

# 某些铜(II)-酸性磷(膦)酸酯 配合物的固态和低温下的 ESR 波谱研究

陈德余 徐元植

周澄明

(浙江大学化学系 杭州)

(中国科学院上海有机化学研究所)

本文考察了六种酸性磷(膦)酸酯铜(I)配合物的室温固态 ESR 波谱,并测得它们在四氢呋喃中在低温下 ESR 波谱参数,计算了这类配合物的键参数和约化能级差,讨论了它们的成键特性,指出:这类配合物中平面内 $\sigma$ -配键是其主要作用,而平面内的 $\pi$ -配键的成键作用也不能忽视。

酸性磷(膦)酸酯对许多金属离子有良好的络合能力,因此常用来作为萃取剂<sup>[1-4]</sup>。由于铜(II)离子( $3d^9$ )有明显的顺磁性,ESR 波谱能为这类配合物的结构提供重要信息。Sato等<sup>[3,5]</sup>曾对二(2-乙基己基)磷酸在氯化铜和硫酸铜溶液中萃取铜的配合物进行过室温 ESR 波谱测定,但没有得到分辨较好的图谱,也未作详细研究。

我们用二(2-乙基己基)磷酸(DEHPA)、二(甲基庚基)磷酸(DMPPA)、2-乙基己基磷酸-2-乙基己酯(MEHPA)、二(2-乙基己基)磷酸(DEHPCA)、苯基磷酸-2-乙基己酯(MEHPPA)和环己基磷酸-2-乙基己酯(MEHCPA)从 $\text{CuSO}_4$ 溶液中萃取 $\text{Cu}^{2+}$ 制备了铜(II)-酸性磷(膦)酸酯配合物,于室温下测定了它们的固态 ESR 谱并于低温下在 THF 中对其进行了 ESR 波谱研究,测得了波谱参数,计算了配合物的键参数和约化能级差,并与实验所得的电子光谱数据进行比较,讨论了这类铜(II)-配合物的成键特性。

## 实 验

### 一、样品的制备

酸性磷(膦)酸酯 DEHPA、DMPPA、MEHPA、DEHPCA、MEHPPA 和 MEHCPA 系中国科学院上海有机化学研究所第二研究室合成<sup>[6]</sup>。铜(II)-酸性磷(膦)酸酯配合物的制备参见文献<sup>[7]</sup>方法。

### 二、ESR 波谱研究

将装有样品的毛细管插入石英样品管后,在 JES-FEIX 型波谱仪上,用 X-波段,调制频率和宽度为 100kHz、5G,时间常数为 0.1s,以 $\text{Mn}^{2+}$ 标定磁场,在室温下测定。这些配合物的四氢呋喃溶液进行低温(77K)测谱。

### 三、电子光谱测定

配制 $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>左右的Cu(II)-DEHPA、Cu(II)-MEHPA/正己烷, Cu(II)-MEHPPA、Cu(II)-DEHPCA/正己烷, Cu(II)-DMPPA、Cu(II)-MEHCPA/苯溶液, 在 Perkin-Elmer Lambda 紫外/可见分光光度计上测定, 波长范围400-900nm。

## 结果和讨论

### 一、配合物的组成

制得的六种铜(II)-酸性磷(膦)酸酯配合物元素分析结果表明, 铜(II)酸性磷(膦)酸酯是形成组成为CuL<sub>2</sub>的配合物(L-酸性磷(膦)酸酯)。

### 二、配合物固体样品在室温下的 ESR 波谱

除Cu(II)-MEHPA外, 在室温下我们测得的这类配合物的固态 ESR 波谱具有类似的线型, 都呈现出各向异性, 但在低场部分均未能分辨出四条铜核的超精细结构, 如图1所示, 若以低场弱峰取为 $g_{//}$ , 高场强峰取为 $g_{\perp}$ , 应用 $g = \frac{1}{3}(2g_{\perp} + g_{//})$ 公式, 用Mn<sup>2+</sup>定标并计算出的波谱参数列入表1中。Cu(II)-MEHPA的固体样品为胶凝状, 它的ESR谱是一条对称的宽线(图2), 分不出 $g_{//}$ 和 $g_{\perp}$ 部分, 按基线点计算 $g$ , 其值也列于表1。



图1 Cu(I)-DMPPA 固体样品的室温ESR谱  
Fig.1 Solid ESR spectrum of Cu(I)-DMPPA at room temperature.

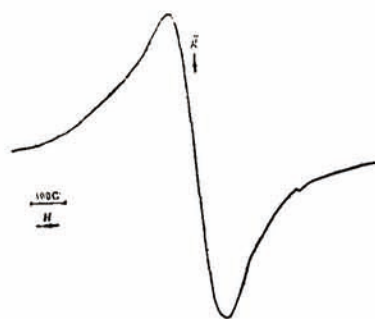


图2 Cu(I)-MEHPA 固体样品的室温ESR谱  
Fig.2 Solid ESR spectrum of Cu(I)-MEHPA at room temperature.

表1 固态铜(I)酸性磷(膦)酸酯配合物的 ESR 波谱参数  
Table 1 ESR spectral parameters of solid Cu(I)-acidic phosphates (phosphonates) complexes

Complexes	Cu-DEHPA	Cu-DMPPA	Cu-MEHPA	Cu-DEHPCA	Cu-MEHPPA	Cu-MEHCPA
$g_{//}$	2.3709	2.3575	—	2.3762	2.3357	2.3665
$g_{\perp}$	2.0758	2.0795	—	2.0723	2.0931	2.0728
$\bar{g}$	2.1742	2.1722	2.1609	2.1742	2.1739	2.1707

### 三、低温下，配合物的 ESR 波谱和配合物的成键特性

我们在低温下，在四氢呋喃溶剂中，测得这类配合物的各向异性 ESR 谱图，除 Cu(II)-MEHPA 外，线型也都类似，如图 3 所示，特别是在低场部分都获得分辨清晰的四条铜(II)-核的超精细分裂谱线，而高场都没有观察到分辨良好的超精细分裂。我们把谱图上粗略地找出的  $g$ -和  $A$ -张量代入 Bleaney 方程<sup>[8]</sup>，用计算机迭代求出精确的各向异性的  $g$  和  $A$  值，列于表 2 中。从表中数据可以看到，它们的  $g$  数值与相应的固态配合物室温 ESR 谱上测得  $g$  是接近一致的。我们也利用表 2 中的波谱参数在计算机上做了模拟谱，如图 3 中虚线所示。由图可见，实验谱和模拟谱相当吻合，说明我们所取的波谱参数是合理的。

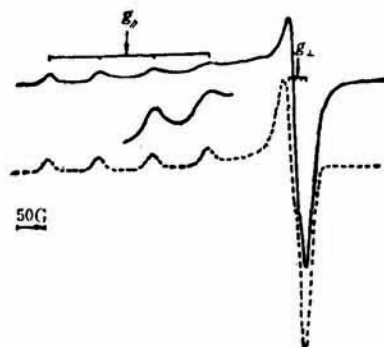


图 3 Cu(I)-DMPPA 在 THF 中低温 ESR 谱  
Fig.3 ESR spectrum of Cu(I)-DMPPA in THF at low temperature (— Experimental spectrum, - - - simulated spectrum)

表 2 铜(I)-酸性磷(膦)酸酯在低温下的 ESR 波谱参数、键参数和约化能级

Table 2 ESR spectral parameters, the bonding parameters and reducible energy level of Cu(I) complexes at low temperature

Complexes	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$\frac{A_{//}}{g}$ $\times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$\frac{A_{\perp}}{g}$ $\times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$a^2$	$\kappa^2$	$\kappa_0$	$\frac{\Delta E_{//}}{10^4 \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta E_{\perp}}{10^4 \text{cm}^{-1}}$	$\beta^2$	
Cu-DEHPA	2.3771	2.0695	2.1720	142.1	13.7	0.83	0.0117	0.33	1.47	2.05	0.91
Cu-DMPPA	2.3760	2.0697	2.1718	142.5	13.9	0.83	0.0117	0.33	1.47	2.04	0.86
Cu-DEHPCA	2.3866	2.0637	2.1713	149.7	15.8	0.83	0.0117	0.33	1.46	2.01	0.88
Cu-MEHPPA	2.3788	2.0708	2.1735	141.7	14.1	0.84	0.0119	0.34	1.52	2.06	0.84
Cu-MEHCPA	2.3676	2.0694	2.1688	148.1	15.5	0.86	0.0120	0.34	1.49	2.33	0.93

配合物属于  $D_{4h}$  对称的四方平面构型<sup>[3,5]</sup> 在  $D_{4h}$  对称情况下，其分子轨道的不可约表象为<sup>[9]</sup>：

$$\Psi_{b_{1g}} = a d_{x^2-y^2} - a' \phi_{d_{1g}}^{(L)} \quad (\text{平面内 } \sigma \text{ 键})$$

$$\Psi_{b_{2g}} = \beta d_{xy} - \beta' \phi_{d_{2g}}^{(L)} \quad (\text{平面内 } \pi \text{ 键})$$

$$\Psi_{e_g} = \begin{cases} r d_{xz} - r' \phi_{e_g}^{(L)} \\ r d_{yz} - r' \phi_{e_g}^{(L)} \end{cases} \quad (\text{平面外 } \pi \text{ 键})$$

铜(II)的一个未偶电子占据  $b_1$  轨道，因此配合物的  $d-d$  跃迁可指认为： ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g} {}^2E_g$ ，实验测得铜(II)配合物的电子光谱只有一个宽大的吸收峰，结果见表 3。由于铜(II)配合物存在 Jahn-Teller 效应，它们的跃迁能级比较接近，故经常测到的是一个宽大的吸收峰。

表3 铜(Ⅰ)-酸性磷(膦)酸酯配合物的电子光谱

Table 3 Electronic spectra of Cu(Ⅰ)-acidic phosphates (phosphonates) complexes

Complexes	Cu-DEHPA	Cu-DMPPA	Cu-DEHPA	Cu-MEHPPA	Cu-MEHCPA
$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	13405	12610	13890	12920	12804
Molar extinction coefficient	26	28	24	35	18

配合物的键参数和约化能级与 ESR 波谱参数之间有如下的关系<sup>[10]</sup>:

$$g_{\parallel} = g_e - 8\lambda a^2 / \Delta E_{\parallel} \quad (1)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2\lambda a^2 / \Delta E_{\perp} \quad (2)$$

$$A_{\parallel} = -k + p \left[ -\frac{4}{7}a^2 + (g_{\parallel} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e) \right] \quad (3)$$

$$A_{\perp} = -k + p \left[ \frac{2}{7}a^2 + \frac{11}{14}(g_{\perp} - g_e) \right] \quad (4)$$

这里自由电子  $g_e = 2.0023$ ;  $\Delta E_{\parallel} = E(b_1) - E(b_2) / \beta^2$ ,  $E_{\perp} = \frac{E(b_1) - E(e)}{r^2}$ ,  $k = \kappa_0 p$ ,  $\kappa_0$  是各向同性的 Fermi 接触项

$$p = g_e \beta_e g_N \beta_N \langle d_{x^2-y^2} | r^{-3} | d_{x^2-y^2} \rangle \quad (5)$$

$\lambda$  为铜的旋轨耦合常数, 参照 Guzy 等<sup>[9]</sup> 和 Lau 等<sup>[10]</sup> 给出的数据:  $p = 0.0354 \text{ cm}^{-1}$  和  $\lambda = -828 \text{ cm}^{-1}$ , 利用(1) — (4) 式可以算得键参数  $a^2$ , Fermi 接触项  $k$  和约化能级差  $\Delta E_{\parallel}$  和  $\Delta E_{\perp}$ , 利用测得的电子光谱数据和(1)式可以求出键参数  $\beta^2$ , 这些数值一并列入表2中, 电子光谱未能给出激发能  $\Delta E = E(b_1) - E(e)$  的数值, 但是我们可以根据公式  $g_{\perp} = g_e - 2\lambda a^2 \gamma^2 / \Delta E$  作出键参数  $r^2$  和激发能  $\Delta E$  的函数关系图, 如图4, 假定  $r^2$  取为1<sup>[10]</sup>, 则其激发能  $\Delta E$  的上限等于  $\Delta E_{\perp}$ .

由表2可见, 铜的各向同性耦合常数  $K$  基本上是恒定的, 都接近  $0.012 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\kappa_0$  都接近  $0.34$ , 这与文献值也是一致的, 还可看到配合物中同一类型的轨道能量随配体变化并不明显, 但各分子轨道能级高低却有共同的规律, 即

$$E(b_1) > E(b_2) > E(e)$$

这是由于铜的  $d_{x^2-y^2}$  轨道与配位氧原子的  $p\sigma$  轨道有较强的相互作用, 因而导致  $b_1$  反键轨道在各配合物中具有最高的能量。

除 Cu(Ⅱ)-MEHPA 因平行方向无法分辨, 波谱参数难以测定, 因而没有算得键参数外, 其余五种配合物的键参数  $a^2$  值都很接近, 在  $0.83 \sim 0.86$  间。说明这类配合物具有相当的共价键成份, 且在中心离子与配位原子的成键作用中, 平面内  $\sigma$  配键占主要地位。它们的  $\beta^2$  值在  $0.90$  左右, 这意味着平面内  $\pi$  配键也不可忽视, 中心离子  $d$  轨道与配位原子的  $\pi$  轨道也有一

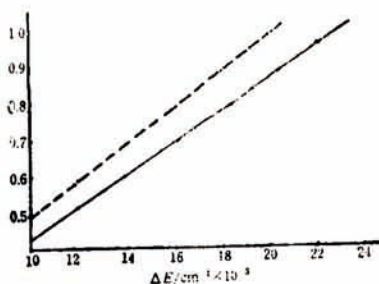


图4 键参数  $r^2$  与激发能  $\Delta E$  的函数关系图

Fig. 4 The metal-orbital bonding parameter as a function of the excitation energy  $\Delta E$

定的重迭, 所以这类配合物是相当稳定的。平面外  $\pi$  键是离子性的。未偶电子不处在 Cu 离子的  $d_{z^2}$  轨道上,  $\text{Cu}^{2+}$  离子的这一轨道对 ESR 波谱无明显影响<sup>[11]</sup>。

随  $\alpha^2$  值增加, 配位键的共价性减弱。比较配合物的键参数  $\alpha^2$  和配位体的  $\text{p}K$ <sup>[4,12]</sup> 可以看出, 它们具有相同的变化趋势。

文中模拟谱由浙江大学化学系戴胜完成, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Sato, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 699 (1962)
- [2] Sato, T., Takeda, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3387 (1970)
- [3] Sato, T. and Nakamuka, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3721 (1972)
- [4] 袁承业、叶伟贞、马恒励、王国樑、龙海燕、谢继发、秦秀清、周永昌, 中国科学 (B) Ⅱ, 193 (1982)
- [5] Sato, T., Nakamura, T., Kawamura, M., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference (ISEC)* 159, 1977.
- [6] 周澄明、袁承业, “全国第一届溶剂萃取会议论文摘要”, 74页, 北京, 1985.
- [7] Partridge, J. A. and Jensen, R. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2587 (1969)
- [8] Bleaney, B., *Phil. Mag.*, 42, 441 (1951)
- [9] Gury, C. U., Raynor, J. B. et al., *J. Chem. Soc.*, (A) 2208 (1969)
- [10] Lau, P. W. and Lin, W. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2389 (1975)
- [11] Assour, J. M., *J. Chem. Phys.*, 43, 2477 (1965)
- [12] 袁承业、陆熙炎、马恒励、王国樑、沈定璋、吴甫炳、秦秀清、谢继发, 化学学报, 39, 881 (1981)

## ESR SPECTRA STUDY OF SOME COPPER (II)-ACIDIC PHOSPHATES (PHOSPHONATES) COMPLEXES IN SOLID STATE AND AT LOW TEMPERATURE

Chen Deyu      Xu Yuanzhi

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou.)

Zhou Chengming

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica.)

### ABSTRACT

In the present paper ESR spectra of six acidic phosphates (phosphonates) copper (II) complexes in solid state at room temperature have been examined, and their ESR spectral parameters in THF at low temperature have been determined. The bonding parameters and difference of reducible level of these complexes were calculated. The bonding characterization of these copper (II) complexes were discussed. The result shows that the in-plane  $\sigma$ -bond in these complexes plays an important role, but the action of in-plane  $\pi$ -bond on bonding of these complexes may not be also neglected.