

氯, 2, 2'-二联吡啶铜络合物的 TCNQ 盐的晶体结构和分子结构

钱民协 朱道本 李明珠

(中国科学院化学研究所, 北京)

张 泽 莹

(北京大学化学系)

摘 要

氯, 2, 2'-二联吡啶铜络合物 TCNQ 盐采用电化学方法培养出供 X 射线结构分析用的单晶。结构分析确定它属三斜晶系, $a = 7.920 \text{ \AA}$, $b = 13.140 \text{ \AA}$, $c = 19.126 \text{ \AA}$, $\alpha = 100.77^\circ$, $\beta = 94.45^\circ$ 和 $\gamma = 101.08^\circ$, 空间群为 $P\bar{1}$, 每一个结晶学不对称单位含一个 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}] \cdot \text{TCNQ}_2$ 分子。用量子化学处理 (CNDO/2) 其结构参数, 对 TCNQ 的电子结构, 以及在晶胞中的堆积方式进行了讨论。

探索新的更好性能的有机导体材料是人们感兴趣的研究课题。一些由给体和受体组成的有机复合物具有很好的导电性能。对这些有机电荷转移复合物的结构与性能的研究的结果表明它们具备以下必要条件: 首先, 这种复合物包含着具有 π 轨道体系的平面分子, 并且在晶体中给体和受体自身分别有序地堆积成一维的柱子; 其次, 给体到受体的电荷转移是不完全的。在那些具有导电性能的 TCNQ 复合物中, 其中一部分复合物的受体 TCNQ 分子起着重要的作用, 它们的结构特征就是平面分子 TCNQ 是沿着晶体的一个特定方向面对面地堆积在一起, 通过分子间 π 分子轨道的重叠, 提供了导电电子容易通过的通道^[1], 由此可见, 沿着这个方向分子堆积的细节, 特别是分子间的间距, 以及相邻分子的交叠方式和堆积周期对复合物导电性能的影响是很重要的。而 TCNQ 柱的结构特征与晶体中给体分子的形状大小密切相关。因此对这类有机复合物进行晶体结构的测定可以获得分子在空间的形态信息, 以利较深入地理解其电学性能。这种有机导体材料多数为有机分子做为给体。目前正开展过渡金属配位络合物作为给体的 TCNQ 复合物的研究。在这类化合物中已测定其结构的有 $\text{Pt}(\text{PTT})_2\text{TCNQ}^{[2]}$, $\text{Pt}(\text{bipy})_2\text{TCNQ}_3^{[3]}$ 以及 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_3]\text{TCNQ}_2^{[4]}$ 等。为了深入了解这类体系的结构与其电学性能的联系, 我们测定了新合成的有机导体材料 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{TCNQ}_2$ 的晶体结构, 并进行了半经验的量子化学处理 (CNDO/2)。

一、数据收集和结构测定

[Cu(bipy)₂Cl] · TCNQ₂ 的单晶用以下方法培养得到: 含有 40.4mg Cu(bipy)₂Cl₂ 和 94mg 的 TCNQ 乙腈溶液, 在电解池中, 用 18μA 的恒流电流, 经过一周左右, 得到片状黑色晶体. 选取晶粒的 0.3 × 0.2 × 0.05(mm)³ 的样品在 Syntex-R3 型自动四圆衍射仪上收集结晶学数据与强度数据. 用 Mokaα (石墨单色器) 射线, 以 θ-2θ 方式收集衍射数据. 数据收集范围 3° < 2θ < 50°, 收集到的独立衍射点 6485 个, 其中 I > 1.96δ(I) 的可观察反射为 6228 个. 衍射数据没有消光规律. 强度数据经 PL 校正和吸收校正, 用 Wilson 统计得整体温度因子 B = 2.93 Å², 标度因子 K = 0.9777, 最后得可供计算用的绝对强度数据. 由实验所确定的结晶学数据列于表 1.

晶体结构由 SHELXTL 直接法程序解出, 根据所得原子坐标参数计算 Fourier 合成, 求出全部非氢原子的位置, 然后用块矩阵进行最小二乘修正, 待各向异性温度修正收敛后, 计算差值 Fourier 合成, 从差值图上找到所有氢原子的坐标参数. 氢原子温度因子为各向同性, 经修正得最终的偏差因子: R = 0.065, R_w = 0.065.

参加修正的衍射点数 5680 个. 最终的原子坐标参数和温度参数见表 2 和表 3.

表 1 结晶学数据

分子式	Cu(C ₁₀ H ₁₀ N ₂) ₂ Cl(C ₁₂ H ₄ N ₄) ₂	分子量 1939.5
晶系	三斜	空间群 P $\bar{1}$
a = 7.920(1)	b = 13.140(4)	c = 19.126(4) Å
α = 100.77(2)	β = 94.45(2)	γ = 101.08(2)°
D = 1.439cm ⁻³	z = 2	
F(000) = 836	μ(MoKα) = 6.92cm ⁻¹	

二、结构的描述与讨论

结构分析表明, 在晶体中作为给体的 Cu(bipy)₂Cl 的结构特点是 Cu(II) 有五个配位键. 立体构型为扭曲的三角双锥型. 它的构型、原子编号以及部分键长键角分别见图 1 和表 4. 由图可见这个三角双锥型的底平面是由三个长配键的配位原子 N(10), N(12) 和 Cl 组成, Cu(II) 基本上在这个平面内. 两个短配键 (Cu—N(9) 和 (Cu—N(11))) 的夹角为 173.4° 其本共线. 锥顶间的连线 (N(9)—N(11)) 偏离底平面法线 16.82°. 用 David^[5] 所给的构型参数来描述这类五配位化合物的立体构型, 如图 2 所示. 其中 φ_A, φ_B, φ_C 和 φ_D 分别为单配键 ME 与二啉配体 AB 和 CD 的配键 MA, MB, MC 和 MD 的键角. 示意图表明, 当 φ_A = 90°, φ_B = 120° (φ_C = 90°, φ_D = 120°) 时, 立体构型为三角双锥型, 在单配键 ME 方向有二重轴. 将 Cu(bipy)₂Cl 络合物的上述构型参数列于表 5, 数据表明, 在 [Cu(bipy)₂Cl]TCNQ 中, 五配位 Cu(II) 的键角规律与其它的 [Cu(bipy)₂Cl] 络合物的构型相符, 均不同程度地偏离三角双锥型. 这种构型可能是由于组态为 d⁹(t_{2g}⁶e_g³) 的 Cu(II) 的价电子非对称分布引起的 Jahn-Teller 畸变^[6]. 同时配体二联吡啶的 3-3' 氢原子的范德瓦半径的相互作用也使 Cu(II) 与 4 个 N 原子不共面^[9]. 这时二联吡啶中吡啶环之间的倾斜角较小, 一般在 1—11° 之间^[10],

表 2 非氢原子坐标及温度参数

原子	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$u(\text{equiv}) \times 10^3$
C(1)	6575(6)	3923(3)	5219(2)	355(15)
C(2)	4732(5)	3738(3)	5177(2)	313(14)
C(3)	3787(6)	3508(3)	4476(2)	354(15)
C(4)	4604(6)	3490(3)	3884(2)	358(15)
C(5)	6451(6)	3679(3)	3929(2)	324(14)
C(6)	7386(6)	3896(3)	4630(2)	345(14)
C(7)	7321(6)	3674(3)	3324(2)	368(15)
C(8)	9149(7)	3855(4)	3360(2)	431(18)
C(9)	6425(6)	3483(4)	2618(2)	451(17)
C(10)	3889(6)	3782(3)	5786(2)	345(14)
C(11)	4784(6)	4011(3)	6492(2)	391(16)
C(12)	2049(7)	3623(3)	5762(2)	408(17)
C(13)	5459(6)	1518(3)	6065(2)	331(14)
C(14)	3611(5)	1353(3)	6035(2)	300(14)
C(15)	2653(6)	1139(3)	5342(2)	351(15)
C(16)	3437(6)	1090(3)	4743(2)	322(14)
C(17)	5282(5)	1261(3)	4770(2)	298(13)
C(18)	6251(5)	1490(3)	5470(2)	325(14)
C(19)	6094(6)	1215(3)	4158(2)	351(14)
C(20)	7935(6)	1377(3)	4166(2)	407(16)
C(21)	5151(6)	0972(4)	3460(2)	419(16)
C(22)	2779(6)	1383(3)	6651(2)	355(15)
C(23)	0948(7)	1278(4)	6618(2)	430(18)
C(24)	3695(6)	1524(4)	7347(2)	405(16)
C(25)	3608(7)	0996(4)	1208(3)	581(20)
C(26)	3581(6)	-0027(4)	0910(3)	546(20)
C(27)	2933(7)	-0437(4)	0203(3)	509(19)
C(28)	2309(6)	0225(4)	-0193(2)	391(15)
C(29)	2951(8)	1609(4)	0794(3)	599(21)
C(30)	1562(6)	-0116(3)	-0950(2)	387(15)
C(31)	1522(8)	-1115(4)	-1364(3)	581(21)
C(32)	0715(9)	-1355(4)	-2060(3)	697(24)
C(33)	0005(7)	-0630(4)	-2329(3)	568(20)
C(34)	0119(6)	0351(4)	-1902(2)	463(17)
C(35)	5307(7)	3280(4)	-0229(3)	554(19)
C(36)	6684(8)	4047(5)	-0300(4)	663(24)
C(37)	6468(8)	4684(5)	-0780(3)	645(23)
C(38)	4906(7)	4532(4)	-1176(3)	560(20)
C(39)	3557(6)	3753(3)	-1077(2)	427(16)
C(40)	1796(6)	3576(4)	-1451(2)	408(17)
C(41)	1363(8)	4110(5)	-1967(3)	702(25)
C(42)	-0349(8)	3939(5)	-2263(3)	720(25)
C(43)	-1585(7)	3229(4)	-2639(3)	537(19)
C(44)	-1071(6)	2703(4)	-1533(3)	474(18)
N(1)	10622(7)	3995(4)	3377(3)	662(20)
N(2)	5755(7)	3346(4)	2049(2)	667(19)

表 2 (续)

原子	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$n(\text{equiv}) \times 10^1$
N(3)	5479(6)	4195(4)	7056(2)	610(19)
N(4)	0589(6)	3495(4)	5760(3)	619(20)
N(5)	-0511(6)	1193(4)	6593(2)	651(21)
N(6)	4416(6)	1618(4)	7902(2)	587(17)
N(7)	4402(7)	0771(4)	2903(2)	677(20)
N(8)	9337(6)	1493(4)	4156(2)	611(18)
N(9)	2333(5)	1237(3)	0102(2)	476(15)
N(10)	0881(5)	0618(3)	-1218(2)	363(12)
N(11)	0582(5)	2851(3)	-1257(2)	430(14)
N(12)	3744(5)	3126(3)	-0612(2)	434(14)
Cu	1387(1)	2084(0)	-0533(0)	442(2)
Cl	-0000(2)	2929(1)	0342(1)	548(5)

表 3 氢原子坐标及热参数

原子	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	$u \times 10^2$
H(1)	718(6)	409(4)	565(2)	47(13)
H(3)	264(5)	336(3)	444(2)	36(12)
H(4)	398(6)	332(3)	345(2)	45(12)
H(6)	858(5)	401(3)	467(2)	33(12)
H(13)	611(5)	169(3)	650(2)	33(11)
H(15)	156(6)	105(3)	530(2)	36(13)
H(16)	280(6)	091(3)	431(2)	45(12)
H(18)	742(5)	165(3)	549(2)	39(12)
H(25)	408(7)	139(4)	170(3)	85(17)
H(26)	403(7)	-041(4)	117(3)	87(17)
H(27)	282(7)	-121(4)	-002(3)	97(18)
H(29)	289(6)	236(3)	102(2)	68(13)
H(31)	189(6)	-168(4)	-120(3)	62(15)
H(32)	073(7)	-199(4)	-231(3)	82(17)
H(33)	-063(6)	-082(3)	-279(2)	54(13)
H(34)	-051(6)	088(4)	-207(2)	51(14)
H(35)	537(7)	279(4)	010(3)	72(17)
H(36)	764(8)	404(4)	-005(3)	55(18)
H(37)	730(7)	528(4)	-078(3)	60(16)
H(38)	476(7)	502(4)	-151(3)	84(17)
H(41)	226(8)	463(5)	-214(3)	84(18)
H(42)	-057(7)	431(4)	-263(3)	77(17)
H(43)	-292(7)	314(4)	-224(3)	75(16)
H(44)	-184(7)	222(4)	-135(3)	80(16)

在 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{TCNQ}_2$ 中其倾斜角分别为 7.35° 和 6.08° 。这种五配位构型使 $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ 在堆积时它的配体中的吡啶环平面不能排布在同一方向上,因此在 $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ 集团之间无法构成有利于电荷转移的 $\pi-\pi$ 重叠。

表 5 $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{X}$ 络合物的构型参数

络合物	ϕ_A	ϕ_B	ϕ_C	ϕ_D	ref.
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}] \cdot \text{TCNQ}_2$	94.0	135.6	92.6	108.4°	[6]
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90.9	118.6	90.9	118.7°	[7]
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	92.0	130.7°	93.3	122.0°	[7]

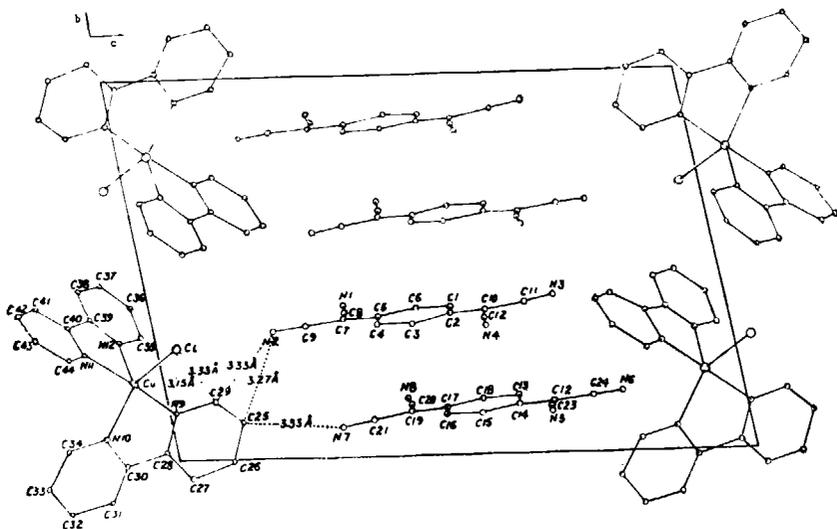
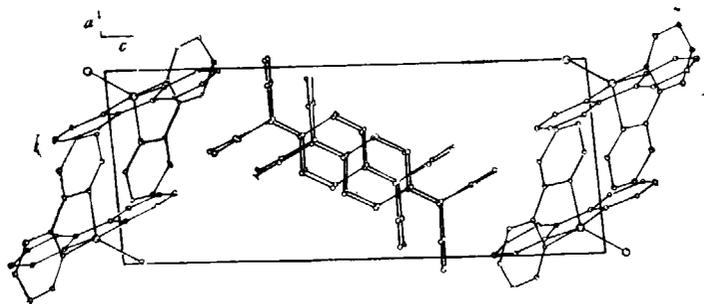
图 4 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{TCNQ}_2$ 晶体结构 (100) 面的投影图, 虚线表示范德瓦距离图 5 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{TCNQ}_2$ 晶体结构 (010) 面的投影图

表 6 TCNQ 的堆积参数

化合物	$R(\text{Å})$	$\delta(\text{Å})$	$\epsilon(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	ref.
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{TCNQ}_2$ A-A'	3.20	2.04	0.22	3.80	
A-A''	3.38	1.70	0.20	3.79	
A'-B	3.34	1.88	0.16	3.82	
$\Gamma\text{TF-TCNQ}$	3.17	2.10	0.07	3.80	[11]
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Cr}]\text{TCNQ}_2$	3.29	2.05	0.00	3.88	[12]
TCNQ_0	3.45	2.29	3.91	5.69	[13]

面角分别为 1.50° 和 1.62° 。TCNQ 分子在晶胞中堆积成一维的平行于 $[010]$ 的柱子,被环绕在柱周围的 $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ 集团分隔开(见图 4 和图 5)。在柱内,TCNQ A 和 TCNQ A' 的分子平面的法线交角为 0.91° ,基本相互平行.法线与 b 轴的交角分别为 4.48° 和 4.18° 。这个堆砌成锯齿形的 TCNQ 柱是以四聚体 $A-A'-B-B'$ 排列(见图 6)。四聚体由两个同一的、通过对称中心相联系的二聚体 $A-A'$ 和 $B-B'$ 组成。它们之间的滑移如图 7 所示。用 R ,

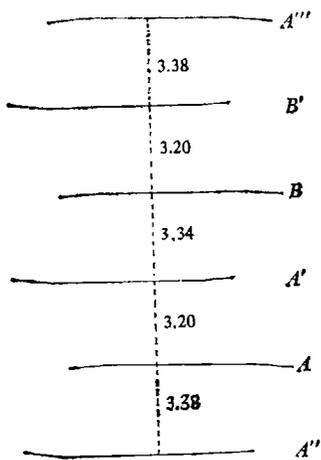


图 6 TCNQ 柱内分子之间的间距 (\AA)

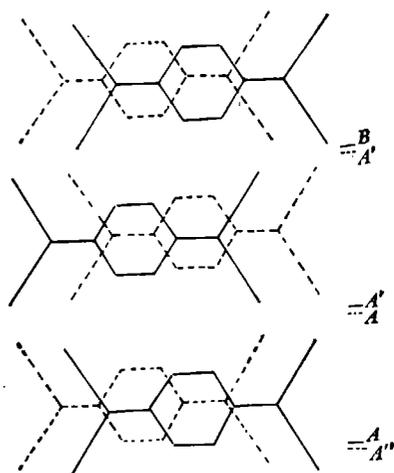


图 7 TCNQ 分子叠合图

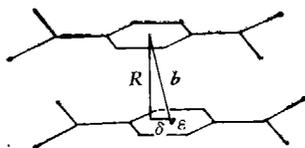


图 8 堆积参数示意图

(R 为分子平面间距, δ 为纵向位移, ϵ 为横向位移, b 为分子中心之间距离)

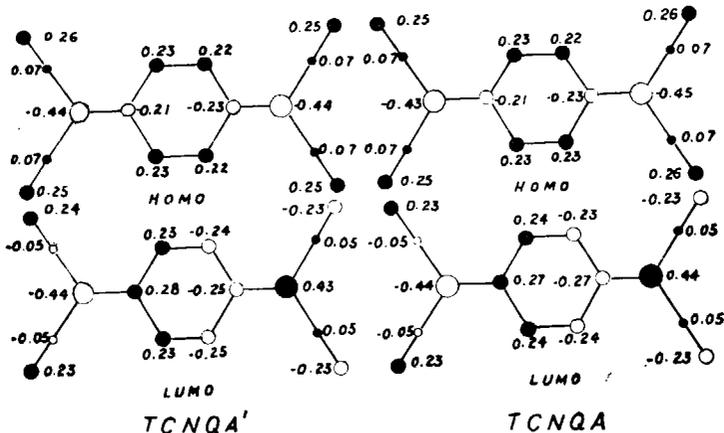


图 9 TCNQ A 和 TCNQ A' 的最高占有轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 的轨道系数

表 7 TCNQ 的 HOMO 与 LUMO 的能级

化 合 物	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
TTF·TCNQ	-0.3068	-0.0383	0.2625 E_H
中性 TCNQ ⁰	-0.3633	-0.0373	0.3260 E_H
Cu(bipy) ₂ Cl ⁺ ·TCNQ ₂			
TCNQ A	-0.3700	-0.0604	0.3096 E_H
TCNQ A'	-0.3681	-0.0636	0.3046 E_H
$E_{TCNQ A}$ 的 LUMO - $E_{TCNQ A'}$ 的 HOMO			0.3077 E_H
$E_{TCNQ A'}$ 的 LUMO - $E_{TCNQ A}$ 的 HOMO			0.3065 E_H

δ , ϵ 和 b 四个堆积参数 (见图 8) 表示 TCNQ 的堆积方式, 数据表明 (见表 6) 该晶体中 TCNQ 的堆积与其它 TCNQ 系列复合物的堆积规律^[4]相符. 这些 TCNQ 复合物的柱内间距均小于范德瓦距离 (3.50 Å), 表明它们的 π 电子重叠在一起, 这种情况在其它一些具有导电性能的 TCNQ 有机电荷转移复合物中也存在^[23].

根据 TCNQ 柱的上述结构特征, 我们从前沿轨道的能级间隔以及轨道的重叠情况来探讨其导电性能. 我们用 X 衍射测定的结构参数的实验值, 对该化合物、中性 TCNQ⁰ 以及高电导体 TTF·TCNQ 中的 TCNQ 进行了半经验的量子化学处理 (CNDO/2). 计算结果列于表 7. 其中 TCNQ A 和 TCNQ A' 的最高占有轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 的轨道系数如图 9 所示. 计算结果表明, 在 TCNQ 柱内, 相互作用的 TCNQ 分子的前沿轨道的能

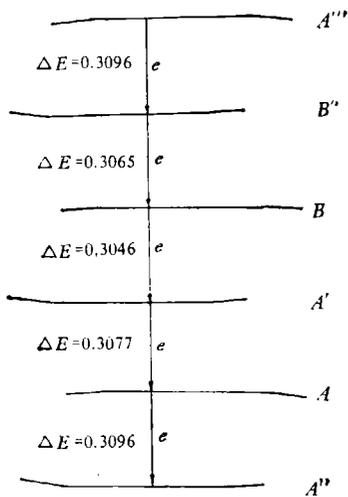


图 10 TCNQ 柱内 TCNQ 分子之间最低空轨道 (LUMO) 与最高占有轨道 (HOMO) 的能级间隔 (E_H)

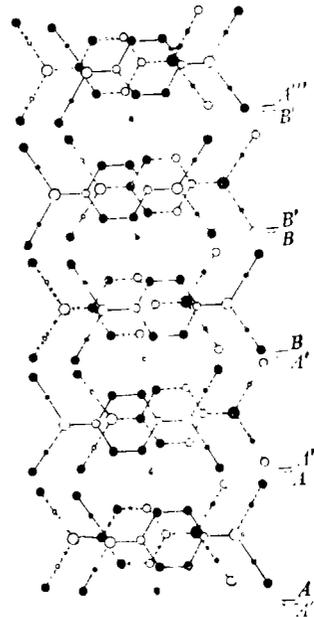


图 11 TCNQ 分子之间前沿轨道的叠合

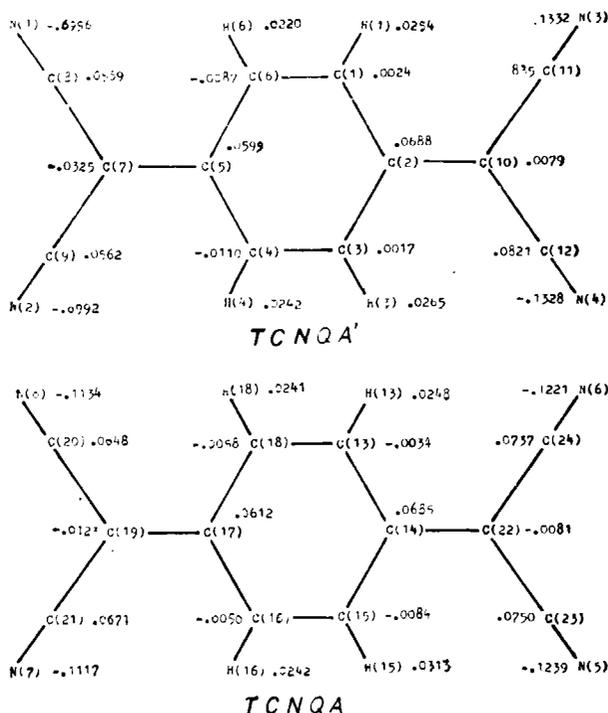


图 12 TCNQA 和 TCNQA' 的电荷密度 (CNDO/2)

级间隔比 TCNQ^o 的能级间隔小,但比 TTF · TCNQ 的能级间隔大. 表明电子从 HOMO 轨道激发到 LUMO 轨道的能力的顺序为 TTF · TCNQ > Cu(bipy)₂Cl · TCNQ₂ > TCNQ^o. 这个顺序与它们的导电能力是一致的. 当导电电子在 TCNQ 柱内传递时(见图 10), 分子间前沿轨道的重叠如图 11 所示. 由图可见, 位相相反分子轨道不重叠在一起, 因而整个体系是比较稳定, 有利于电子传递. 同时又看到, 位相相同的分子轨道相互重叠的程度不同, 能级间隔也略有差别, 这表明在每个环节上传递电子的能力不同.

在晶体中 Cu(bipy)₂Cl 的空间效应影响 TCNQ 的堆积方式与电子结构. CNDO/2 计算得到的 TCNQ 分子的电荷密度的不均匀分布(见图 12) 就说明了这一点. 回顾表 5 的数据, Cu(II) 的配位键角之间有以下关系: $\phi_A - \phi_C = 1.6^\circ$, $\phi_B - \phi_D = 27.2^\circ$, 这表明分子构型从三角双锥型向不规则的四方锥型转化. 由于这种转化一般不需越过比较高的能垒^[5], 因此我们可以设想, 在晶体生长过程中, 分子获得的能量上的变化可以导致分子的构型发生变化. 为此, 在电极上生长晶体时, 随着电极电位的微小变化, 有可能生长出不同的 Cu(bipy)₂Cl 构型的 TCNQ 复合物单晶体, 它们对 TCNQ 堆积的影响是不同的, 这种影响有可能导致不同的单晶体具有不同的电性能.

三、小 结

通过晶体结构测定和半经验量子化学 (CNDO/2) 计算, 我们概述 [Cu(bipy)₂Cl] TCNQ₂ 晶体结构与性能的主要特点: 在晶体中, 呈扭曲的三角双锥型的 Cu(bipy)₂Cl 环绕在

一维的 TCNQ 柱的周围。尽管 $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ 的堆积不能形成有利于电荷转移的 $\pi-\pi$ 重叠, 但它与 TCNQ 的相互作用影响着 TCNQ 的电子结构、堆积方式和堆积间距, 导致电性能的变异。TCNQ 分子是以环-环外双键叠合型面对面地堆砌成间距小于范德瓦距离 (3.50 \AA) 的一维柱子, 有利于 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的重叠。同时 TCNQ 分子因受到 $\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ 极化, 减少了 HOMO 轨道与 LUMO 轨道之间的能级间隔, 有利于电子的转移, 使 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{TCNQ}_2$ 具有一定的导电性能。

本文得到唐有祺教授和钱人元教授的指导和帮助, 并与傅亨同志一起讨论实验结果, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Charles, J., *Acta Cryst.*, **20**(1966,) 892.
- [2] Mayerle, J. J., *Inorg. Chem.*, **16**(1977), 916.
- [3] Enders, H., *Acta Cryst.*, **B34**(1978), 1823.
- [4] Willi, C., *Inorg. Chem.*, **20**(1981), 313.
- [5] David, L. K., *Inorg. Chem. Concepts*, **6**(1982), 55.
- [6] Stephens, F. S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 2293.
- [7] Harrison, W. D., *Acta Cryst.*, **B35**(1979), 2301.
- [8] Gazo, J., *Coord. Chem. Rev.*, **19**(1976), 253.
- [9] Hathaway, B. J., *ibid.*, **5**(1970), 143.
- [10] Harrison, W. D., *Acta Cryst.*, **B35**(1979), 2910.
- [11] Kistenmacher, T. J., *ibid.*, **B30**(1974), 763—768
- [12] Shibaeva, R. P., *Chem. Commun.*, 1969, 1494.
- [13] Phillips, T. E., *J. Chem. Soc Chem. Commun.*, 1973, 471—472.
- [14] Govers, H. A. J., *Acta Cryst.*, **B37**(1981), 529.
- [15] Soos, G. Z., *Annual Review of Physical Chemistry*, **25**(1974), 121—153.