双-(磷酸二甲酯)合铜的红外光谱与晶体结构

曾广赋* 郭鑫 王翠英 林永华 李涵

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 合成了单元化学式为 $-\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2]_2-$ 的铜(Ⅱ)与磷酸二甲酯的配位聚合物。测定了 $4000-100\text{cm}^{-1}$ 谱区内的红外光谱, 讨论了某些谱带的归属, 解释了配位化合物形成后的光谱变化。由单晶 X-射线衍射法确定此配合物的晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ 。晶胞参数 $a = 1.0704(4)$, $b = 0.5093(2)$, $c = 1.9737(6)\text{nm}$; $\beta = 90.23(3)^\circ$; $V = 1.0696(6)\text{nm}^3$; $Z = 4$; $M = 313.5$, $\rho(000) = 633\text{g}$, $D_c = 1.943\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。铜与五个配体中的五个非酯氧配位成四角锥体, 相邻两铜原子以对称的“O—P—O”桥和不对称的“O—P—O”桥相连, 形成一维链状配位聚合物。

关键词: 红外光谱 晶体结构 配位聚合物 双-(磷酸二甲酯)合铜

磷酸二烷基酯的过渡金属配合物在湿法冶金中具有重要应用。鉴于这类配合物特殊的物理化学特性, 引起了人们的研究兴趣^[1-4]。最近我们就磷酸二甲酯稀土配合物的光谱与晶体结构进行了报导^[5-7]。本文则报导标题化合物的单晶结构与红外光谱。

1 实验部分

1.1 配合物的制备与单晶培养

在装有分析纯 CuCl_2 的试管中, 加入过量磷酸三甲酯。加热反应体系, 使反应在微沸状态下进行, 形成浅蓝色固体配合物。过滤后用乙醚和乙醇分别洗涤产品, 然后将该产品溶于 5:1 的甲醇水溶液中。在室温下缓慢蒸发, 培养出柱状蓝色单晶。

1.2 单晶结构测定

选取大小约为 $0.08\text{mm} \times 0.16\text{mm} \times 0.32\text{mm}$ 的单晶, 在 Nicolet R3M/E 四圆衍射仪上, 用 $\text{MoK}\alpha$ 射线及 ω - 2θ 扫描方式在 $3 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ 范围内收集了 2003 个独立衍射强度数据, 其中观察到 1144 个独立衍射强度 [$I \geq 3\sigma(I)$]。用这些点对所有非氢原子坐标及各向异性热因子进行块矩阵最小二乘法修正。使用 SHELXT 程序, 由直接法和 Fourier 逼近解析结构。最终 R 因子为 0.044。

1.3 红外光谱测定

红外光谱是在 Bruker-113V 型 Fourier 变换红外光谱仪上进行测量。在中红外区 ($4000-$

1991-07-23 收到初稿, 1992-02-10 收到修改稿。

400 cm^{-1})使用KBr压片技术。在远外区(400—100 cm^{-1})则用低压高密度聚乙烯作为分散剂制样。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

标题化合物[简称为 $\text{Cu}(\text{DMP})_2$]的非氢原子编号示于图1。从中可以看出：配体阴离子

图1 $\text{Cu}(\text{DMP})_2$ 非氢原子编号图

Fig.1 Atomic numbering scheme of the non-hydrogen atoms in $\text{Cu}(\text{DMP})_2$

图2 Cu^{2+} 的配位多面体

Fig.2 Coordination polyhedron for Cu^{2+}

(CH_3O) $_2\text{PO}_2^-$ 以对称的“O—P—O”桥(两端桥氧原子各同一个铜原子配位)和非对称“O—P—O”桥(一个桥氧原子同一个铜原子配位,另一个桥氧原子同时与两个铜原子配位,因此形成不对称的桥)把相邻的铜原子连结起来,形成链状配位高聚物,而每个铜原子都和5个分别来自5个配体中的非酯氧原子配位成四方角锥构型(见图2),这种配位形式完全不同于文献报导的二烷基

表1 $\text{Cu}(\text{DMP})_2$ 的非氢原子的分数坐标($\times 10^4$)和热参数($\times 10^3$)

Table 1 Fractional coordinates($\times 10^4$) and thermal parameters($\times 10^3$) of non-hydrogen atoms for $\text{Cu}(\text{DMP})_2$

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu	5550(1)	-3545(2)	722(1)	22(1)
P(1)	6142(2)	-1487(5)	-892(1)	22(1)
P(2)	7467(2)	-8407(5)	1116(1)	30(1)
O(1)	2375(5)	1783(12)	798(3)	35(2)
O(2)	4285(5)	2435(12)	1642(3)	41(2)
O(3)	5548(4)	6597(11)	-453(2)	21(2)
O(4)	5917(4)	1379(11)	-795(3)	31(2)
O(5)	7985(6)	-8565(15)	1907(3)	54(2)
O(6)	8684(5)	-8736(13)	737(3)	41(2)
O(7)	7012(5)	-5717(11)	943(3)	42(2)
O(8)	6613(5)	-641(12)	1011(4)	55(3)
C(1)	1822(8)	4374(18)	835(6)	52(4)
C(2)	6182(14)	-1074(31)	-2221(6)	101(6)
C(3)	8890(10)	-6520(27)	-167(5)	74(5)
C(4)	9373(8)	-11181(20)	803(5)	49(4)

磷酸酯由EPR推断出的五配位结构^[1]。在Cu(DMP)₂中不存在螯合配位,酯氧原子也不参加配位,因此这是铜离子的一种新型配位多面体。

表1列出了配合物的非氢原子的分数坐标和热参数。表2则为Cu(DMP)₂中某些键长与键角的数据。这些数据表明,配位多面体是变形四方角锥。因为除角锥顶点到中心铜原子的距离为0.2322nm最长外,锥底的四个Cu—O键长也不相等。而且这四个键并不在一个平面上。O₇与O_{4a}分别在最小二乘平面上0.01269和0.01250nm,而Cu、O₈和O_{3a}分别在此平面以下

表2 Cu(DMP)₂部分键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) in Cu(DMP)₂

Cu—O(7)	0.1927(6)	Cu—O(8)	0.1915(3)	Cu—O(3a)	0.2322(5)
Cu—O(4a)	0.1938(5)	Cu—O(3c)	0.1986(5)		
P(1)—O(4)	0.1495(6)	P(1)—O(1a)	0.1585(5)	P(1)—O(2a)	0.1577(6)
P(1)—O(3a)	0.1492(6)	P(1)—O(5)	0.1501(5)	P(2)—O(6)	0.1580(6)
P(6)—O(7)	0.1482(6)	P(2)—O(8a)	0.1460(6)		
O(1)—C(1)	0.1451(11)	O(2)—C(2c)	0.1469(14)	O(5)—C(3)	0.1476(14)
O(6)—C(4)	0.1446(12)				
O(7)—Cu—O(8)	86.2(2)	O(7)—Cu—O(3a)	99.0(2)		
O(8)—Cu—O(3a)	102.1(3)	O(7)—Cu—O(3c)	93.1(2)		
O(8)—Cu—O(3c)	178.2(3)	O(3a)—Cu—O(3c)	79.7(2)		
O(7)—Cu—O(4a)	162.8(3)	O(8)—Cu—O(4a)	89.9(2)		
O(3a)—Cu—O(4a)	98.2(2)	O(3c)—Cu—O(4a)	90.2(2)		
O(4)—P(1)—O(1a)	104.6(3)	O(4)—P(1)—O(2a)	112.7(3)		
O(1a)—P(1)—O(2a)	105.4(3)	O(4)—P(1)—O(3a)	118.6(3)		
O(1a)—P(1)—O(3a)	110.8(3)	O(2a)—P(1)—O(3a)	104.2(3)		
O(5)—P(2)—O(6)	103.9(3)	O(5)—P(2)—O(7)	110.0(4)		
O(6)—P(2)—O(7)	104.8(4)	O(5)—P(2)—O(8a)	104.1(4)		
O(6)—P(2)—O(8a)	112.7(4)	O(7)—P(2)—O(8a)	120.2(3)		
P(1)—O(1a)—C(1a)	119.3(5)	P(1)—O(2a)—C(2)	119.8(7)		
Cu—O(3a)—P(1)	103.3(3)	Cu—O(3a)—P(1)	129.3(3)		
Cu—O(3a)—Cu b	100.3(2)	Cu—O(4a)—P(1b)	135.1(3)		
Cu—O(7)—P(2)	145.3(4)	Cu—O(8)—P(2a)	170.7(5)		
P(2)—O(5)—C(3)	116.6(6)	P(2)—O(6)—C(4)	119.1(6)		

0.01561, 0.01322 和 0.01197nm。此外,在非对称“O—P—O”桥中,P—O键长为0.1492和0.1495nm,比对称“O—P—O”桥中的P—O键长0.1460和0.1482nm要长一些。正是键长的差别可以说明下面要讨论的光谱变化。

2.2 红外光谱特征

图3和图4分别是Cu(DMP)₂的中红外与远红外光谱,与自由配体磷酸三甲酯(简称为TMP)相比,对金属离子不敏感的振动有CH₃的伸缩振动(2958和2853cm⁻¹),平面摇摆振动 ρ_{CH_3} (1189cm⁻¹)以及O—P—O的变角振动(369cm⁻¹)。

配体形成配合物后,CH₃的剪式振动 δ_{CH_3} 由1458cm⁻¹分裂为1463和1445cm⁻¹两个吸收带。C—O伸缩振动也由1041cm⁻¹分裂为1056和1039cm⁻¹两个吸收带。特别是“O≡P≡O”桥基的对称和反对称伸缩振动已分裂为1090、1156、1177和1249cm⁻¹四个吸收带。可以把这四个吸收带分成两组:一组为1249和1156cm⁻¹,表示“O≡P≡O”对称桥基的反对称和对称伸缩

图3 $\text{Cu}(\text{DMP})_2$ 的中红外光谱
Fig.3 Infrared spectrum of $\text{Cu}(\text{DMP})_2$

图4 $\text{Cu}(\text{DMP})_2$ 的远红外光谱
Fig.4 Far-Infrared spectrum of $\text{Cu}(\text{DMP})_2$

振动。而另一组为 1177 和 1090 cm^{-1} ，表示非对称“ $\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{O}$ ”桥基的反对称和对称伸缩振动。由于非对称“ $\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{O}$ ”桥基的 $\text{P} \cdots \text{O}$ 键长大于对称“ $\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{O}$ ”桥基的 $\text{P} \cdots \text{O}$ 键长。所以就其伸缩振动而言，对称桥基的吸收频率要比非对称桥基的高。但不管是那种桥基，与自由配体在 1281 cm^{-1} 处的 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动吸收带相比，“ $\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{O}$ ”桥基的伸缩振动频率下降不少，说明配体在配位后 $\text{P}=\text{O}$ 键上的电子云密度减少。■

在 $\text{Cu}(\text{DMP})_2$ 中，两个 $\text{P}-\text{O}$ 键产生的两个 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动，也像两个 $\text{P} \cdots \text{O}$ 键一样，通过公共原子磷产生强烈的振动耦合，形成反对称和对称的 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动。前者出现在高频端 (844 和 827 cm^{-1})，后者在低频区 (779 cm^{-1})。反对称 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动的分裂原因可能是晶胞中分子间的振动耦合，所谓相关分裂。

图 3 中的 547, 516, 和 473 cm^{-1} 三个吸收带可分别归属为 $\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{O}$ 的剪式变角振动，非平面摇摆振动和平面摇摆振动。注意到这些吸收带下的宽吸收背景，并考虑 $\text{Cu}-\text{O}$ 键的键长变化范围和该键的离子特性，可以设想这种吸收来源于 $\text{Cu}-\text{O}$ 的伸缩振动。同样，449 和 412 cm^{-1} 以及图 4 中的 369 cm^{-1} ，除了可以把它分别归属为 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 的剪式变角振动，非平面和平面摇摆振动外，也混有 $\text{Cu}-\text{O}$ 键的振动吸收。远红外光谱中的 297 和 241 cm^{-1} 带则可认为是 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 剪式变角振动与 $\text{Cu}-\text{O}$ 变角振动的混合吸收。而 167 cm^{-1} 处的吸收则与 $\text{O} \cdots \text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的扭曲振动及 $\text{Cu}-\text{O}$ 变角振动有关。而此带附近的弱肩峰，可能是离子晶格振动的贡献。

总之，形成配合物后，配体中有少数振动，像 CH_3 的局部振动，对配位不敏感外，大部分振动，尤其是骨架振动和配位原子有关的振动，发生频率移动。在晶格场作用下，某些谱带分裂。自由配体中的 $\text{P}=\text{O}$ 吸收在配合物中消失，代之而出现了 $\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{O}$ 的一些新吸收。说明了配位键的离子特性。因此， CuO_5 配位多面体产生的宽吸收与配体的 $\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{O}$ ， $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{P}-\text{C}$ 变角振动混杂在一起，难以分辨出单独的 CuO_5 振动。除非使用 Cu 同位素取代技术。这类结果与大多数文献报导相符^[2,4]。

参 考 文 献

- 1 Cookson D J, Wakefield R F, Smith T D, *et al.* *Aust. J. Chem.*, 1975, 28: 1217
- 2 Garrigou-Lagrange C, Bouloussa O, Clement C. *Can. J. Spectrosc.*, 1976, 21: 75
- 3 Miner V W, Prestegard J H, Faller J W. *Inorg. Chem.*, 1983, 22: 1862
- 4 Ferraro J R, Cristallin C, Fox I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29: 139
- 5 Li L M, Zeng G F, Ma A Z, *et al.* in *Rare Earths Spectroscopy*, Su, Q., Ed., Singapore: World Scientific, 1989, 131
- 6 李来明, 林永华, 曹广赋等. *应用化学*, 1989, 6: 53
- 7 Li L M, Lin Y H, Zeng G F, *et al.* *Jiegou Huaxue*, 1991, 10: 155

INFRARED SPECTRA AND CRYSTAL STRUCTURE OF BIS-(DIMETHOXYLPHOSPHATO) COPPER

Zeng Guangfu* Guo Xin Wang Cuiying Lin Yonghua Li Han
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT

The title complex has been synthesized by the reaction of CuCl_2 with trimethyl phosphate. Its Infrared spectra from 4000 to 100 cm^{-1} were measured. The assignment of some absorption bands was discussed. It is found that the stretching vibrations of bridge groups $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ are divided into two groups according to their bond length. The crystal structure of the complex has been determined from single crystal X-ray diffraction data. The crystals belong to monoclinic system, space group $P2_1/c$ with cell parameters, $a = 1.0704(4)$, $b = 0.5093(2)$, $c = 1.9737(6)\text{ nm}$, $\beta = 96.23(3)^\circ$, $V = 1.0696(6)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, final $R = 0.044$. Copper ion is coordinated to five nonester oxygen atoms to form a distorted square pyramid. The adjacent copper ions are connected by symmetric and non-symmetric bridge groups of $\text{O}-\text{P}-\text{O}$, forming an infinite one-dimensional chain coordination polymer.

Keywords: Infrared spectra, Crystal structure, Coordination polymer, Bis-(dimethoxyphosphato) copper