍射数据均可用一套晶胞参数来很好拟合。配合物 的 XRD 数据指标化结果(见表 3、表 4)表明, 晶面间 距的计算值 d<sub>cal</sub> 与实验值 d<sub>exp</sub> 非常接近, 相对误差 小, 计算值与实验值的最大相对误差小于 0.4%, 证 明所合成的配合物均为单一相。配合物的晶体结构

无机化学学报

属于单斜晶系,固相反应得到的[Cu(bi)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>配合物的晶胞参数为: a = 0.6976nm, b = 1.1546nm, c = 2.1689nm,  $\beta = 96.80^\circ$ , V = 1.7346nm<sup>3</sup>,液相反应得到的[Cu(bi)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>配合物的晶胞参数为: a = 0.7001 nm, b = 1.1566nm, c = 2.1710nm,  $\beta = 96.80^\circ$ , V = 1.7456nm<sup>3</sup>,二者完全一致; [Cu(bi)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>配合物的晶胞参数为: a = 0.7096nm, b = 1.1359nm, c = 2.1002nm, $\beta = 97.05^\circ$ , V = 1.6800nm<sup>3</sup>。



- [1] Mabiala N., Barbier J. P., Hugel R. P. Polyhedron, 1984, 3 (1), 99.
- [2] Larkworthy L. F., Nelson-Richardson M. H. O. Inorg. Chim. Acta, 1978, 28, 251.
- [3] ZHAI Ying-Li(翟应离), TANG Ning(唐 宁), TAN Min-Yu(谭民裕), YU Guang-Ming(余光明), WANG Ding-Bo (王定博) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 1986, 2(3), 88.
- [4] Mincheva N., Gencheva G., Mitewa M., Gochev G., Mehandjiev D. Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem., 1997, 27 (8), 1191.
- [5] Kedzia B. B., Armendarez P. X., Nakamoto K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 849.
- [6] Gedye R., Smith F., Westaray K. Tetrahedron Lett., 1986, 27, 279.
- [7] XIN Xin-Quan, ZHENG Li-Min J. Solid State Chem., 1993, 106, 451.
- [8] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YANG Li-Xin(杨立新), XIA Xi (夏 熙), XIN Xin-Quan(忻新泉) Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities), 1997, 18 (9), 1432.
- [9] Geary W. J. Coord. Chem. Rev., 1971, 7, 81.
- [10]Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed., Wiley and Sons: New York, 1986.
- [11] ZHONG Guo-Qing(钟国清), GUO Ying-Chen(郭应臣), CHEN Ya-Ru(陈亚茹), ZANG Xiang-Sheng(臧祥生), LUAN Shao-Rong(栾绍嵘) Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica), 2001, 59(10), 1599.

#### · 853 ·

# Syntheses of the Copper (II) Complexes of Biuret by Solid Phase Reaction with Microwave Irradiation

ZHONG Guo-Qing\* ZENG Ren-Quan

(Department of Chemistry, Rongchang Branch of Southwest Agricultural University, Chongqing 402460)

The copper (II) complexes of biuret have been synthesized by solid phase reaction with microwave irradiation. The compositions and structures of the complexes are characterized by elemental analysis, molar conductance, infrared spectra, electronic spectra, magnetic susceptibility, thermogravimetric and differential thermal analysis, X-ray powder diffraction. The two complexes have the compositions of  $[Cu(bi)_2]Cl_2(A)$  and  $[Cu(bi)_2](NO_3)_2(B)$  (bi = NH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub>) and the molecular formulae of CuC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> and CuC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>N<sub>8</sub>, respectively. The molar conductance data show that the complexes are 1: 2 electrolyte. Infrared spectra of the complexes show oxygen atoms have been coordinated with divalent copper ion. The thermal decomposition processes of the complexes show that the final residues are all cupper oxide. The results of indexes to the X-ray powder diffraction data indicate that the crystal structure of the complexes belong to monoclinic system, the lattice parameters are: a = 0.6976nm, b = 1.1546 nm, c = 2.1689nm,  $\beta = 96.80^\circ$ , V = 1.7346nm<sup>3</sup> for A; and a = 0.7096nm, b = 1.1359 nm, c = 2.1002 nm,  $\beta = 97.05^\circ$ , V = 1.6800nm<sup>3</sup> for B, respectively.

 Keywords:
 microwave irradiation
 solid phase synthesis reaction
 copper (II) complex of biuret

 characterization
 lattice parameter
 copper (II) complex of biuret