

研究简报

1, 2, 4, 5- 苯四甲酸根桥联镍(II)与咪唑混配 配位聚合物的合成与晶体结构

袁继新* 胡茂林 王 舜 熊 静

(温州师范学院化学系, 温州 325027)

关键词: 镍(II)配位聚合物 1, 2, 4, 5- 苯四甲酸根 咪唑 晶体结构
分类号: O614. 81⁺3

芳香多羧酸根阴离子作为一类多齿配位试剂能够在阴离子和阳离子之间形成一维、二维、和三维的无限连接^[1], 从而通过这种方式构建链状、层状和网状结构的化合物^[2]。此类化合物不仅有独特的结构, 而且有广泛的用途, 从灭火剂, 催化剂到分子磁体等都有文献报道^[3, 4], 因而成为近年来无机材料化学和配位化学研究的热点之一。1, 2, 4, 5- 苯四甲酸根阴离子(TCB)作为一种对称性芳香多羧酸根阴离子, 已表现出很强的桥联能力和为顺磁金属离子提供磁交换路径的能力^[5]。本文以 TCB 为桥联配体, 以咪唑(Him)为协同配体, 合成了一种镍(II)配位聚合物 $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$, 并表征了其结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1, 2, 4, 5- 苯四甲酸由 1, 2, 4, 5- 苯四甲酸酐在加热的条件下完全水解后, 重结晶得到, 其它试剂均为市售分析纯产品。

Carlo-Erba 1106 元素分析仪、Shimadzu IR-470 光谱仪、Rigaku AFC7R 四圆衍射仪。

1.2 配合物的合成

将 4mmol NaOH 溶于 10mL 的水中, 边搅拌边加入 1mol 1, 2, 4, 5- 苯甲酸, 加热至完全溶解, 冷却后, 过滤, 得滤液 1。再将 2mmol $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 6mmol 咪唑分别溶于 10mL 水中, 混合后, 加热回流 1.5h, 冷却, 过滤, 得滤液 2。最后将滤液 1 和滤液 2 分别等体积置于 H 型扩散管的左右两边, 约 6d 后得到蓝色标题化合物单晶。配位聚合物的化学式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{Ni}_2$, 元素分析结果(% , 括号内为计算值): C 36.94(36.52), H 4.86(4.57), N 17.93(18.26)。

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸大小为 0.20mm × 0.20mm × 0.30mm 的蓝色单晶用 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪收集数据。石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.071069\text{nm}$, 扫描方式 $\omega/2\theta$, 2θ 在 6° 到 52° , 最大扫描速度 $S = 16^\circ \cdot \text{min}^{-1}(\text{in } \omega)$ 。收集到总的衍射点 3948, 其中独立衍射点 3073 ($R_{\text{int}} = 0.037$) 进

收稿日期 2001-05-28。收修改稿日期: 2001-07-19。

浙江省教委研究计划项目 (No. 19990525)。

* 通讯联系人。E-mail: jxy@wztc.edu.cn

第一作者 袁继新, 男, 30 岁, 讲师, 学士 研究方向 配合物及分子设计。

行了 LP 校正, 经验吸收校正 ($T_{\max} = 1.0000$, $T_{\min} = 0.7803$), 线性校正及次级消光校正。结构解析为 Patterson 方法 (DIRDIF92 PATTY), 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 但不参与精修。最后一轮最小二乘精修用 2883 个可观察点 [$I > 3.00\sigma(I)$], 修正 265 个可变参数, 最终偏差因子 $R = 0.040$, $R_w = 0.051$, 该晶体属三斜晶系, 具有 $P\bar{1}(\#2)$ 空间群, $a = 1.0661(4)$ nm, $b = 1.1175(3)$ nm, $c = 1.0062(4)$ nm, $\alpha = 94.03(3)^\circ$, $\beta = 110.81(3)^\circ$, $\gamma = 114.71(2)^\circ$, $V = 0.9837(7)\text{nm}^3$, $F_w = 920.11$, $Z = 1$ 。

2 结果与讨论

配位聚合物的部分键长和键角见表 1。配位聚合物的配位结构示意图于图 1。在配位聚合物的每一结构单元 $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ 中有两个独立的部分: 一个是配阳离子, 另一个是配阴离子。在配阳离子 $[\text{Ni}(\text{Him})_4]^{2+}$ 中, 分属四个咪唑分子的四个氮原子与 Ni(2) 离子配位, 且 N(3)-Ni(2)-N(3), N(5)-Ni(2)-N(5) 的夹角都为 180.0° , 为两条直线, 而这两条直线的夹角又十分接近 90° , 因此, Ni(2) 的配位环境近似为平面正方形。在配阴离子 $[\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 中, 来自两个 TCB 的两个氧原子, 两个配位水分子的两个氧原子及两个咪唑分子的两个氮原子与 Ni(1) 离子配位, 由于相同的配位原子分别处于对位, 并且 Ni(1)-O(2), Ni(1)-O(5) 与 Ni(1)-N(1) 之间的距离各自为 $0.2221(2)\text{nm}$, $0.2111(2)\text{nm}$, $0.2066(3)\text{nm}$, 并不相等, 所以形成的配位多面体为具有对称中心略微畸变的八面体。每一个 TCB 处于对位的两个羧酸根阴离子以单齿方式与两个 Ni(II) 离子配位, 而另外两个处于对位的羧酸根阴离子则为自由的, 由此形成一条配阴离子链 $[\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 引导配阳离子沿着此链分布, 达到电荷平衡。

羧酸根阴离子与过渡金属之间存在着多种多样的配位方式, 到目前为止, 已发现五种不同的配位方式^[6]。在标题配合物的红外光谱中, 出现了两个强而宽的特征吸收峰, 分别位于 1579 cm^{-1} 和 1368 cm^{-1} , 可归属于羧酸根离子的反对称伸缩 $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ 和对称伸缩 $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ 。用文献^[7] $\Delta\nu (= \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$ 作为判断依据, 如 $\Delta\nu$ 大于 200 cm^{-1} 为单齿配位, 小于 200 cm^{-1} 为双齿配位, 可知 TCB 中的羧酸根阴离子以单齿方式和 Ni(II) 离子配位, 这与晶体结构的

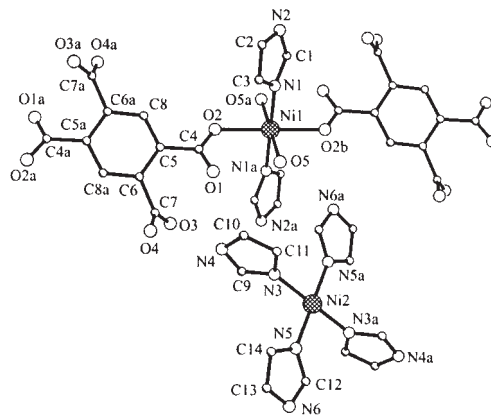


图 1 $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的配位结构图

Fig. 1 Coordination structure of $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$

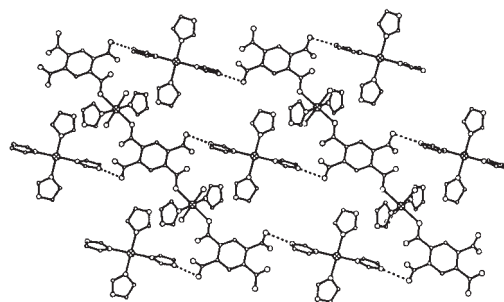


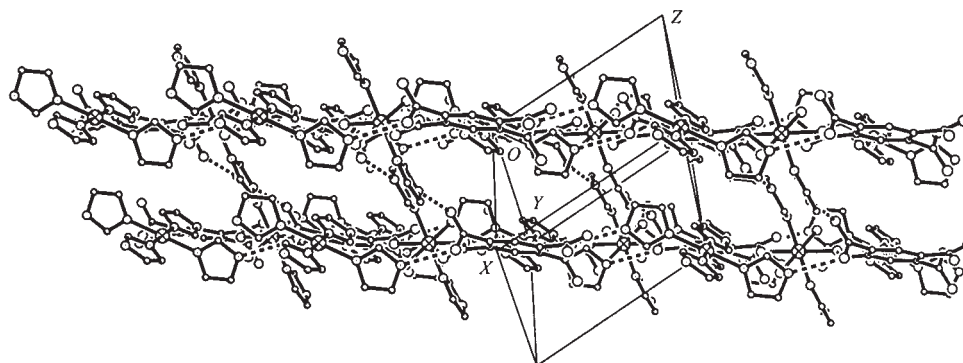
图 2a $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的二维氢键网络透视图

Fig. 2a Perspective view showing the two-dimensional hydrogen-bonded network of $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$

表1 部分键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths(nm) and Bond Angles(°)

Ni(1)-O(2)	0.222(2)	Ni(1)-O(5)	0.2111(2)	Ni(1)-N(1)	0.2066(3)
Ni(2)-N(3)	0.2016(3)	Ni(2)-N(5)	0.2049(2)	O(1)-C(4)	0.1250(4)
O(2)-C(4)	0.1270(4)	O(3)-C(7)	0.1254(4)	O(4)-C(7)	0.1254(4)
O(4)-N(4)	0.2830(3)	O(3)-N(2)	0.2769(3)		
O(2)-Ni(1)-O(2)	180.00(1)	O(2)-Ni(1)-O(5)	91.91(9)	O(2)-Ni(1)-O(5)	88.09(9)
O(2)-Ni(1)-N(1)	88.90(1)	O(2)-Ni(1)-N(1)	91.10(1)	O(5)-Ni(1)-O(5)	180.00(1)
N(1)-Ni(1)-N(1)	180.00(1)	O(5)-Ni(1)-N(1)	88.66(10)	O(5)-Ni(1)-N(1)	91.34(10)
N(3)-Ni(2)-N(3)	180.00(1)	N(3)-Ni(2)-N(5)	89.60(1)	N(3)-Ni(2)-N(5)	90.40(1)
N(5)-Ni(2)-N(5)	180.00(1)	O(1)-C(4)-O(2)	124.50(3)	O(3)-C(7)-O(4)	124.30(3)

图 2b $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的三维氢键网络透视图Fig. 2b Perspective view showing the three-dimensional hydrogen-bonded network of $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$

测定结果一致。

另一点值得特别讨论的是: 在此配位聚合物分子中存在着众多的羧基氧、咪唑氮及配位水分子氧之间的氢键, 键长范围在 0.2717(3) ~ 0.2839(3) nm, 这与已有文献^[8, 9]的报道结果 [0.2717(6) ~ 0.2800(5) nm] 相近。从图 2a 可以看出, 配阴离子链 $[\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 和配阳离子 $[\text{Ni}(\text{Him})_4]^{2+}$ 之间通过氢键 [O(4)-N(4) 及其各自的对称点, 0.2830(3) nm] 连接起来, 形成一种二维的网。此外, 二维的网和二维的网之间又通过氢键 [O(3)-N(2) 及其各自的对称点, 0.2769(3) nm] 形成一种三维的网 (见图 2b)。结晶水就分布在这种三维的网中, 与咪唑氮、羧基氧以及结晶水自身之间有丰富的氢键作用, 键长范围在 0.2746(5) ~ 0.2987(7) nm。

参 考 文 献

- [1] Robl C. *Mat. Res. Bull.*, **1992**, **27**, 99.
- [2] Robl C. *Mat. Res. Bull.*, **1987**, **22**, 1645.
- [3] Luehrs D. C. *Journal of Molecular Structure*, **1994**, **321**, 251.
- [4] Wang S., Hu M. L., Yuan J. X., Cheng Y. Q., Lin J. J., Huang, Z. Y. *Chinese Journal of Chemistry*, **2000**, **18**, 546.

- [5] Yan C. W., Li Y. T., Liao D. Z. *Chinese Journal of Chemistry*, **2000**, **18**, 351.
 [6] Zou J. Z., Liu Q., Xu Z. *Polyhedron*, **1998**, **17**, 863.
 [7] Deacon G. B., Phillips R. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, **33**, 227.
 [8] Chen X. M., Xu Z. T., Huang X. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2331.
 [9] Chen X. M., Ye B. H., Huang X. C., Xu Z. T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 3465.

Synthesis and Crystal Structure of Mixed Ligand Coordination Polymer of Ni (II) Bridged by 1, 2, 4, 5-Benzenetetracarboxylic Anion and Coordinated with Imidazole

YUAN Ji-Xin* HU Mao-Lin WANG Shun XIONG Jing

(*Department of Chemistry, Wenzhou Normal College, Wenzhou 325027*)

The title complex $\{[\text{Ni}(\text{Him})_4][\text{Ni}(\text{TCB})_{2/2}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (where TCB = 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic anion, Him = imidazole) has been synthesized in aqueous solution. The crystal structure has been determined by single crystal X-ray diffraction method. It crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}(\#2)$ with $a = 1.0661(4)$ nm, $b = 1.1175(3)$ nm, $c = 1.0062(4)$ nm, $\alpha = 94.03(3)^\circ$, $\beta = 110.81(3)^\circ$, $\gamma = 114.71(2)^\circ$, $V = 0.9837(7)\text{ nm}^3$, $Z = 1$, $F(000) = 478$, $D_c = 1.553\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F. W. = 920.11$, $u = 10.41\text{ cm}^{-1}$, $R = 0.040$, $R_w = 0.051$. In this compound, one of the nickel atom is coordinated by two oxygen atoms from TCB, two oxygen atoms from two water molecules and two nitrogen atoms from two imidazole molecules in a trans-fashion to complete an octahedron; whereas the other is ligated by four nitrogen atoms from four imidazole molecules to form a planar square geometry.

Keywords: coordination polymer of nickel (II) 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic anion
 imidazole crystal structure