



[Ni(phen)₂(3,5-DMBA)](*m*-MBA)₂(H₂O)₂ 配合物的合成、 晶体结构及电化学分析

杨颖群^{1,2} 李昶红³ 郭栋才^{*2} 李 薇^{1,2}
(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)
(² 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)
(³ 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421008)

关键词: 镍(II); 配合物; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.8⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-1861(2006)03-0555-04

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Complex [Ni(phen)₂(3,5-DMBA)](*m*-MBA)₂(H₂O)₂

YANG Ying-Qun^{1,2} LI Chang-Hong³ GUO Dong-Cai^{*2} LI Wei^{1,2}

(¹Department of Chemistry and materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

(³Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The title complex of nickel (II) with 3,5-dimethylbenzoic acid, *m*-methylbenzoic acid and 1,10-phenanthroline was synthesized and characterized. Crystal data for this complex: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=1.198\ 5(2)$ nm, $b=1.315\ 3(2)$ nm, $c=1.531\ 8(3)$ nm, $\alpha=92.602(3)^\circ$, $\beta=103.292(3)^\circ$, $\gamma=114.849(3)^\circ$, $V=2.104\ 7(6)$ nm³, $D_c=1.361$ g·cm⁻³, $Z=2$, $F(000)=902$, final GooF=1.071, $R_1=0.067\ 2$, $wR_2=0.155\ 5$. The crystal structure shows that the nickel ion is coordinated with four nitrogen atoms of two 1,10-phenanthroline molecules and two oxygen atoms of one 3,5-dimethyl benzoic acid molecule, forming a distorted octahedral coordination geometry. The cyclic voltametric behavior of the complex was also investigated. CCDC: 286966.

Key words: nickel(II); complex; crystal structure; electrochemical property

近 20 多年来,镍的生物无机化学成为生物学和化学研究的活跃领域,与镍酶有关的配合物化学得到了发展。镍的配合物在材料、催化、光学性质、磁学性质等方面具有重要的研究意义^[1]。芳香羧酸配合物的合成与结构研究一直是人们关注的热点课题之一,芳香羧酸与金属离子构筑的配合物在材料(如催化、光学、信息存贮)、药物、分子电化学、生物化学、

生物制药等许多领域中表现出了潜在的应用价值^[2]。目前,苯二甲酸、均苯三酸、苯四甲酸等多齿芳香羧酸镍配合物已有文献报道^[3-6]。单齿芳香羧酸,如间甲基苯甲酸和 3,5-二甲苯甲酸,是很好的化工产品,常用作农药、医药和染料的中间体,并广泛用于聚酯生产及香料香精的合成^[7,8]。它们用做配体有多种配位方式,可形成结构新颖用途广泛的配位化合

收稿日期:2005-09-15。收修改稿日期:2005-11-28。

湖南省自然科学基金(No.05JJ30020),湖南省科技厅科技开发基金(No.04GK3035),衡阳师范学院青年基金(No.2003C16)资助。

*通讯联系人。E-mail:dcguo2001@163.com

第一作者:杨颖群,女,34岁,讲师;研究方向:有机合成及配位化学。

物^[9-11]。为了合成功能芳香羧酸镍配合物,并研究其结构和功能的关系,我们用间甲基苯甲酸、3,5-二甲苯甲酸、邻菲罗啉和高氯酸镍反应合成了四元混配配合物 $[\text{Ni}(\text{phen})_2(3,5\text{-DMBA})](m\text{-MBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$,测定了该配合物的晶体结构,并对其光谱和电化学性质进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲罗啉(phen)为分析纯;3,5-二甲基苯甲酸(3,5-DMBA)、间甲基苯甲酸(*m*-MBA)、氢氧化钠均为化学纯;高氯酸镍(自制)^[12]。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}),Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪,PE-2400(II)型元素分析仪,北京产 XT4 双目显微熔点测定仪,天津市兰力科化学电子高技术有限公司 LK98 微机电化学分析系统。

1.2 配合物的合成

先将 1 mmol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol 3,5-二甲苯甲酸和 2 mmol 邻菲罗啉分别配成热的甲醇水溶液,然后混合在一起,并用稀 NaOH 调节溶液至 pH=6~7。在温度为 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中反应 3~4 h 后,再加入 4 mmol 间甲基苯甲酸钠继续反应 2 h。

经冷却、过滤后所得紫红色滤液于室温下自然挥发,十几天后析出适合于 X 射线单晶结构分析的紫色晶体。元素分析按 $\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{NiO}_8$ 的计算值(%):C 66.84, H 5.02, N 6.50;实测值(%):C 66.77, H 5.03, N 6.49。m.p. 为 213.5~215.0 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰为:3 566 (w), 3 393 (s), 3 061 (s), 2 918 (s), 2 363 (vs), 1 684 (vs), 1 624 (vs), 1 589 (s), 1 514 (vs), 1 456 (s), 1 425 (vs), 1 413 (vs), 1 387 (w), 847 (m), 752 (vs), 727 (vs), 677 (w), 511 (w), 486 (w), 428 (W), 410 (w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm $\times$ 0.16 mm $\times$ 0.10 mm 的单晶,置于 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验,在 293(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\,\text{nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.38^{\circ} \leq \theta \leq 25.01^{\circ}$ 范围内共收集 10 833 个衍射点,其中 7 385 个($R_{\text{int}} = 0.037\,4$)独立衍射点,4 263 个 $[I > 2\sigma(I)]$ 可观察衍射点用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:286966。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{NiO}_8$	$\gamma / (^{\circ})$	114.849(3)
Formula weight	862.57	V / nm^3	2.1047(6)
Color / habit	Purple / octahedral	$D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.361
Size / mm	0.22 $\times$ 0.16 $\times$ 0.10	Z	2
θ range for data collection / $(^{\circ})$	1.38 to 25.01	$F(000)$	902
Crystal system	Triclinic	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.521
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	10 833
a / nm	1.198 5(2)	Independent reflections	7 385 ($R_{\text{int}} = 0.037\,4$)
b / nm	1.315 3(2)	Final GooF	1.071
c / nm	1.531 8(3)	$R_1, wR_2 [(I > 2\sigma(I))]$	0.067 2, 0.155 5
$\alpha / (^{\circ})$	92.602(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.129 8, 0.190 2
$\beta / (^{\circ})$	103.292(3)	Largest difference peak and hole/($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	850, -480

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明,在 3 566 cm^{-1} 附近有一宽的吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰。配合物中 3,5-二甲苯甲酸反对称伸缩振动和对称伸缩振动分别从

1 684 cm^{-1} 、1 456 cm^{-1} 移至 1 624 cm^{-1} 、1 589 cm^{-1} ,发生了明显的移动,其 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) - \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})) = 35\,\text{cm}^{-1}$,小于 100 cm^{-1} ,说明配合物中 3,5-二甲苯甲酸以双齿螯合形式与镍(II)配位^[13]。此外配合物中间甲基苯甲酸的反对称伸缩振动和对称伸缩振动分别为 1 684 cm^{-1} 、1 425 cm^{-1} 与自由间甲基苯甲酸的吸收峰

($\nu_{\text{as}(\text{C}=\text{O})}=1\,691\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}(\text{C}=\text{O})}=1\,435\text{ cm}^{-1}$)相比较没有明显移动,说明间甲基苯甲酸未参与配位,以游离的形式存在于配合物中。在配合物中配体邻菲罗啉的特征吸收峰发生了移动:从 $1\,421\text{ cm}^{-1}$ 、 853 cm^{-1} 、 739 cm^{-1} 附近分别移动到了 $1\,425\text{ cm}^{-1}$ 、 847 cm^{-1} 、 752 cm^{-1} ,说明邻菲罗啉的氮原子与镍(II)也发生了配位。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 晶体结构

配合物分子结构见图1、晶胞见图2,主要键长和键角列于表2,主要氢键参数见表3。

从晶体结构图1可知,整个分子由1个中心镍离子、2个配位的邻菲罗啉分子、1个配位的3,5-二甲苯基甲酸根、1个未配位的间甲基苯甲酸根、1个未配位的间甲基苯甲酸分子及2个未配位的水分子所组成。2个邻菲罗啉的4个N原子和1个3,5-二甲苯基甲酸根中的2个氧原子与N(II)配位,形成6配位的变形八面体。其中O(2)、N(1)、N(3)、N(4)处于赤道位置,O(1)和N(2)处于轴向位置。N(1)-Ni(1)-O(2)、N(4)-Ni(1)-N(1)、O(2)-Ni(1)-N(3)、N(3)-Ni(1)-N(4)键角分别为 $94.03(15)^\circ$ 、 $94.37(16)^\circ$ 、 $93.23(14)^\circ$ 、 $80.17(16)^\circ$,总键角 361.80° (接近 360°),表明O(2)、

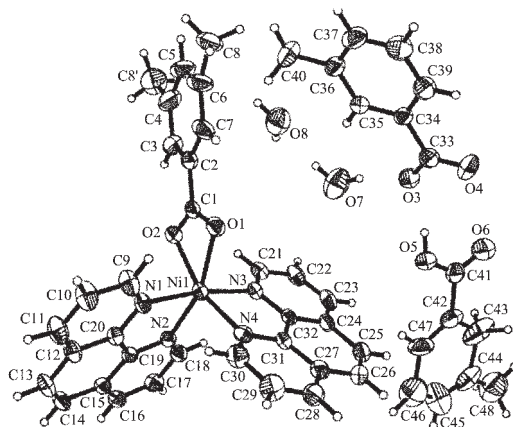


图1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

N(1)、N(3)、N(4)、Ni(1)几乎在同一个平面上。邻菲罗啉中4个氮的配位能力也有一定的差别[Ni(1)-N(1)= $0.206\,8(4)\text{ nm}$ 、Ni(1)-N(4)= $0.206\,9(4)\text{ nm}$ 、Ni(1)-N(3)= $0.207\,0(4)\text{ nm}$ 、Ni(1)-N(2)= $0.207\,5(4)\text{ nm}$],前三者键长比较接近,而后者有一定的差异,可能是由于N(2)处于八面体的锥顶之故。处于轴向位置的O(1)与处于赤道位置的N(1)、N(2)、N(4)、O(2)的键角分别为O(1)-Ni(1)-N(1)[$93.42(14)^\circ$]、O(1)-Ni(1)-N(3)

表2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the title complex

Ni1-N1	0.206 8(4)	Ni1-N4	0.206 9(4)	Ni1-N3	0.207 0(4)
Ni1-N2	0.207 5(4)	Ni1-O2	0.209 3(4)	Ni1-O1	0.214 5(3)
N4-C31	0.136 7(6)	O1-C1	0.126 5(6)	O2-C1	0.127 2(6)
N1-C9	0.132 5(6)	N1-C20	0.134 6(6)	N2-C18	0.132 0(6)
N2-C19	0.136 3(5)	N3-C21	0.131 8(6)	N3-C32	0.135 6(6)
N4-C30	0.133 0(7)	C1-C2	0.148 5(6)	C2-C3	0.139
N1-Ni1-N4	94.37(16)	N1-Ni1-N3	171.36(16)	N4-Ni1-N3	80.17(16)
N1-Ni1-N2	80.09(15)	N4-Ni1-N2	99.21(15)	N3-Ni1-N2	94.09(14)
N1-Ni1-O2	94.03(15)	N4-Ni1-O2	160.59(14)	N3-Ni1-O2	93.23(14)
N2-Ni1-O2	99.46(15)	N1-Ni1-O1	93.42(14)	N4-Ni1-O1	99.62(16)
N3-Ni1-O1	94.10(13)	N2-Ni1-O1	160.49(15)	O2-Ni1-O1	62.41(14)

表3 配合物的氢键

Table 3 Selected hydrogen bonds of the title complex

D-H...A	D-H / nm	d(H-A) / nm	d(D...A) / nm	$\angle\text{DHA} / (^\circ)$
O(5)-H(5A)...O(3) ^a	0.085 34	0.174 00	0.256 04(7)	160.53
O(7)-H(7A)...O(3) ^a	0.090 52	0.205 27	0.274 41(7)	145.31
O(7)-H(7B)...O(8) ^a	0.086 13	0.200 08	0.284 49(7)	166.29
O(8)-H(8D)...O(7) ^b	0.089 36	0.245 78	0.280 22(7)	103.33

Symmetry operations: ^a x, y, z ; ^b $1-x, 1-y, 1-z$; ^c $1-x, 1-y, -z$; ^d $-1+x, -1+y, z$.

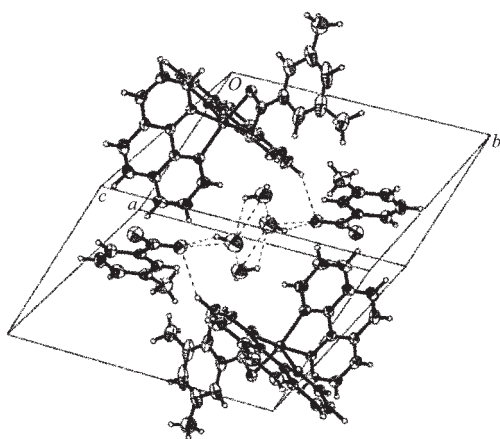


图 2 标题配合物在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex in a cell

[94.10(13)°, O(1)-Ni(1)-N(4)[99.62(16)°, O(1)-Ni(1)-O(2)[62.41(14)°], 前 3 个接近 90°, 而后 1 个偏离 90°。两对处于对角位置的原子键角数据为: N(1)-Ni(1)-N(3)[171.36(16)°, O(2)-Ni(1)-N(4)[160.59(14)°], 前者接近 180°, 而后者偏离 180°。以上分析说明标题配合物中配阳离子[Ni(phen)₂(3,5-DMBA)]⁺形成了一个 6 配位的变形八面体。此外配位羧基中的 O(1)-C(1)键长[0.126 5(6) nm]与 O(2)-C(1)键长[0.127 2(6) nm]差异较小($\Delta=0.000 7$ nm), 表明配体 3,5-二甲基苯甲酸脱去羧基氢后以双齿螯合形式与镍配位。

由晶胞堆积图 2 可看出, 配合物中存在丰富的氢键, 参与氢键的原子有: 已配位的 3,5-二甲基苯甲酸根与未配位的间甲基苯甲酸根中的氧原子、游离的间甲基苯甲酸中的羧基氧原子及质子、水分子中氧原子及质子。游离水中的 O(7)与 O(8)通过氢键相连接, O(8)-H(8D)⋯O(7)键长为 0.284 49 nm, 键角为 166.29°; 配阴离子间甲基苯甲酸根的 O(3)与游离水的 O(7)及游离的间甲基苯甲酸中的羧基氧 O(5)形成氢键, O(5)-H(5A)⋯O(3), O(7)-H(7A)⋯O(3)其键长分别为 0.256 04 nm、0.274 41 nm, 键角分别为 160.53°、145.31°。整个配合物分子之间通过氢键形成三维网状结构。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

图 3 为标题配合物的循环伏安图。采用三电极体系, 玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、SCE 为参比电极, 以乙醇和水为溶剂, 配合物的浓度为 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 于 pH=4.74 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行测定, 从 -0.600~-0.200 V 进行扫描, 扫描速度为 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形成, 只有一个氧化峰, 其峰电位为 -0.403 V, 反扫时没有还原峰出现,

由此说明该配合物的电解过程为不可逆过程。

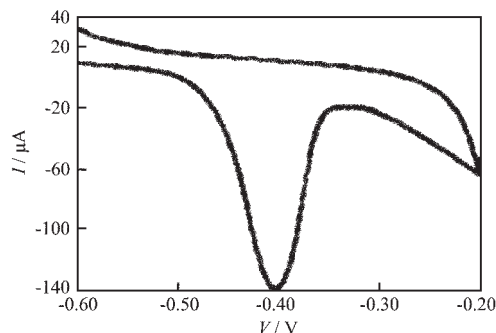


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammogram of the title complex

参考文献:

- [1] Li M X, Xu Z, You X Z, et al. *Polyhedron*, **1993**,**12**:921~923
- [2] GAO Shan(高山), GU Chang-Sheng(谷长生), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(12):1437~1440
- [3] Go YongBok, Wang Xiqu, Anokhina E V, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:5360~5364
- [4] Baca S G, Filippova I G, Franz P, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**,**358**:1762~1765
- [5] Michaelides A, Skoulika S, Kiritsis V, et al. *J. Chem. Res.*, **1997**,**204**:1344~1347
- [6] Endres H, Kniesner A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1984**,**40**:770~773
- [7] CUI Bao-Jun(崔宝军), LIANG Tai-Shuo(梁泰硕), WANG Pei(王珩), et al. *Huaxue Yu Nianhe(Chemistry and Adhesion)*, **2001**,**2**:82~83
- [8] PAN Zhi-Yan(潘志彦), LIN Chun-Mian(林春绵), JI Wei-Rong(计伟荣), et al. *Zhejiang Gongye Daxue Xuebao(Journal of Zhejiang University of Technology)*, **1996**,**24**(2):154~156
- [9] Wang R F, Wang S P, Shi S K, et al. *Coord. Chem.*, **2002**, **55**(2):215~223
- [10] Bush M A, Dullforce T A, Sim G A. *J. Chem. Soc. D.*, **1969**: 1491~1494
- [11] Byrn M P, Curtis C J, Hsiou Yu, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:9480~9484
- [12] LE Xue-Yi(乐学义), WU Fu-Hai(毋福海), SONG Fen-Yun(宋粉云), et al. *Huaxue Shiji(Chemical Reagents)*, **1995**,**17** (4):247
- [13] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn, New York: John Wiley and Sons, **1978**.