

[Cu₂(OAc)₄(Ur)(H₂O)](H₂O)₂ 的合成 和光谱及热稳定性的研究

叶 钊

(福州大学化学工程系, 福州, 350002)

张汉辉 杨融生 蔡妙庄 陈维钧

(福州大学化学系, 福州, 350002)

何文询

(福建省测示技术研究所, 福州, 350003)

摘 要 合成了[Cu₂(OAc)₄(Ur)(H₂O)](H₂O)₂ 配合物, 并对这个配合物的红外光谱和 X-ray 粉末衍射及热稳定性进行了表征和研究, 提出了可能的结构模型.

关键词 铜的混合配体配合物; IR 光谱; 热分析; X-ray 粉末衍射

某些铜的有机配合物比硫酸铜等无机盐更易被动植物吸收利用, 具有杀菌、矫正缺素症和促进生产等功效^[1, 2]. 因此, 对这类化合物进行合成和光谱等的研究具有实际意义. 为此笔者合成了[Cu₂(OAc)₄(Ur)(H₂O)](H₂O)₂ 配合物(I)和[Cu₂(H₂Y)(Ur)₂](H₂O)配合物(II), 其中 OAc 为醋酸根, H₄Y 为乙二胺四乙酸, Ur 为脲素. 本文着重对配合物(I)的光谱、XRD 和热稳定性进行研究, 提出了可能的结构模型, 配合物(II)另文报道.

1 实验部分

1) 样品制备 称取硫酸铜(CuSO₄ · 5H₂O)24.9 g 溶于 100 mL 蒸馏水中, 然后加入脲素 36.0 g 在 60 ± 5 °C 下反应 2 h, 再加乙酸钠 16.4 g, 继续反应 1 h 过滤, 溶液在室温下静置结晶, 得到[Cu₂(OAc)₄(Ur)(H₂O)](H₂O)₂ 配合物(I)的绿色晶体, 用蒸馏水洗涤数遍, 放于干燥器内备用. 用等离子发射光谱(ICP)分析, 配合物的铜含量(重量比)为 29.96%(计算值为 26.64%), 由 TG 分析, 水含量(重量比)10.91%(计算值 11.33%).

2) 光谱测定 用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 分光光度计测得配合物水溶液的可见吸收光谱 λ_{max}(ε / cm⁻¹ · mol⁻¹)为 769 nm(45.5), 属 d-d 电子跃迁. 配合物(I)及相关化合物分别采用 KBr 固体压片, 用 Perkin-Elmer 983G 红外分光光度计在 4000~180 cm⁻¹ 测定 IR 吸收光谱, 图 1 为其红外光谱, 表 1 列出了它的主要红外吸收峰, 参考文献[3]~[6], 对其进行归属.

3) 热分析 TG 和 DSC 分别采用 Perkin-Elmer 的 TGA-7 和 DSC-7 热分析仪测定,

本文收到日期: 1994-01-20

叶 钊, 男, 1948 年出生, 讲师

样品热分解在氮气中进行, 升温速率 10.0 ℃ / min, 图 2 和图 3 分别为其 TG 和 DSC, 表 2 为配合物的热分解过程.

表 1 配合物(I)和相关化合物的红外光谱数据

物质	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\rho_r(\text{CH}_3)$	$\nu_{c-o}+\delta(\text{NH})$	$\nu_{as}(\text{CN})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\rho(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{Cu-O})$
(I)	1600 VS	1432 VS	686 m 628 m	1049 w 1031 w	1666S	1478S	1181 m	545 m	347 m
A ⁽³⁾	1605 VS	1425 m	690 S 629 m	1053 m 1032 m				560 m	373 m 330 m
Ur ⁽²⁾					1683S	1471S	1155 m		

表中: A 为 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; Ur 为 Urea; VS 很强, S 强, m 中.

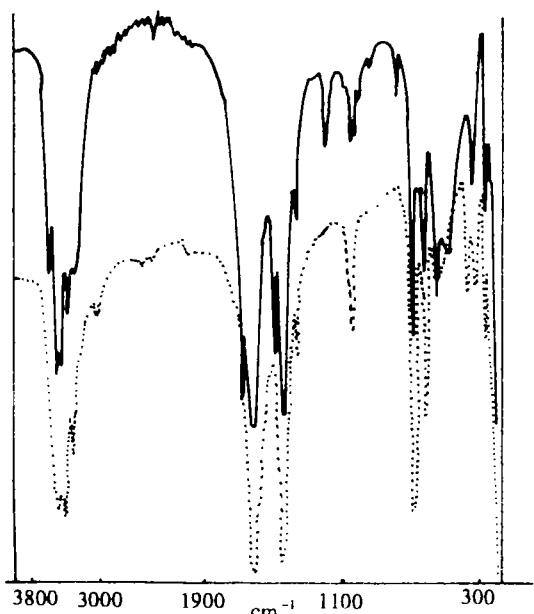


图 1 配合物的红外光谱

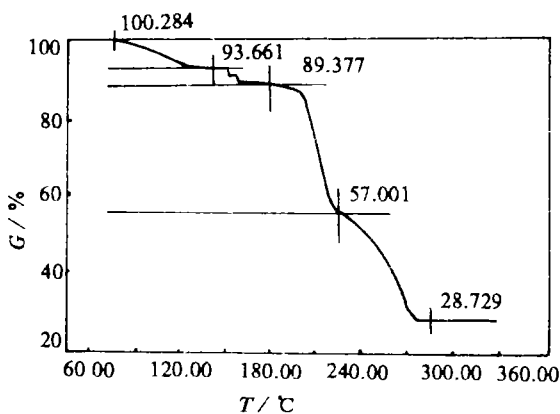


图 2 配合物的 TG 图

表 2 配合物(I)的热分解过程

分解阶段	分解温度 / ℃	TG 失重残余 / %
(I)-2H ₂ O	80~150	93.66(obs.)
		92.45(cal.)
(I)-3H ₂ O	80~184	89.09(obs.)
		88.67(cal.)
(I)-(3H ₂ O+Ur+2OAc)+2C	80~226.6	56.72(obs.)
		56.39(cal.)

4) X 射线衍射实验 XRD 使用 RIGAKU D / MAX-3C 衍射仪测定, Co K α , 扫描范围为 $2\theta = 5 \sim 80^\circ$. 图 4 为配合物的粉末衍射图, 使用从南京大学引进的 TREOR 程序在 AST386 / 33 机上计算, 确定其为单斜晶系, 晶胞参数为: $a = 1.62538(0.00048)$ nm, b

$= 1.4230(0.00019) \text{ nm}$, $c = 0.83252(0.00012) \text{ nm}$, $\beta = 120.113(0.015)^\circ$, 晶胞体积为 $V = 1.56567 \text{ nm}^3$, XRD衍射线的指标列于表3.

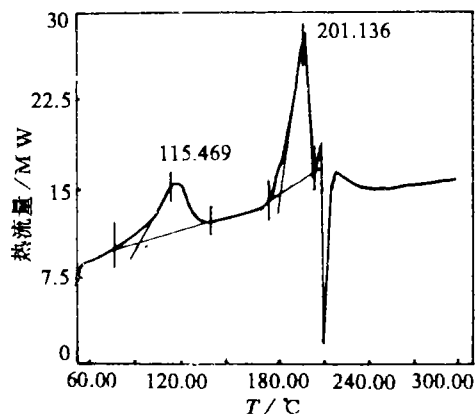


图 3 配合物的 DSC 图

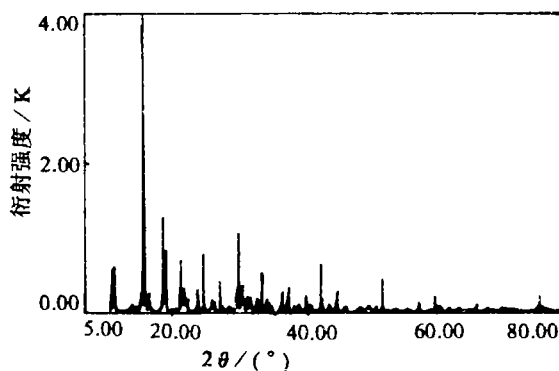


图 4 配合物的 X-ray 粉末衍射图

表 3 XRD 粉末衍射指标化

<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>Dobs.</i>	<i>2θobs.</i>	<i>2θcal.</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>Dobs.</i>	<i>2θobs.</i>	<i>2θcal.</i>
-1	0	1	8.336	12.329	12.346	-1	5	1	2.691	38.859	38.830
-2	0	1			14.434	2	4	1			38.897
0	2	0	7.097	14.492	14.455	3	3	1			38.989
2	0	0	7.030	14.631	14.631	-2	1	3	2.679	39.040	39.027
0	1	1	6.427	16.012	16.016	-4	4	1			39.078
2	1	0	6.309	16.314	16.330	2	5	0	2.638	39.672	39.672
-1	2	1			19.053	-4	3	3	2.357	44.641	44.640
1	0	1	5.392	19.112	19.071	6	1	0			45.553
2	0	1	4.106	25.194	25.189	3	1	-2	2.311	45.579	45.554
4	0	0	3.515	29.508	29.507	6	0	1			54.410
3	0	1	3.252	31.955	31.951	6	4	0	1.957	54.440	54.442

2 结果讨论

由图 1 可见, 在 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 出现 $\nu(\text{OH})$ 和 $\nu(\text{NH})$ 重叠谱带, 因 $\nu(\text{NH})$ 的存在, 而出现尖峰. 由表 1 可见, 配合物(I)在 1600 和 1432 cm^{-1} 出现了 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 的红外吸收, $\Delta\nu$ 为 168 cm^{-1} . 表明醋酸根以桥式和金属离子配位^[5]. 配合物中, 脲素的 $\nu_{\text{C=O}}$ 频率由 1683 cm^{-1} 移到 1666 cm^{-1} , 脲素以氧原子和金属离子配位, $\text{C}=\text{O}$ 键的削弱引起了邻近的 $\text{C}-\text{N}$ 键的增强, 其 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N})$ 分别从 1471 cm^{-1} 和 1005 cm^{-1} 升到 1478 cm^{-1} 和 1013 cm^{-1} . 由 DSC 曲线可以看到, 配合物(I)

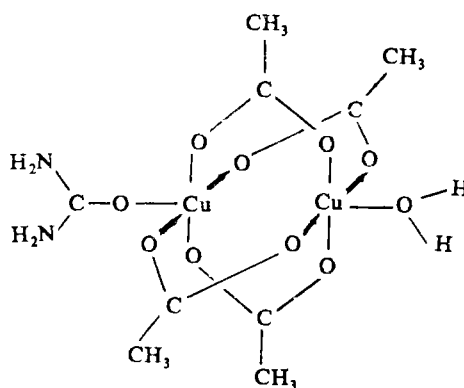


图 5 配合物的结构模型

在 115.5 ℃、201.1 ℃有吸热峰, 在 215 ℃有放热峰, 样品完全分解. 参考配合物的热分解过程(表 2), 配合物含有 2 个结晶水和 1 个配位水, TG 失重残余的计算值和观察值符合较好. 结合 IR 分析结果, 可以推测, 配合物(I)具有以 4 个醋酸根为桥和 2 个铜原子配位, 2 个铜原子端基分别为 Ur 和 H₂O 配位的结构模型(如图 5 所示).

参考文献

- 1 农牧渔业部农业局. 微量元素肥料研究与应用. 武汉: 湖北科技出版社, 1986. 145
- 2 王彩彬. 动物营养用矿物质与其化学性质的关系. 精细化工, 1991, 8(2): 7
- 3 Mathey Y, Greig D R, Shriver D F. Variable temperature raman and infrared spectra of the copper acetate dimer $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ and its derivatives. *Inorg Chem*, 1982, 21(9): 3409
- 4 Penland R B, Mizushima S. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes X. studies of some metal-urea complexes. *J Am Chem Soc*, 1957, 79(7): 1575
- 5 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 235
- 6 Morris M L, Busch D H. The properties and infrared absorption spectra of complexes of cobalt(III) with pentadentate ethylenediaminetetracetic acid and hydroxyethylenediamine triacetic acid. *J Am Chem Soc*, 1956, 78(20): 5178

Synthesization of $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{Ur})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2$ and a Study of Its Spectra and Thermostability

Ye Zhao

(Department of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

Zhang Hanhui Yang Rongsheng Cai Miao Zhuang Chen Weijun

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

He Wenxun

(Fujian Institute of Testing Techniques, Fuzhou, 350003)

Abstract The $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{Ur})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2$ has been synthesized. The main infrared spectra absorption bands and thermostability of the complex has been assigned and studied. The possible structure of the complex has been also discussed.

Keywords bronze complex; IR spectra; thermoanalysis; X-ray powder diffraction