



环己二胺氯化铜配合物的结构表征和振动光谱指认

李磊, 江银枝, 郑旭明

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为探明环己二胺和氯化铜配位产物结构和配合物晶体形成过程, 在制得配合物晶体的基础上, 通过密度泛函理论方法优化了配合物结构模型, 计算了二环己二胺合铜与水和 Cl^- 的逐级配位反应的稳定化能和对应产物的模拟振动光谱, 并利用傅里叶变换红外光谱、激光显微拉曼光谱及其水溶液的共振拉曼光谱对配合物结构进行分析和表征, 最后与模拟振动光谱比较并指认实验振动光谱。结果表明: 环己二胺氯化铜配合物在水溶液中的主要结构形式为 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$; 在配合物晶体中, 配合物的重复单元为 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, Cu(II) 与两个环己二胺的 4 个 N 原子配位形成 CuN_4 平面四方结构, H_2O 参与轴向配位, 两个 Cl^- 以 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 键结合的方式作为外界平衡离子, 对 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ 配合物结构的形成发挥了重要作用; 通过稳定化能分析, 得到水溶液中的主要配位反应和晶体析出时的主要化学过程为 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ 。该研究结果可为同类配合物的结构表征提供参考并对其激发态动力学研究奠定基础。

关键词: 环己二胺氯化铜; 金属离子配合物; 晶体结构; 振动光谱; 密度泛函理论

中图分类号: O641.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)11-0877-08

Structure characterization and vibrational spectrum identification of 1, 2-diaminocyclohexane copper (II) chloride complex

LI Lei, JIANG Yinzhi, ZHENG Xuming

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The 1, 2-diaminocyclohexane (Dach) copper(II) chloride complex crystal was prepared for investigating its structure and crystal formation process. The structure model of the complex was optimized by density functional theory. According to these calculations, the stabilization energy for the stepwise coordination reactions between 1, 2-diaminocyclohexane-Cu(II) complex and H_2O and Cl^- in aqueous solution, and the simulated vibration spectra of the corresponding reaction products were obtained. The Fourier transform infrared (FT-IR) spectrum and laser microscopic Raman (Micro-Ra) spectrum of the crystal, and the resonance Raman spectroscopy in aqueous solution were used to analyze and characterize the structure of the complex. Finally, simulated vibrational spectrum was compared, and experimental vibration spectrum was identified. The results showed that the main structures of the complex were $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ in aqueous solution. In the crystal, the repeating unit of the complex was $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$. Cu(II) coordinated with four N atoms in two 1, 2-diaminocyclohexane molecules to form a CuN_4 planar tetragonal structure, and H_2O involved in axial coordination, while the two Cl^- ions were bound with $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ bound as external equilibrium ions and played an important role in the formation of $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ complex. According to the analysis of

收稿日期: 2020-05-06 网络出版日期: 2020-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21473163)

作者简介: 李磊(1992-), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事配合物结构方面的研究。

通信作者: 江银枝, E-mail: jiangyinzhi@zstu.edu.cn

stabilization energy, the main coordination reactions in aqueous solution and the main chemical processes of crystal precipitation were obtained: $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ and $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$. This study can provide a reference for the structural characterization and lay a foundation for the study of excited state dynamics of similar complexes.

Key words: 1, 2-diaminocyclohexane copper (II) chloride; metal ion complex; crystal structure; vibrational spectrum; density functional theory

0 引言

1, 2-环己二胺与过渡金属的配合物是一类模型分子,在功能材料和生物活性的模拟仿真研究中有着重要作用^[1-3]。人工金属模拟酶的开发是依据天然酶的活性中心过渡金属离子与氨基酸残基配合物结构进行的^[4-7]。然而,天然酶分子内存在多种弱相互作用(如氢键、电离和疏水作用等),导致合成的配合物大多无法体现相应天然酶的催化特性^[8]。此外,直接研究天然酶中的弱相互作用十分困难,人们便利用结构相对简单的多齿配体与过渡金属配位构建分子模型(如 1, 2-环己二胺合铂配合物,奥沙利铂),了解金属配合物的结构和功能关系,为进一步探究金属酶分子的弱相互作用提供便利^[9]。

环己二胺合铜配合物虽然组成简单,但由于这一类配体的分子骨架具有一定的柔性,导致环己二胺合铜配合物固态晶胞间的二维乃至三维空间复杂多变,并且在溶液中环己二胺合铜配合物的存在状态受溶剂的溶剂化作用会发生改变。因此,开发环己二胺铜配合物晶体及其溶液状态的有效表征方法显得尤为重要。Pariya 等^[10]采用 X-射线衍射技术研究了环己二胺氯化铜的晶体结构,提出配合物晶体的重复结构单元为 $\text{Cu}[(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$,中心 Cu(II)离子为六配位,2 分子 H_2O 位于轴向上。Nawaz 等^[11]开展了密度泛函理论计算,将晶体结构单元指认为 $\text{Cu}[(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$,中心 Cu(II)离子为五配位,只有 1 分子 H_2O 位于轴向之上。由此可见,上述两篇报道关于配体 H_2O 的配位特征存在争议,而且并未开展研究该配合物在溶液中的存在状态。

本文采用密度泛函理论方法结合振动光谱实验方法,分析各级反应的稳定化能和吉布斯自由能,研究配合物晶体析出时的主要化学过程,利用共振拉曼光谱分析环己二胺氯化铜配合物在水溶液中主要成分的结构及配合物的激发态动力学,并探究配合物晶体的 FT-IR、Micro-Raman 及各级反应产物的模拟振动光谱,研究结果将为二环己二胺合铜配合物晶体结构表征和水中主要成分鉴定提供新的振动

实验光谱证据和理论计算依据。

1 实验部分

1.1 试剂和实验仪器

顺-1, 2-环己二胺(AR),二水合氯化铜(AR),购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;乙醇(AR),购自杭州合杰科学仪器有限公司;蒸馏水(电导率 $1.05 \mu\text{s}/\text{cm}$),自制。

Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪,美国尼高力仪器公司;HR-800 型共焦显微拉曼光谱仪,法国 Horiba Jobin-Yvon 公司;共振拉曼光谱仪,实验室自制。

1.2 环己二胺铜配合物的合成

在三颈圆底烧瓶中加入 2.28 g 顺-1, 2-环己二胺(0.02 mol)、30 mL 蒸馏水和 10 mL 乙醇,在 80°C 水浴中搅拌升温回流。将 2.75 g 的二水合氯化铜(0.01 mol)溶于 40 mL 乙醇中,缓慢滴加到上述溶液中,待溶液逐渐变为蓝紫色,回流搅拌反应 4 h。反应结束后,趁热过滤除去固体杂质,滤液倒入烧杯中用薄膜纸封口扎孔,置于室温下结晶。3 d 后,滤液经减压抽滤,得紫色晶体用乙醇与水(体积比 1:1)洗涤,在 75°C 烘箱中干燥 12 h,即得环己二胺铜配合物。

1.3 共振拉曼光谱实验

共振拉曼光谱实验中 Cu(II)-环己二胺配合物的摩尔浓度约为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。共振拉曼光谱实验装置和方法见参考文献^[12],即由 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器产生的 532.0、354.7 nm 和 266.0 nm 激光,经氢气受激拉曼位移管产生 223.1、245.9、252.7、266.0、273.9、282.4 nm 和 299.1 nm 激光;流动循环方式进样;拉曼散射信号采用背向散射几何结构,经椭球镜等聚焦于单色仪的入口狭缝,由光栅分光后进入液氮冷却的电荷-耦合装置(CCD)检测器进行收集。获得的共振拉曼信号经多次(100~120 次)叠加后,经环己烷溶剂标准拉曼谱带进行校正。从样品溶液的共振拉曼光谱中减去纯溶剂的拉曼光谱,得到配合物在相关溶液中的共振拉曼光谱,其中自吸收校正和信号收集系统的强度校正原理参

考文献[13-14],具体校正采用 Origin 软件的自编程序完成。

1.4 理论计算

配合物的基态几何结构优化和振动光谱计算采用引入 GD3BJ 校正的 B3LYP 泛函。在配合物体系中的色散作用已不可忽略,采用 BJ 阻尼的 DFT-D3 (BJ)泛函可以很好地解决 B3LYP 描述色散作用不足的问题^[15-16]。溶剂环境的影响采用极化连续介质模型(PCM)模拟。铜原子采用 Hay 等的赝势和 Lanl2DZ 基组,其他原子采用 6-31G(d)基组。所有的配合物结构优化和振动光谱计算工作均由 Gaussian 09 W 程序包完成^[17],简正模分析和势能分布计算通过 VEDA4 程序完成^[18]。

2 结果与讨论

2.1 几何结构和逐级配位反应

图 1 为由密度泛函理论和 PCM 溶剂模型(水溶液)计算获得的环己二胺铜(II)离子配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ (0)的几何结构。因 1, 2-环己二胺存在船式和椅式构像及其配合物结构本身有一定的对称性,所以在考察了 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 多种计算模型后,本文认为配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 中环己基为椅式构像且 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 结构为 C_2 点群时,配合物体系

更为稳定。在配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 中, Cu^{2+} 离子与两个(顺式)环己二胺配体的 4 个 N 原子位于同一平面,主轴为一根贯穿 Cu^{2+} 离子、两个环己二胺的 C1-C6、C3-C4、C7-C12 和 C9-C10 键的中点的 C_2 对称轴。此外,本文还考察了过渡金属自旋多重度对 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 稳定性的影响,得出配合物体系的二重态比四重态更稳定,电子稳定化能为 124.4 kcal/mol。

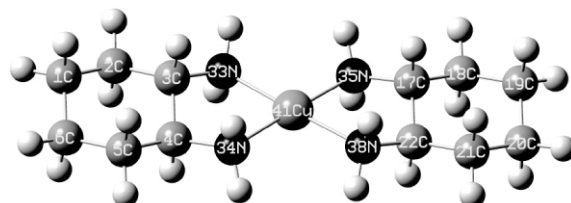
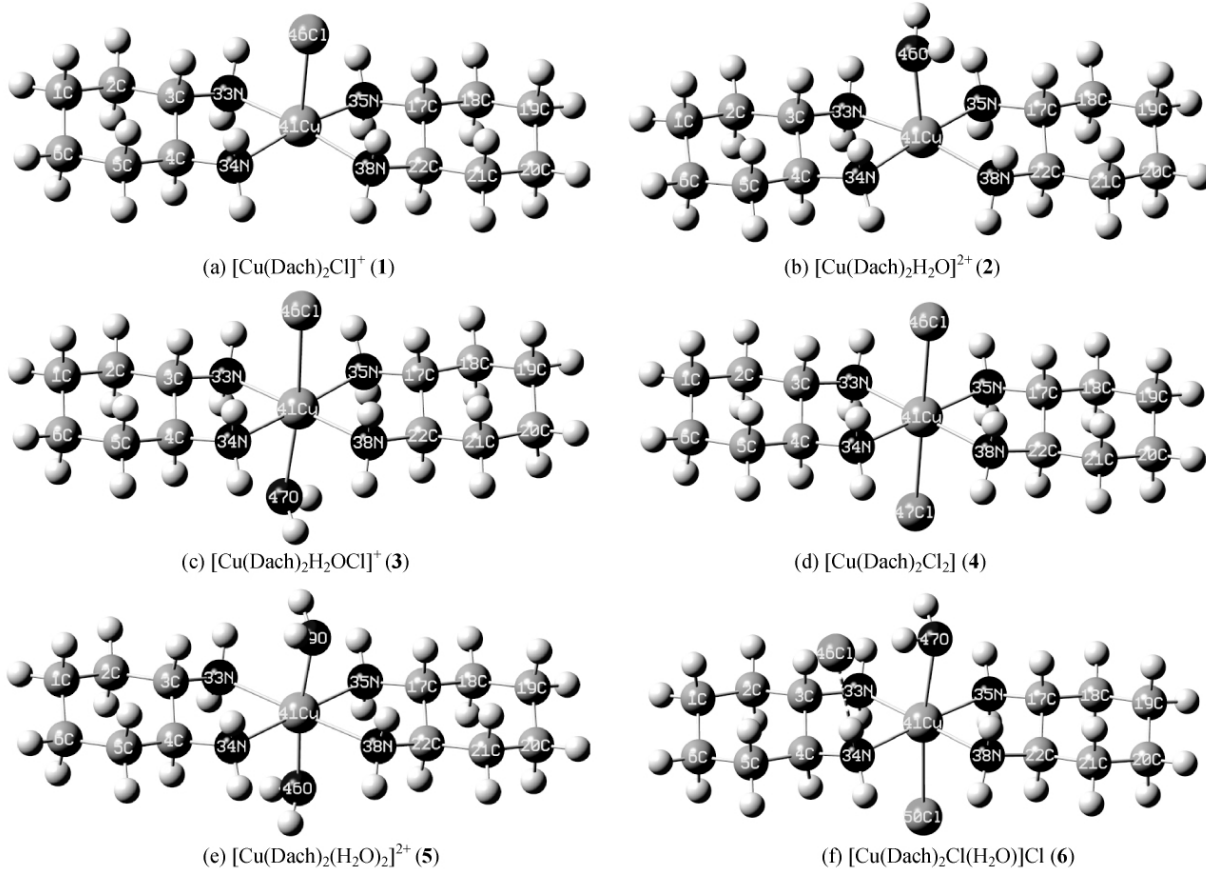


图 1 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ (0) 在水溶液中优化结构

图 2 为环己二胺铜(II)离子与不同配位数的 H_2O 和 Cl^- 配位时的基态几何结构图。从图 2 中可见,配合物(1)和(2)分别为 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 与 Cl^- 或 H_2O 的一级配位反应产物,配合物(3)–(5)分别为 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 与 H_2O 、 Cl^- 的二级配位反应产物,配合物(6)–(8)分别为 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 与 H_2O 和 Cl^- 的电荷平衡反应或氢键桥连作用的产物。在配合物(1)–(5)结构中, Cu 与二环己二胺的 N 原子相连构成 CuN_4 平面结构,配体 H_2O 或 Cl^- 与 Cu 相连成轴(简称轴向配位)。



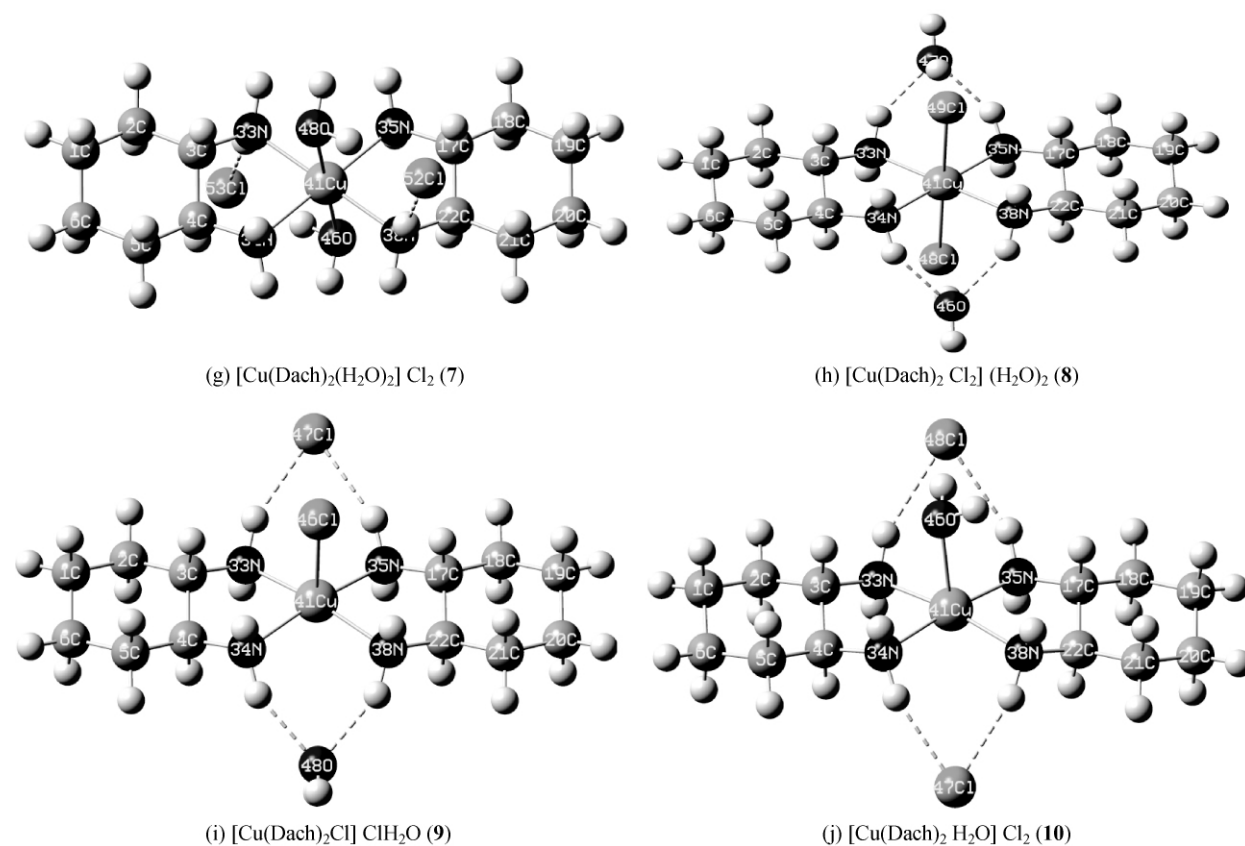
图2 环己二胺铜(II)离子与不同配位数的 H_2O 和 Cl^- 配位时的基态几何结构

表1列出计算获得的各配位反应的吉布斯自由能和电子稳定化能。考虑基组叠加效应后, $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 与 Cl^- 的一、二级轴向配位反应的电子稳定化能分别为 -7.7 kcal/mol 和 3.4 kcal/mol, 吉布斯自由能分别为 -9.0 kcal/mol 和 -3.7 kcal/mol。而 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 与 H_2O 的一、二级配位反应的电子

稳定化能分别为 -8.7 kcal/mol 和 21.5 kcal/mol, 吉布斯自由能分别为 -2.1 kcal/mol 和 21.9 kcal/mol。 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 与 Cl^- 的一、二级轴向配位反应均为放热反应, 在热力学上可以自发发生。 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 与 H_2O 的一级轴向配位反应为放热反应, 而二级轴向配位反应为吸热反应, 没有配位效应。

表1 在水溶液中逐级配位反应的吉布斯自由能和电子稳定化能

逐级配位反应	kcal/mol		
	吉布斯自由能 ΔG	电子稳定化能 ΔE_1	ΔE_2 (BSSE)
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+} (0) + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ (1)$	-9.0	-16.6	-7.7
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+} (0) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} (2)$	-2.1	-14.1	-8.7
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ (1) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+ (3)$	0.2	-10.5	3.6
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} (2) + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+ (3)$	-6.7	-13.0	1.1
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ (1) + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}_2] (4)$	-3.7	-10.5	3.4
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} (2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} (5)$	21.9	8.9	21.5
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+ (3) + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl} (6)$	-5.9	-13.9	3.6
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} (5) + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 (7)$	-36.3	-49.1	-28.3
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}_2] (4) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2 (8)$	-7.6	-29.3	-6.6
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ (1) + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]\text{ClH}_2\text{O} (9)$	-3.5	-19.7	-3.4
$[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} (2) + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2 (10)$	-14.4	-28.9	-14.1

配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$ 的形成有两条反应途径, 即 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$, 它们的稳定化能分别为 3.6 kcal/mol 和 1.1 kcal/mol, 吉布斯自由能分别

为 0.2 kcal/mol 和 -6.7 kcal/mol。可见, 在溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与环己二胺发生配位反应后, 在轴向仍可继续配位, 形成更稳定的第五配位产物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 。 $\text{Cu}(\text{II})$ 的电子组态为 $3d^9 4s^0 4p^0$, 在发生配位反应时 $\text{Cu}(\text{II})$ 离

子的 1 个 d 电子被激发到 $4p_z$ 轨道, 4 个 dsp^2 杂化(空)轨道与二环己二胺 N 配位得到平面四边形 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 离子, 然后 1 个 $4p_z$ 电子与配体 Cl^- 或 H_2O 发生轴向电性相互作用, 形成 $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 配位键, 产生额外的稳定化能。从稳定化能上看, 溶液中主要存在的配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 比 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 更稳定, 而由于 Cl^- 离子的平衡电荷作用六配位产物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$ 也可能存在。

Cl^- 或 H_2O 除了参与轴向配位外, 还可位于配合物的外界与环己二胺上的 N-H 键形成氢键。例如, $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]\text{ClH}_2\text{O}$ 的电子稳定化能分别为 -14.1 kcal/mol 和 -3.4 kcal/mol , 吉布斯自由能分别为 -14.4 kcal/mol 和 -3.5 kcal/mol , 前者的电荷平衡和氢键双重作用远大于后者。此外, $[\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 的吉布斯自由能为 -36.3 kcal/mol , 但由于 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 的吉布斯自由能为 21.9 kcal/mol , 该反应不能自发进行, 配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 存在的可能性很低。因此, 在配合物析出晶体时, Cl^- 离子与 NH_2 的氢键作用大于轴向配位作用。即配合物(2)将携带两分子反离子 Cl^- , 形成晶体结构单元 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, 而不形成 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]\text{ClH}_2\text{O}$ 。这一推定与 Nawaz 等^[11] 最新的单晶 X-射线衍射和 DFT 计算结果一致, 却不支持 Pariya 等^[10] 的结论。

2.2 环己二胺铜配合物在水溶液中的结构

结合各配合物离子的吉布斯自由能数据, 得出环己二胺氯化铜配合物在水中的分布以 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 为主, 而 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 存在的可能性较低。

分别对图 2 中 10 种配合物结构模型进行优化计算。图 3 展示 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 三种配合物的计算拉曼光谱及其与激光波长为 239.5 nm 和 252.7 nm 水为溶剂共振拉曼光谱的比较。共振拉曼光谱实验中 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 的摩尔浓度约为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。图 3 中计算拉曼光谱的振动频率已采用线性回归方法进行校正^[19]。由图 3 可见, $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 三者的计算拉

曼除强度较弱的谱峰在数量上有所差别外, 光谱振动模式总体上十分相似。例如, $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 展示 23 个拉曼散射峰: 1615、1457、1405、1364、1337 cm^{-1} 和 1307 cm^{-1} 等, 它们分别与 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 的 1612、1458、1406、1365、1337 cm^{-1} 和 1309 cm^{-1} 等的振动模和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 的 1610、1457、1393、1373、1346 cm^{-1} 和 1304 cm^{-1} 等振动模一一对应。所不同的是 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 则出现了与配体水相关的 563 cm^{-1} 振动峰 ($\beta \text{N}_{33}\text{C}_3\text{C}_2 + \beta \text{N}_{35}\text{C}_{17}\text{C}_{18}$ 和 $\tau \text{H}_2\text{O}$) 和 665 cm^{-1} 振动峰 ($\rho \text{H}_{44}\text{N}_{34}\text{H}_{45}$ 和 $\tau \text{H}_2\text{O}$), 1372 cm^{-1} 振动峰 ($\tau \text{H}_{44}\text{N}_{34}\text{H}_{45}$ 和 $\beta \text{C}_{17}\text{H}_{26}$) 及 1634 cm^{-1} 振动峰 ($\beta \text{H}_{49}\text{O}_{47}\text{H}_{48}$) 等。共振拉曼光谱中的 715 cm^{-1} 振动模可指认为 166 cm^{-1} 振动模与 538 cm^{-1} 振动模的合频 ($166 + 538 = 704 \text{ cm}^{-1}$), 也可指认为基频^[20], 且该振动模与配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 的计算振动模吻合良好。振动模式描述 ν -stretch vibration; β -in-plane bending vibration; ω -out of plane bending vibration; ρ -rocking vibration; τ -torsion; δ -scissor(下文同)。

受仪器分辨率的限制和溶剂展宽的影响, 共振拉曼光谱的分辨率约为 $6 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$, 明显宽于计算拉曼光谱(半峰宽 2 cm^{-1} , 步长 1 cm^{-1})。同时, 受仪器信噪比和共振拉曼增强效应的双重影响, 共振拉曼光谱的活性振动模数量明显比计算拉曼光谱的少。图 3 中, 环己二胺氯化铜配合物在水中的共振拉曼光谱可指认为 8 个活性振动模的基频峰和组合频峰: 1362、1231、1191、1169、1141、1052、538 cm^{-1} 和 166 cm^{-1} 。以主要物种 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 或 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 为例, 它们分别为: 166 cm^{-1} 振动模 ($\nu \text{CuN}_{34} + \nu \text{CuN}_{35}$ 和 $\rho \text{CuN}_{34}\text{C}_4$), 538 cm^{-1} 振动模 ($\beta \text{N}_{38}\text{C}_{22}\text{C}_{21} + \beta \text{N}_{34}\text{C}_4\text{C}_5$), 1052 cm^{-1} 振动模 ($\nu \text{C}_5\text{C}_4 + \nu \text{C}_{21}\text{C}_{22}$), 1141 cm^{-1} 振动模(Ring deformation) 和 1169 cm^{-1} 振动模 ($\beta \text{H}_{42}\text{N}_{33}\text{C}_3 + \beta \text{H}_{44}\text{N}_{34}\text{C}_4$), 1190 cm^{-1} 振动模 ($\beta \text{H}_{39}\text{N}_{38}\text{C}_{22}$), 1231 cm^{-1} 振动模 ($\rho \text{C}_1\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_4$), 1362 cm^{-1} 振动模 ($\rho \text{H}_{11}\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6 + \rho \text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{N}_{34}$)。其中, 166、538 cm^{-1} 和 1052 cm^{-1} 振动模的基频及其与其它振动模的合频占据共振拉曼光谱强度的主要部分, 而其它 5 个振动模对共振拉曼光谱的强度也有一定的贡献。根据简正模分析结果, $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 或 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 在水中的激发态动力学的初始反应坐标主要沿着 CuN_{34} 、 CuN_{35} 、 $\text{CuN}_{34}\text{C}_4$ 、 $\text{H}_{45}\text{N}_{34}\text{H}_{44}$ 、 $\text{H}_{40}\text{N}_{38}\text{H}_{39}$ 、 $\text{N}_{33}\text{C}_3\text{C}_2$ 、 $\text{N}_{35}\text{C}_{17}\text{C}_{18}$ 和两个环己二胺环上 C-C 骨架等内坐标展开, 而与轴向配位无关。

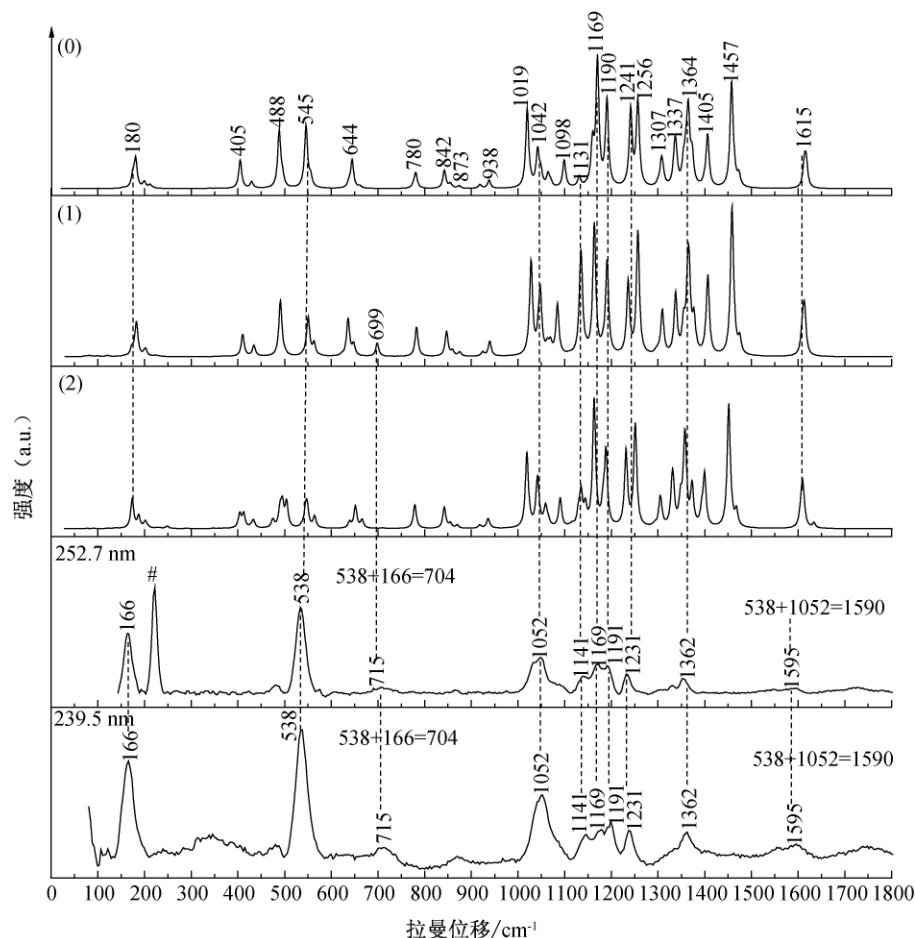


图3 环己二胺氯化铜配合物在水中 239.5 nm 和 252.7 nm 激发波长下共振拉曼光谱及配合物(0)、(1)和(2)的计算拉曼光谱图(#为激光线)

2.3 环己二胺氯化铜配合物晶体的振动光谱指认

图4和图5分别展示环己二胺氯化铜晶体的傅里叶变换红外光谱和激光显微拉曼光谱,以及环己二胺氯化铜晶体与配合物(2)、(9)和(10)计算振动光谱的比较结果。其中,计算光谱采用线性回归方法经实验光谱进行了校正。与采用校正系数法有所不同,线性回归方法校正后的计算光谱能在指纹光谱区与实验光谱更好地吻合。因仪器测量范围的限制,未能获得 400 cm^{-1} 以下光谱区域的红外光谱信息。图4和图5的计算光谱中,配合物(2)、(9)和(10)各自的特征振动频率用符号“*”示出,以区别那些共属于 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 的振动谱峰。例如,属于配合物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 的特征峰:红外光谱中: 122 cm^{-1} 振动模($\omega\text{ Cu-O}$)、 156 cm^{-1} 振动模($\tau\text{ H}_2\text{O}$)、 184 cm^{-1} 振动模($\rho\text{ H}_2\text{O}$)、 234 cm^{-1} 振动模($\nu\text{ Cu-O}$)、 505 cm^{-1} 振动模($\rho\text{ H}_2\text{O}$)、 1634 cm^{-1} 振动模($\beta\text{ H}_2\text{O}$);拉曼光谱中: 1635 cm^{-1} 振动模($\beta\text{ H}_2\text{O}$)。

由图4(a)和图5(a)可见,小于 600 cm^{-1} 光谱区域的振动模,或者因不在中红外光谱区域内,或者因

拉曼光谱散射活性弱,都难以用于鉴别晶体的光谱来源;而有些如 1634 cm^{-1} 的红外和 1635 cm^{-1} 拉曼振动模($\delta\text{ H}_2\text{O}$),也因活性太弱而无法成为强有力的光谱证据。在图4(b)和图5(b)中的 $1800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 光谱区域内,除了个别振动模的频率值有些差别外,配合物(2)、(9)和(10)的计算光谱振动模式十分相似,且与实验光谱吻合良好,因此也难以用于辨别配合物实验光谱的主要来源。唯有在 $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 红外光谱区域,配合物(10)展示了5个振动模,其强度模式与实验红外光谱的宽带结构吻合良好,也与文献报道的光谱图一致^[11],如 779 cm^{-1} 振动模($\beta\text{ H}_{49}\text{O}_{46}\text{Cu}_{41}$)、 768 cm^{-1} 振动模($\nu\text{ C}_{17}\text{C}_{22} + \beta\text{ H}_{49}\text{O}_{46}\text{Cu}_{41}$)、 728 cm^{-1} 振动模($\rho\text{ H}_{40}\text{N}_{38}\text{H}_{39}\text{Cl}_{47} + \rho\text{ Cl}_{47}\text{H}_{39}\text{N}_{38}\text{Cu}_{41}$)、 691 cm^{-1} 振动模($\rho\text{ H}_{43}\text{N}_{33}\text{C}_3\text{C}_2 + \rho\text{ H}_{44}\text{N}_{34}\text{C}_4\text{C}_3 + \rho\text{ H}_{39}\text{N}_{38}\text{C}_{22}\text{C}_{17}$)、 661 cm^{-1} 振动模($\rho\text{ H}_{43}\text{N}_{33}\text{C}_3\text{C}_2 + \rho\text{ H}_{44}\text{N}_{34}\text{C}_4\text{C}_3$)。而配合物(2)和(9)各自只呈现1个强吸收峰,未能重现实验红外光谱的宽带结构。因此,在所有考察的配合物后,配合物(10)被确认为晶体重复结构单元和红外光谱的最佳来源。

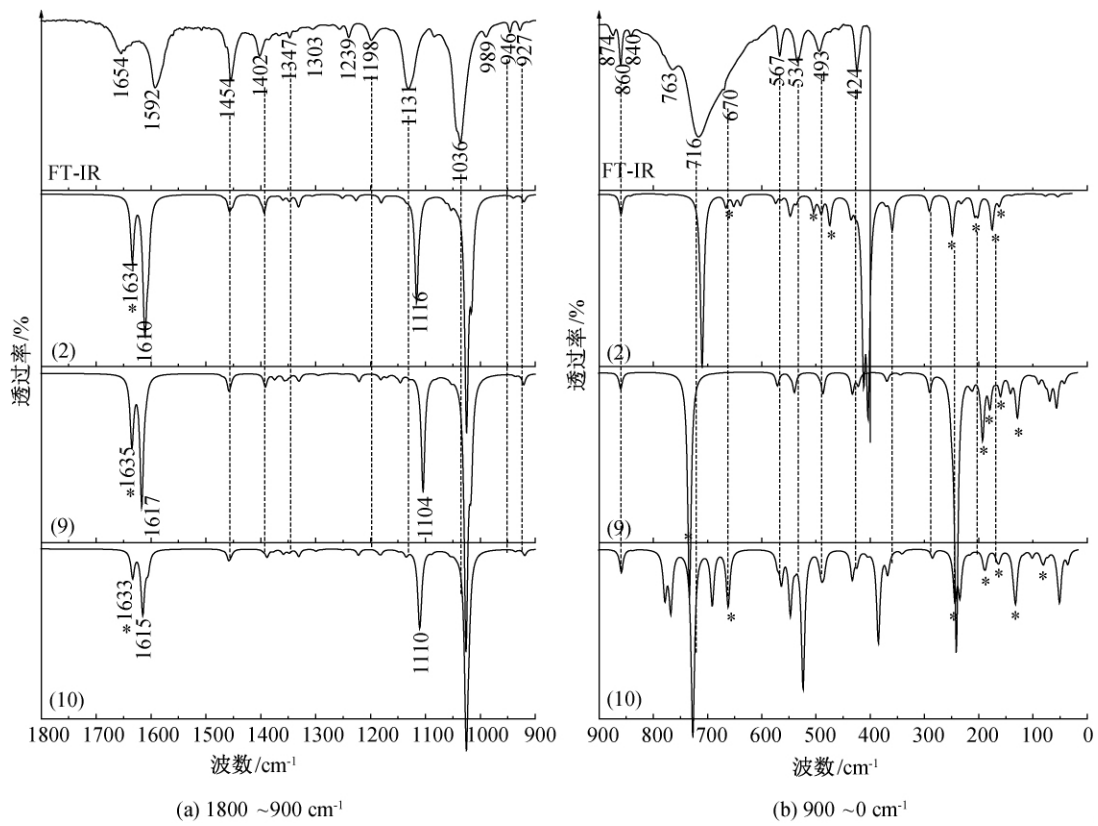


图 4 环己二胺氯化铜配合物傅里叶红外和配合物(2)、(9)和(10)校正计算红外光谱图 (*为各自配合物计算特征频率)

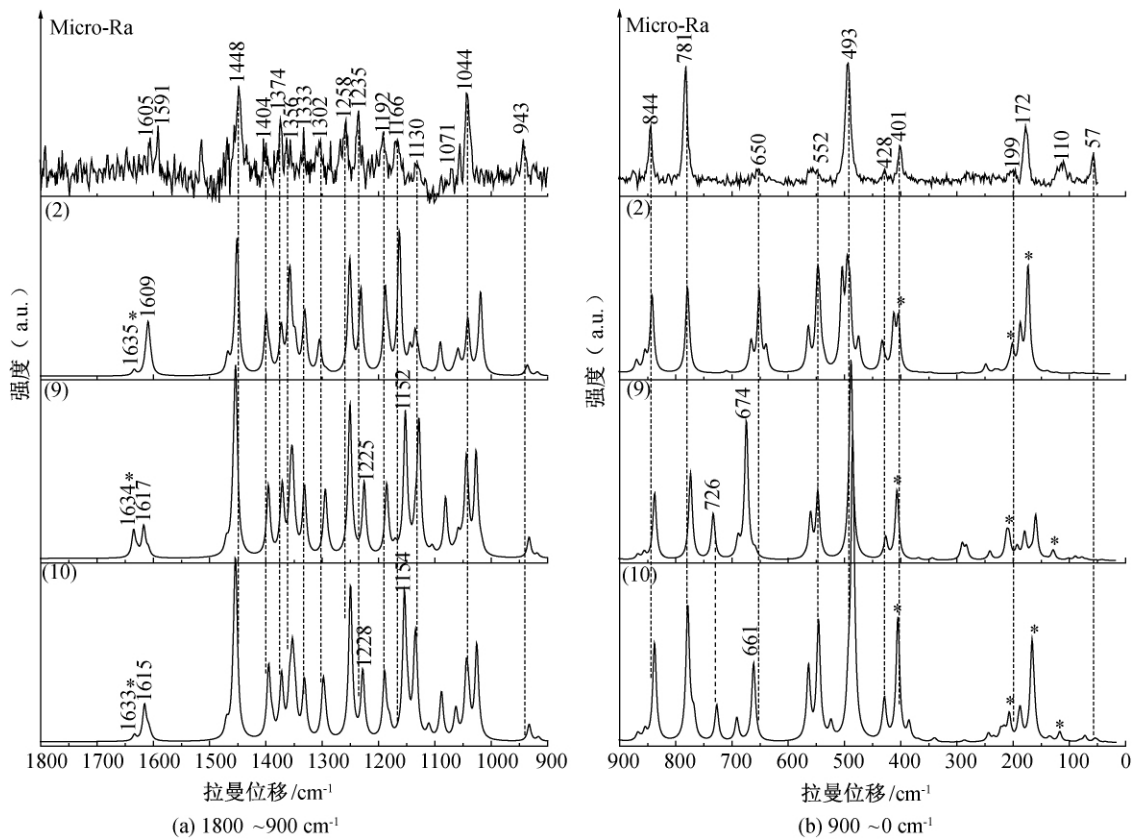


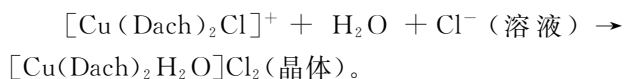
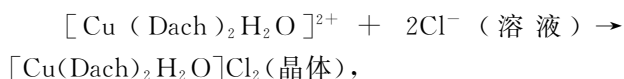
图 5 环己二胺氯化铜配合物显微拉曼和配合物(2)、(9)和(10)校正计算拉曼光谱图 (*为各自配合物计算特征频率)

3 结论

本文制备了环己二胺氯化铜配合物晶体,并获取了它的傅里叶变换红外光谱、显微拉曼光谱和共振拉曼光谱。通过密度泛函理论计算和振动光谱实验,研究了环己二胺合铜与水的逐级配位反应的吉布斯自由能、电子稳定化能和可能产物的分子结构,得到以下结论:

a) Cu^{2+} 离子在水溶液中与环己二胺发生配位反应时首先生成 CuN_4 平面四边形 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2]^{2+}$ 离子,五配位产物 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 或 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}]^+$ 是环己二胺氯化铜配合物的主要存在形式,而六配位产物,如 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{OCl}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{Cl}_2]$ 在水中存在的可能性较低。

b) 环己二胺氯化铜晶体结构单元为 $[\text{Cu}(\text{Dach})_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$,其计算振动光谱的特征红外吸收谱带位于 $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 指纹光谱区域内与实验红外光谱的宽带结构相吻合。在结晶过程中,由于 Cl^- 离子与 NH_2 基团间的强力氢键作用和电荷平衡作用,在水中析出晶体的反应过程可表达为:



参考文献:

- [1] 梁志文,陈晓柔,于慧,等. 顺、反-1, 2-环己二胺对有机-无机杂化铋碘异构体的影响[J]. 无机化学学报, 2019, 35(2): 337-343.
- [2] 傅晶,左波,吴莉. 新型人工关节材料 UHMWPE 中添加剂结构的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2): 165-168.
- [3] 贺婷,唐东林,魏艳红,等. 可用于荧光检测硫化氢的席夫碱配合物的设计与合成[J]. 功能材料, 2018, 49(12): 12175-12178.
- [4] 沈骏宇. 多齿氮配体结构对铜、镍配合物电催化水氧化性能的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 10-15.
- [5] 彭建彪,张耀宗,张亚,等. 一种席夫碱铜配合物催化过氧化氢氧化降解三氯生[J]. 环境化学, 2019, 38(5): 977-984.
- [6] 李睿,李敏谊,吴燕萍,等. 仿生合成中的单核铜蛋白及其含铜金属模拟酶的研究[J]. 广州化学, 2011, 36(4): 59-68.
- [7] Solomon E I, Hadt R G. Recent advances in understanding blue copper proteins [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255(7/8): 774-789.

- [8] 王海波,赵猛,计亮年,等. 具有非共价相互作用的金属酶模拟物[J]. 化学进展, 2013, 25(4): 577-588.
- [9] 史琳,高传柱,孙艳艳,等. 手性 N-单取代 1, 2-环己二胺类铂(II)配合物的化学合成及体外抗肿瘤活性[J]. 药学进展, 2011, 35(12): 560-565.
- [10] Pariya C, Liao F L, Wang S L, et al. Syntheses, crystal structures and solid state thermochromism of copper(II) complexes of trans-1, 2-diaminocyclohexane [J]. Polyhedron, 1998, 17(4): 547-554.
- [11] Nawaz S, Ghaffar A, Zierkiewicz W, et al. DFT studies of copper (II) complexes of cis-1, 2-diaminocyclohexane (Dach) and crystal structure of $[\text{Cu}(\text{Dach})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ [J]. Journal of Molecular Structure, 2017, 1137: 784-791.
- [12] 李少鹏,吴光明,郑旭明. 12-环己烯复合物的共振拉曼光谱和密度泛函理论计算研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(8): 1495-1498.
- [13] 许宗平,赵彦英,王惠钢,等. 2-乙酰基-1-甲基吡咯激发态结构动力学及溶剂效应的共振拉曼光谱和密度泛函理论计算[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(4): 772-780.
- [14] Myers A B, Li B L, Ci X P. A resonance Raman intensity study of electronic spectral broadening mechanisms in CS_2 /cyclohexane [J]. The Journal of Chemical Physics, 1988, 89(4): 1876-1886.
- [15] Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections [J]. WIREs Computational Molecular Science, 2011, 1(2): 211-228.
- [16] Hujo W, Grimme S. Performance of non-local and atom-pairwise dispersion corrections to DFT for structural parameters of molecules with noncovalent interactions [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013, 9(1): 308-315.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Scuseria G E, et al. Gaussian09[M]. Wallingford CT: Gaussian Inc, 2009: 67-69.
- [18] Jamróz M H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): Scopes and limitations [J]. Spectrochimica Acta: Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 114: 220-230.
- [19] Rauhut G, Pulay P. Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(10): 3093-3100.
- [20] Waterland M R, Howell S L, Gordon K C. Using internal coordinates to describe photoinduced geometry changes in MLCT excited states [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111(21): 4604-4611.

(责任编辑:刘国金)