

碲酸合铜(II)和高碘酸合铜(II) 配合物的性质和电化学氧化*

吴明婣¹⁾ 苏 锵²⁾ 胡 刚²⁾ 任玉芳²⁾ 杜森林²⁾

(1)中山大学化学系,广州 510275; (2)中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要 测试了碲酸合铜(II)和高碘酸合铜(II)配合物的电子光谱、电子顺磁共振谱、Cu2p XPS,并给出了配合物溶液中“Cu(III)/Cu(II)”对的循环伏安图.由电子光谱求得八面体场强参数 Dq 值分别为 1350 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} ,结合电子顺磁共振谱、Cu2p XPS,探讨了配合物中铜与氧之间的化学键性质,确证了 Cu-OI 键的共价性强于 Cu-OTe 键,高碘酸根对铜(II)具有更强的配位能力.基于“Cu(III)/Cu(II)”对的循环伏安图,在碱性溶液中,用电化学法成功地将二价铜氧化成三价铜.

关键词 碲酸合铜(II)和高碘酸合铜(II)配合物,配位化学,电化学氧化

分类号 O 614.12

碲酸根和高碘酸根属于强配合剂,可形成众多配合物,其中相当部分的金属元素呈特异高价态,如 Cu(III), Ni(IV) 和 Tb(IV). Cu(III) 配阴离子的化学式为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$. 固态配合物表现为抗磁性,应没有顺磁信号和 Cu2p XPS 缺乏 shake up 伴峰^[1],因此难以用一些参数来描述它们的化学键特征.而 Cu(II) 配合物一般表现为顺磁性,具有顺磁信号和 Cu2p XPS 呈现特征的 shake up 伴峰.迄今报道的碲酸盐或高碘酸盐配合物,通常是对其合成和结构的描述,但对 TeO-M 或 IO-M (M 表示金属元素)的化学键特性,报道很少.本工作制备了碲酸合铜(II)和高碘酸合铜(II)配合物,用电子光谱、电子顺磁共振谱和 Cu2p XPS 考察了 Cu-OTe 和 Cu-OI 的化学键性质,阐明了高碘酸根和碲酸根是强的配合剂,高碘酸根对铜具有更强的配合能力.

Cu(III), Ni(IV) 和 Tb(IV) 碲酸盐和高碘酸盐配合物的制备通常用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或臭氧氧化法,但有关碲酸和高碘酸盐碱性溶液中“Cu(III)/Cu(II)”,“Ni(IV)/Ni(II)”和“Tb(IV)/Tb(III)”对的电化学行为和三价铜的电化学制备法未见报道.本文描述碲酸和高碘酸合“Cu(III)/Cu(II)”对的循环伏安图,并用电化学法将其中的铜从二价氧化成三价.

1 实验部分

1.1 式样的制备

固态配合物 $\text{Na}_4\text{H}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]$ 和 $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 的制备见文献[1,2]称之为 NC(II)Te 和 NC(II)I 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 滴加到正在搅拌的 KIO_4/KOH 溶液中,溶液表

* 国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目
收稿日期: 1995-07-26 吴明婣,男,33岁,副教授

观组成为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KIO}_4$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 时, 尽管 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶解度很小 (2.2×10^{-20}), 溶液仍保持澄清, 表明铜已与高碘酸根配合, 按高碘酸合铜(III)和 $\text{NC}(\text{II})\text{I}$ 配阴离子化学式以及文献 [3 对 $[\text{Ln}(\text{IV})\text{IO}_6]^-$ 配阴离子化学式的推断, 碱液中高碘酸合铜(II)配阴离子的化学式应为 $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{6-}$, 上述配合物溶液简称为 $\text{KC}(\text{II})\text{I}$. 同样方法制备的 $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$, $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{TeO}_6$ 和 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 碲酸合铜(II)配阴离子化学式应为 $[\text{Cu}(\text{HTeO}_6)_2]^{6-}$, 此溶液简称为 $\text{KC}(\text{II})\text{Te}$.

1.2 仪器与测试

电子光谱测试在德国 Zeiss 厂生产的 VSU-2P 分光光度计上进行, 电子顺磁共振谱在日本 JEOL 公司生产的 JES-FE 3 AX 谱仪中测量, DPPH 做 g 因子测量的标样, XPS 测量在英国 VG 公司生产的 ESCA Mark II 型电子能谱仪上进行, 用 $\text{AlK}\alpha$ 射线 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) 激发, 荷电效应采用污染碳谱线 ($\text{C}_{1s} = 284.6 \text{ eV}$) 进行校正, 电化学测试采用 DH-1 型多功能双恒电位仪和 DGG-1 型多功能程序给定器(吉林龙井电讯器材厂生产), 电解池为密封式三电极电解池, 工作电极为铂片电极, 对电极为金片电极, 参比电极为饱和甘汞电极.

2 结果与讨论

2.1 电子光谱与电子顺磁共振谱

图 1(a) 是 $\text{KC}(\text{II})\text{Te}$ 配合物溶液的吸收光谱(参比溶液为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$). 650 nm 吸收谱带的摩尔消光系数 $X = 33 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$, 属于 $d-d$ 跃迁^[4]. 用高斯(MG)函数 $X = X_{\text{max}} 2^{-[(\nu - \nu_0)/\sigma]^2}$ (X_{max} 为最大吸收值的摩尔消光系数; ν_0 为最大吸收值的波长; σ 为半高宽)对峰进行解析, 得到 3 个吸收峰的峰值为 605 nm (16530 cm^{-1}), 653 nm (15310 cm^{-1}) 和 740 nm (13500 cm^{-1}). 图 1(b) 是 $\text{NC}(\text{II})\text{Te}$ 固体样品的漫反射光谱, 3 个高斯峰位于 628 nm (15920 cm^{-1}), 737 nm (13570 cm^{-1}) 和 840 nm (11900 cm^{-1}). 因姜泰勒效应, 二价铜与配体形成的几何构型不可能为正八面体配位, 由其光谱特征和 Lever 对二价铜化合物的描述^[4], 可以认为 $\text{NC}(\text{II})\text{Te}$ 配合物中的二价铜应以(近似) D_{4h} 或 C_{4v} 对称配位; 溶剂极性或化合物状态的变化对 d_{z^2} , d_{xz} 和 d_{z^2} 轨道能级的影响远比对 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级的影响要大^[5], 漫反射光谱中的 $737, 625 \text{ nm}$ 与吸收光谱中的 $740, 605 \text{ nm}$ 相对应, 而 840 nm 与 635 nm 之间的峰值相差较大, 前者为后者的“红移”峰. 因此, 对于 $\text{KC}(\text{II})\text{Te}$ 配合物溶液, $\text{Cu}3d$ 轨道的能级次序为 $d_{x^2-y^2} > d_{xy} > d_{z^2} > d_{xz}, d_{yz}$; 而对于固态的 $\text{NC}(\text{II})\text{Te}$ 配合物, $\text{Cu}3d$ 轨道的能级次序应为 $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xy} > d_{xz}, d_{yz}$. 由光谱数据得 $\text{Cu}3d$

图 1 $\text{KC}(\text{II})\text{Te}$ 的吸收光谱 (a) 和 $\text{NC}(\text{II})\text{Te}$ 的漫反射光谱 (b)

Fig. 1 Absorption spectrum of $\text{KC}(\text{II})\text{Te}$ (a) and diffuse reflectance spectrum of $\text{NC}(\text{II})\text{Te}$ (b)

轨道的分裂能 $\Delta(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ 为 $13\,500\text{ cm}^{-1}$, 即八面体场强参数 Dq 值为 $1\,350\text{ cm}^{-1}$.

硫酸盐配合物中二价铜的 ESR 谱示于图 2(b), 其中 $g_{//} = 2.34$, $g_{\perp} = 2.05$, $g = (g_{//} + 2g_{\perp})/3 = 2.14$, $A_{//} = 188\text{ G}$. 利用下列关系式^[6]:

$$A_{//} = P[-T^2(4/7 - K_0) + (g_{//} - 2) + 3(g_{\perp} - 2)/7]$$

$$A_{\perp} = P[T^2(3/7 - K_0) + 11(g_{\perp} - 2)/14]$$

其中 $P = g^2 U_i \langle V^3 \rangle = 385\text{ G}$, Fermi 因子 $K_0 = 0.43$. 和文献 [6] 中的其它数学表达式, 并取重叠积分 $S = 0.071$, 可求得 $A_{\perp} = 32\text{ G}$, $A = (A_{//} + 2A_{\perp})/3 = 83.8\text{ G}$, 以及平面内 σ 键的成键参数 $T^2 = 0.84$ ($T^2 = 0.22$), 平面内 π 键成键参数 $U^2 = 0.81$ ($U^2 = 0.25$) 和平面外 π 键成键参数 $V^2 = 0.44$ ($V^2 = 0.44$), NC(II)Te 配合物具有较强的平面外 π 键, 图 2(a) 是 KC(II)Te 溶液的 ESR 谱, $g \approx 2.13$, $A \approx 80\text{ G}$, 与固态配合物的 g 因子和 A 因子的值相近.

图 3 KC(II)I 的吸收光谱 (a) 和 NC(II)I 的漫反射光谱 (b)

Fig. 3 Absorption spectrum of KC(II)I (a) and diffuse reflectance spectrum of NC(II)I (b)

图 3(a) 是 KC(II)I 溶液的吸收光谱 (参比溶液为 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KOH}$). 450 nm 和 615 nm 吸收谱带的 X 分别为 $112\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $49\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 后者为几个 d-d 吸收峰的叠加, 其强度比 KC(II)Te 溶液略大, 由它分解的 3 个高斯峰位于 562 nm ($17\,800$

cm^{-1}), 621 nm ($16\ 100\ \text{cm}^{-1}$)和 686 nm ($14\ 580\ \text{cm}^{-1}$),图 3(b)是 NC(II) I 固态配合物的漫反射光谱,用高斯函数对其 d-d 吸收谱带进行解析,得到 520 nm ($19\ 230\ \text{cm}^{-1}$), 610 nm ($16\ 390\ \text{cm}^{-1}$)和 689 nm ($14\ 510\ \text{cm}^{-1}$)吸收峰;与 KC(II) I 溶液吸收光谱进行比较,可知 NC(II) I 和 KC(II) I 中, Cu3d 的能级次序均为 $d_{z^2-y^2} > d_{xy} > d_{xz}, d_{yz} > d_{x^2-y^2}$, 于是得 Dq 值为 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$.

图 4 KC(II) I (a)和 NC(II) I (b)的 ESR 谱
Fig. 4 The ESR spectra of KC(II) I (a) and

图 5 NC(II) Te (a)和 NC(II) I (b)的 Cu2p XPS
Fig. 5 The Cu2p XPS of NC(II) Te (a) and

图 4(a)为 KC(II) I 配合物溶液的 ESR 谱,二价铜的 g 值估计为 2.07,由于溶液中 KIO_4 含量过量,溶液的 ESR 谱明显出现 11 条 ^{127}I 核 (核自旋 $I = 5/2$, 丰度 100%) 的精细谱线 ($A^I = 15\text{G}$),图 4(b)为高碘酸盐配合物中二价铜的 ESR 谱, g 值与 A 因子近似为 $g_{//} = 2.23, g_{\perp} = 2.05, g = 2.11, A_{//} = 165\text{G}$.由式 (1)及文献 [6]中的式 (8)~ (13),同样求得 $A_{\perp} = 23\text{G}, A = 70\text{G}; T = 0.67 (T^2 = 0.39), U = 0.75 (U^2 = 0.33), V = 0.46 (V^2 = 0.62)$,成键参数表明 Cu-O I 的共价性强于 Cu-O Te 键.

2.2 光电子能谱

图 5 分别是 NC(II) Te 和 NC(II) I 的 Cu2p XPS. NC(II) I 的 Cu2p XPS 的谱峰比一般二价铜的半高宽 (FWHM)^[7]要窄些,FWHM 仅为 3.4 eV,峰形对称,表明 NC(II) I 中只有一种配位状态的铜原子;伴峰与主峰之间的强度比 I_s/I_m 仅为 0.33,表明 Cu-O I 具有极强的共价性,伴峰与主峰之间的结合能差值为 8.7 eV,电荷迁移积分 $T = \langle d^9 | H | d^{10} \rangle$ (L 为具有合适对称的 $O2p$ 空穴)一般为 2.2 eV,由文献^[8]的相应关系式,可知初态时 d^9 态和 $d^{10} L$ 态各占一半,也表明了 Cu-O I 键具有极强的共价性.强的共价性有利于铜原子的低配位,于是 Cu3d 能级中, d_{z^2} 轨道的能级最低,铜与配位氧原子可能构成 (近似) D_{4h} 对称的平面四配位构型.从角重叠模型的基本关系式^[9],可得 NC(II) I 中 $e/e = 0.15$, Cu-O I 键之间起主要作用的为 σ 键,而对于 NC(II) Te, $e/e = 0.22$,这个结果与上述的成键参数相一致,即 NC(II) Te 相对于 NC(II) I 具有较弱的 σ 键和较强的平面外 π 键,由于 NC(II) I 中 $a_{1g}(\sigma^*) [d_{z^2}]$ 轨道上的电子处于局域态,因此, Cu-O I 键的共价性主要表现在 $b_{1g}(\sigma^*) [d_{x^2-y^2}]$ 轨道上.

NC(II) Te 的 Cu2p XPS 谱峰更窄, Cu2p_{3/2} 主峰的 FWHM 仅为 3.0 eV,并且峰形对

称,表明了 NC(II)Te 中也仅有一种配位状态的铜原子, NC(II)Te 的 I_s/I_m 为 0.43, 主峰与伴峰之间的结合能差为 8.0 eV, 由文献 [8] 的相应关系式可知初态时 d^9 态占主导作用, 由此进一步可见, Cu-OI 的共价性强于 Cu-OTe 键, 高碘酸根是一种更强的配合剂.

图 6 KC(II)Te (a) 和 KC(II)I (b) 配合物溶液的循环伏安曲线

Fig. 6 Cycle voltammogram of KC(II)Te (a) and KC(II)I (b) complex solution

2.3 电化学氧化法制备三价铜配合物

图 6(a) 是 KC(II)Te 配合物溶液的循环伏安图 (实线), 在 0.45 V 处有一氧化峰, 在 0.05 V 处有一还原峰, 当溶液中含有 $\text{Cu(NO}_3)_2$ 时, 扫描范围不变, 溶液中没有电化学反应 (点线), 因此, 可以肯定地说, 这一对峰对应于式“ $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(III)} + e^-$ ”. 峰电位差 $E_{pa} - E_{pc} = 0.40\text{V}$, 氧化峰的峰电流约为还原峰的峰电流的 2 倍. 可见, 碲酸配合物溶液中“ $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$ ”之间的电化学反应不是一个完全可逆过程, 但可以认为是一个准可逆过程, 其克式量电位约为 $(E_{pa} + E_{pc})/2 = 0.30\text{V}$ (vs SCE).

图 6(b) 是 KC(II)I 配合物溶液中, “ $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$ ” 对的循环伏安图 (实线), 与碲酸配合物溶液相似, 氧化峰的峰电位为 0.50 V, 还原峰的峰电位为 0.25 V, 克式量电位约为 $(0.40 + 0.25)/2 = 0.38\text{V}$ (vs SCE); 峰电位差仅为 0.35 V, 氧化峰与还原峰的峰电流几乎相等, 表明高碘酸配合物溶液中“ $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$ ”对之间的电化学反应具有更好的可逆性.

对于碲酸或高碘酸合铜(II)配合物溶液, 将电位恒定于 $\geq 0.45\text{V}$ 进行电解, 在工作电极附近, 很快便有棕红色溶液产生; 如果电解时间足够长, 所有电解质溶液均会变成棕红色或褐红色; 如果将棕红色或褐红色溶液又在 $\leq 0.05\text{V}$ (对 Cu-Te 体系) 或 $\leq 0.2\text{V}$ (对 Cu-I 体系) 处电解, 溶液又逐渐变成天蓝色或蓝绿色, 综合上述结果表明, 可以用电化学方法将碱性溶液中的碲酸或高碘酸合铜(II)配合物氧化成铜(III)配合物.

致谢: 本工作得到中科院长春应化所詹瑞云、徐杰、刘桂珍、刘雅言、曹学强和吴志坚的大力支持与帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- 1 Wu Mingmei, Su Qiang, Hu Gang. Comparative studies on periodatocuprate(II, III) and telluratocuprate(II, III). *J Solid State Chem*, 1995, 115: 203
- 2 Adler P, Breitschwerdt A, Habermier H, et al. A comparative study of the electronic spectra of bisperiodatocuprate(II, III), Y_3BaCuO_5 and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta=0, 1$). *J Solid State Chem*, 1990, 23A: 426
- 3 马兰苹, 杨 瑛. $Ln(IV)IO_6^-$ 在 KOH 水溶液中还原反应的动力学和机理. *高等学校化学学报*, 1993, 14(2): 233
- 4 Lever P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed. Amsterdam/Oxford/New York/Tokyo Elsevier, 1984
- 5 Chatt J, Gamlen G, Orgel L. The visible and ultraviolet spectra of some platinumous amines. *J Chem Soc*, 1958: 486
- 6 詹瑞云, 张伟德, 刘桂珍, 等. 固载化酞菁铜的 ESR 波谱研究. *化学物理学报*, 1992, 5(1): 60
- 7 Frost D, Ishitani A, McDowell C, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds. *Mol Phys*, 1972, 24(4): 861
- 8 Laan G, Westna C, Hass C, et al. Satellite structure in photoelectron and auger spectra of copper dihalides. *Phy Rev*, 1981, B23(9): 4369
- 9 Smith D. Angular overlap treatment of d-s and d-p mixing in chlorocuprates(II). *Inorg Chim Acta*, 1977, 22: 107

Properties and Electrochemical Oxidation of Telluratocuprate(II) and Periodatocuprate(II) Complexes

Wu Mingmei Su Qiang Hu Gang Ren Yufang Du Sinlin*

Abstract Investigation on electronic spectra, ESR and Cu2p XPS of the complexes telluratocuprate(II) and periodatocuprate(II) have been carried out and cyclic voltammograms of their alkaline aqueous solution for Cu(III)/Cu(II) couples have been described. The energy levels of 3d orbitals of Cu(II) complexes of tellurate and periodate have been considered, and the octahedral ligand field parameters Dq 1 350 cm^{-1} and 1 450 cm^{-1} of theirs have been determined respectively, according to the electronic spectra. In dependence on the electronic spectra, ESR and Cu2p XPS, the properties of Cu-O-Te and Cu-O-I chemical bonds have been discussed and it is confirmed that the covalence of Cu-O-I band is stronger than that of Cu-O-Te bond, and that periodate ion is much better than tellurate ion in ligating to copper(II). In alkaline aqueous solution, telluratocuprate(III) and periodatocuprate(III) complexes have been obtained from their corresponding Cu(II) complexes by adopting electrochemical oxidation.

Keywords telluratocuprate(II) and periodatocuprate(II) complexes, coordination chemistry, electrochemical oxidation

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275