

双核镍配合物 $[\text{Ni}_2(p\text{-PhDTA})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成与晶体结构

郝志峰^{*,1} 李海峰² 陈耀文² 张耀方² 余坚¹ 余林¹

(¹ 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

(² 汕头大学中心实验室, 汕头 510063)

关键词: 镍配合物; 对苯二胺四乙酸; 晶体结构

中图分类号: O614.8+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1090-05

Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Ni(II) Complex $[\text{Ni}_2(p\text{-PhDTA})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with Amino-multiacid Ligand

HAO Zhi-Feng^{*,1} LI Hai-Feng² CHEN Yao-Wen² ZHANG Yao-Fang² YU Jian¹ YU Lin¹

(¹ Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(² Central Laboratory, Shantou University, Shantou, Guangdong 515063)

Abstract: A novel dinuclear complex of $[\text{Ni}_2(p\text{-PhDTA})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($p\text{-PhDTA}^{2-}$ =para-phenylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetate) has been synthesized. The complex was characterized by elemental analysis, IR spectra, thermo-analysis and X-ray diffraction. The crystal belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$ with $a=0.976\ 3(7)\text{ nm}$, $b=0.989\ 41(7)\text{ nm}$, $c=1.084\ 29(8)\text{ nm}$, $\alpha=65.661\ 0(10)^\circ$, $\beta=75.234\ 0(10)^\circ$, $\gamma=85.616\ 0(10)^\circ$, $Z=2$, $V=0.925\ 44(12)\text{ nm}^3$, $D_c=1.568\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1=0.031\ 5$, $wR_2=0.081\ 4$. In the complex, the central Ni(II) ion is coordinated in a distorted octahedral geometry, defined by two carboxyl O atoms and one N atom from same $p\text{-PhDTA}^{2-}$ group, two N atoms from 2,2'-bipyridine ligand and one water molecule. The two nickel (II) ions are linked by $p\text{-PhDTA}^{2-}$ group into a dinuclear structure and extensive hydrogen bonds link the complex into a 2D supramolecular network. CCDC: 294084.

Key words: nickel complex; para-phenylenediamine tetraacetic acid; crystal structure

0 引言

氨基酸类化合物及其衍生物因含有多个 N、O 原子作为配位点, 能与金属离子及其他配体形成结构新颖的簇合物和多维的结构^[1-5], 它们一般具有特殊的光电磁学性质或者独特的催化活性, 因而具有潜在的应用价值。而且由于此类化合物的羧基氧原

子可以与分子内的氢、邻近分子的氢或者溶剂分子的氢形成强弱不等的氢键进行超分子自组装, 因而近年来赢得晶体学者和晶体工程研究工作者的关注。苯二胺类多羧酸取代衍生物由于引入了刚性结构的苯环, 可以同时通过氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 两种弱相互作用构建晶体结构和自组装而得到一定的关注^[6-16]。在目前的晶体结构报道中, 邻位和间位苯二胺类多羧

收稿日期: 2005-10-31。收修稿日期: 2006-02-13。

广东省自然科学基金团队资助项目(No.04205301), 广东省科技计划项目(No.2004B33401003, 2005B10201053)。

*通讯联系人。E-mail: haozhifeng3377@163.com

第一作者: 郝志峰, 女, 34 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 配位化学、功能材料。

酸取代衍生物配体 $m\text{-PhDTA}$ 、 $o\text{-PhDTA}$ 与金属离子组装的配合物报道较多^[9-14], 形成多为配体 PhDTA 桥联的双核或多核结构。与邻位和间位苯二胺类多羧酸取代衍生物 $m\text{-PhDTA}$ 、 $o\text{-PhDTA}$ 相比, 处于苯环对位的二胺形成的多羧酸 $p\text{-PhDTA}$ 从结构特点来看, 应该更有利于形成配位聚合物, 但是目前关于 $p\text{-PhDTA}$ 配体与金属离子组装得到配合物的晶体结构报道较少^[15,16]。为了进一步深入研究氨基多羧酸类配体与金属离子的成键模式以及晶体中超分子结构的构筑, 本文以 $p\text{-PhDTA}$ 和 2,2'-联吡啶同时作为配体与镍离子组装得到了未见文献报道的双核混配配合物 $[\text{Ni}_2(p\text{-PhDTA})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 测定了其晶体结构。结果表明: 配合物中 2 个镍离子由氨基多羧酸配体桥连形成六配位畸变的八面体构型; 羧基氧原子、配位水和晶格水之间以丰富的氢键将配合物链接成二维网络结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Nicolet Avatar 360 红外光谱仪(KBr 压片); Netzsch TG 209 热重分析仪; Agilent UV-8543 紫外可见分光光度计; Perkin-Elmer 240 元素分析仪, Bruker Smart APEX 单晶衍射仪。

对苯二胺, 氯乙酸, NaOH, 盐酸, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-联吡啶, 乙醇等所用试剂均为国产分析纯, 使用前未经纯化。

1.2 配合物的合成

参照文献^[16]的方法合成配体 $p\text{-PhDTA}$ 。

称取配体 $p\text{-PhDTA}$ 0.029 23 g(0.1 mmol)、2,2'-联吡啶 0.016 02 g(0.1 mmol)溶于少量无水乙醇溶液中, 在 50 °C 下搅拌逐滴加入 0.470 5 g $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol)的水溶液, 用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节 pH=8.0。反应 30 min 后热过滤。滤液静置 3 d 后析出蓝色菱状晶体。

m.p. 210~212 °C。实验式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{NiO}_7$, 元素分析实测值(括号内为计算值)(%): C, 46.65(46.72); H, 4.60(4.61); N, 9.75(9.61)

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸为 0.52 mm×0.46 mm×0.46 mm 的深蓝色晶体, 在 Bruker SMART APEX 单晶衍射仪上采用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)为光源, 在 $2.13^\circ\leq\theta\leq 27.89^\circ$ 范围内, 以 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描方式, 在室温 297(2) K 下收集到 8 109 个衍射点, 其中

独立衍射点 4 204 个($R_{\text{int}}=0.014\ 9$)。晶体结构由直接法解出, 全部非氢原子坐标经多次差值 Fourier 合成得到, 所有非氢原子坐标和热参数由全矩阵最小二乘法修正。氢原子坐标由理论方法加入。最终一致性因子为 $R_1=0.031\ 5$, $wR_2=0.081\ 4$ (对 $I>2\sigma$ 的衍射点)和 $R_1=0.035\ 2$, $wR_2=0.083\ 7$ (对所有的衍射点)。差值 Fourier 图上最大和最小峰值分别为 351 和 -250 e·nm⁻³。结构解析和修正的全部计算使用 SHELX-97 程序完成。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的红外谱图中在 3 415.00 cm⁻¹ 附近出现强而宽的 O-H 振动带, 表明配合物中有水分子存在, 可能为结晶水和配位水的伸缩振动峰。在 1 627.83 cm⁻¹ 处有 COO⁻基团的不对称伸缩振动 $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}$, 对称伸缩振动 $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{s}}$ 位于 1 390.53 cm⁻¹ 处, 两者的差值 $\Delta\nu_{\text{CO}_2}(\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}-\nu_{\text{CO}_2}^{\text{s}})$ 为 237.30 nm, 表明配体 $p\text{-PhDTA}$ 羧基上的氧与金属以单齿形式配位^[17]。而且形成配合物后, 氨基多羧酸配体中的 C-N 伸缩振动从 1 318.26 cm⁻¹ 移动到了 1 248.40 cm⁻¹, 说明配体中的氮参与了配位。配体 2,2'-联吡啶的骨架振动 $\nu_{\text{C=C}}$ 和 $\nu_{\text{C=N}}$ 分别为 1 456.95 cm⁻¹ 和 1 419.03 cm⁻¹, 在配合物中位移到了 1 475.47 cm⁻¹ 和 1 442.44 cm⁻¹。C-H 面外弯曲振动频率($\delta_{\text{C-H}}$)也由 758.38 cm⁻¹, 619.28 cm⁻¹ 位移到 773.18 cm⁻¹ 和 618.21 cm⁻¹, 说明 2,2'-联吡啶参与配位。在 421.73 cm⁻¹ 处出现一个新的中等强度的吸收峰, 可认为是 2,2'-联吡啶与金属离子 Ni(II)形成的配位键 Ni-N 的伸缩振动。

2.3 晶体结构

结构解析表明: 配合物属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=0.976\ 3(7)\ \text{nm}$, $b=0.989\ 41(7)\ \text{nm}$, $c=1.084\ 29(8)\ \text{nm}$, $\alpha=65.661\ 0(10)^\circ$, $\beta=75.234\ 0(10)^\circ$, $\gamma=85.616\ 0(10)^\circ$, $Z=2$, $V=0.925\ 44(12)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.568\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1=0.031\ 5$, $wR_2=0.082\ 4$ 。

CCDC: 294084。

配合物的主要键长和键角列于表 1, 配合物的分子结构图见图 1。

由图 1 可见, 配体 $p\text{-PhDTA}$ 以一端的 2 个羧基氧原子和 1 个 N 原子 [O(1), O(3), N(3)] 同时与 Ni²⁺ 配位, 以另一端的 2 个羧基氧原子和 1 个 N 原子 [O(1A), O(3A), N(3A)] 与另一个 Ni²⁺ 配位, 这样就以六齿

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the complex

Ni(1)-O(1)	0.202 92(13)	Ni(1)-O(1W)	0.204 79(14)	Ni(1)-O(3)	0.205 28(12)
Ni(1)-N(2)	0.206 59(14)	Ni(1)-N(1)	0.207 34(15)	Ni(1)-N(3)	0.221 56(14)
O(1)-Ni(1)-O(1W)	90.57(6)	O(1)-Ni(1)-O(3)	94.15(5)	O(1W)-Ni(1)-O(3)	94.02(5)
O(1)-Ni(1)-N(2)	92.71(6)	O(1W)-Ni(1)-N(2)	89.45(6)	O(3)-Ni(1)-N(2)	172.28(5)
O(1)-Ni(1)-N(1)	170.83(5)	O(1W)-Ni(1)-N(1)	92.97(6)	O(3)-Ni(1)-N(1)	94.04(5)
N(2)-Ni(1)-N(1)	78.87(6)	O(1)-Ni(1)-N(3)	80.84(5)	O(1W)-Ni(1)-N(3)	167.23(6)
O(3)-Ni(1)-N(3)	77.33(5)	N(2)-Ni(1)-N(3)	100.31(5)	N(1)-Ni(1)-N(3)	96.96(5)
C(16)-O(3)-Ni(1)	116.71(11)	C(18)-O(1)-Ni(1)	117.63(11)	C(1)-N(1)-Ni(1)	126.89(13)
C(5)-N(1)-Ni(1)	114.79(11)	C(10)-N(2)-Ni(1)	126.14(13)	C(6)-N(2)-Ni(1)	115.50(11)
C(13)-N(3)-Ni(1)	109.69(10)	C(17)-N(3)-Ni(1)	101.93(10)	C(11)-N(3)-Ni(1)	104.20(9)

配位的方式桥连了 2 个中心镍离子, 形成了双核结构, 2 个镍离子的配位环境和配位方式完全相同。以其中 Ni(1) 为例, 镍(II)离子在水平方向上与 2 个羧基氧原子 [O(1), O(3)] 和 2 个 2'-联吡啶的氮原子 [N(1), N(2)] 配位, 轴向上与 *p*-PhDTA 提供的 N 原子 [N(3)] 和配位水提供的氧原子 [O(1W)] 配位, 从键角 O(1)-Ni(1)-O(3) 为 $94.15(5)^{\circ}$, N(2)-Ni(1)-N(1) 为 $78.87(6)^{\circ}$, N(1)-Ni(1)-N(3) 为 $96.96(5)^{\circ}$, O(1W)-Ni(1)-N(1) 为 $92.97(6)^{\circ}$ 表明, 六配位的镍(II)构成了一个畸变的八面体结构。水平方向上 2 个 Ni-N 键长 [Ni(1)-N(1) 0.207 34(15) nm, Ni(1)-N(2) 0.206 59(14) nm] 明显比轴向上的 Ni-N 键长 [Ni(1)-N(3) 0.221 56(14) nm] 要短, 这说明 2'-联吡啶氮原子的配位能力比 *p*-PhDTA 中氮的配位能力强; 配合物中 Ni-O 键长

[Ni(1)-O(1) 0.202 92(13) nm, Ni(1)-O(3) 0.205 28(12) nm, Ni(1)-O(1W) 0.204 79(14) nm] 类似于其他氨基多酸配体与 Ni^{2+} 的配位情况^[8]。*p*-PhDTA 的 4 个羧基团分别与金属离子以单齿形式配位, 整个配合物 $[\text{Ni}_2(\text{p-PhDTA})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有 c_2 对称结构。

配合物中的晶格水和配位水与配体 *p*-PhDTA 上的 8 个羧基氧原子相互作用形成多个氢键, 这些弱相互作用将配合物分子连接为二维的网络结构 (见图 2 和图 3)。氢键的键长键角见表 2。由图 2 可见, 相邻结构单元中处于轴向上的 2 个配位水中的 O(1WA) 和 O(1WD) 作为氢键的给予体, 与邻近结构单元中配体 *p*-PhDTA 上羧基氧原子 O(3D) 和 O(3A) 形成强氢键 [O(1WA)-H(1WA)⋯O(3D) 0.190(3) nm],

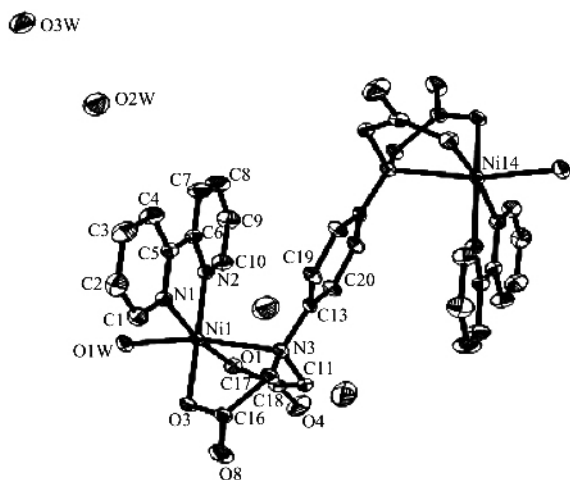


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex with thermal ellipse at the 30% probability (Symmetry transformations code: #1 $-x+1, -y+1, -z+2$)

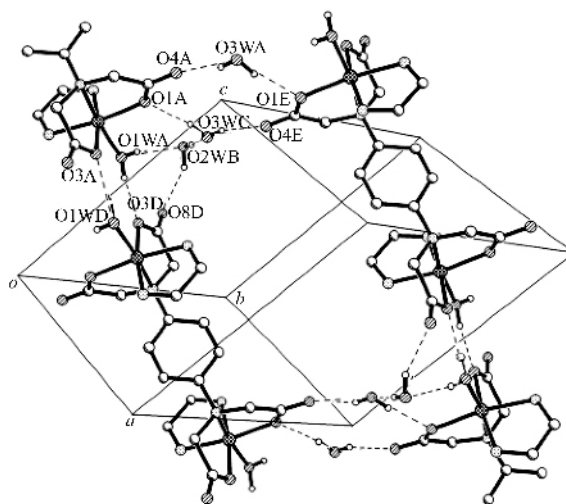


图 2 配合物氢键连接图(略去吡啶环)

Fig.2 Linkage of H-bond in the complex (Omit pyridine rings for clarity)

表 2 氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bond distances (nm) and angles ($^\circ$) in the complex

D-H $\cdots$ A	D-H / nm	H $\cdots$ A / nm	D $\cdots$ A / nm	$\angle$ D-H $\cdots$ A / ($^\circ$)
O(1WA)-H(1W) $\cdots$ O(2WB) #3	0.074(3)	0.218(3)	0.290 1(3)	167(3)
O(1WA)-H(2W) $\cdots$ O(3D) #2	0.084(3)	0.190(3)	0.271 20(18)	163(3)
O(2WB)-H(3W) $\cdots$ O(3WC)	0.077(3)	0.193(3)	0.269 1(3)	172(3)
O(2WB)-H(4W) $\cdots$ O(8D) #5	0.084(3)	0.209(3)	0.286 3(3)	152(3)
O(3WC)-H(5W) $\cdots$ O(4E) #4	0.071(3)	0.208(3)	0.276 0(3)	163(3)
O(3WC)-H(6W) $\cdots$ O(1A) #3	0.089(4)	0.197(4)	0.282 7(2)	162(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #2: $-x+2, -y+2, -z+1$; #3: $-x+1, -y+2, -z+1$; #4: $x-1, y, z-1$; #5: $x-1, y, z$.

这样就从纵向上通过 8 个原子连接而成的环将配合物结构单元连接成一维链状结构。另外,位于一维链状结构中间的 2 个晶格水分子周围存在的氢键是不同的,其中一个晶格水的氧原子 O(2WB)一方面作为受体和邻近结构单元中配位水的 O(1WA)形成氢键 [O(1WA)-H(1WA) $\cdots$ O(2WB) 0.218(3) nm],同时该水分子的氧原子 O (2WB) 又作为给予体与配体 p -PhDTA 上未参与配位的羧基氧原子 O(8D)[O(2WB)-H(4W) $\cdots$ O(8D) 0.209(3) nm]和另一晶格水的 O(3WC) [O(2WB)-H(3W) $\cdots$ O(3WC) 0.193(3) nm]形成氢键。但是另一个晶格水的 O(3WC)作为给予体时,与一条链状结构中配体 p -PhDTA 羧基上已配位的氧原子 O (1A)形成氢键[O(3WC)-H(6W) $\cdots$ O(1A) 0.197(4) nm],同时和相邻的另一条链状结构中配体 p -PhDTA 羧基上未配位的氧原子 O(4E)有氢键作用[O(3WC)-H(5W) $\cdots$ O(4E) 0.208(3) nm]。上述晶格水周围存在的多种氢键将配合物分子从一维链状结构自组装成无

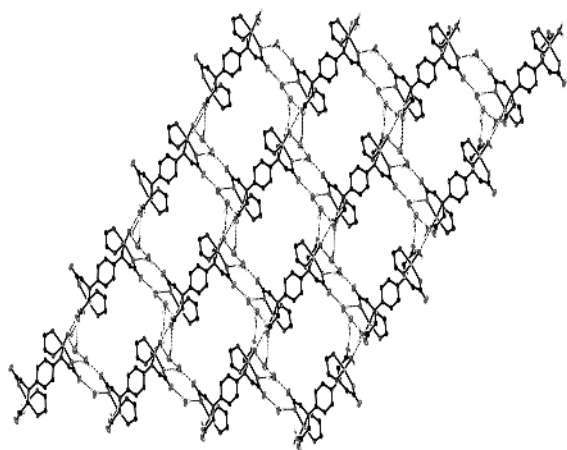


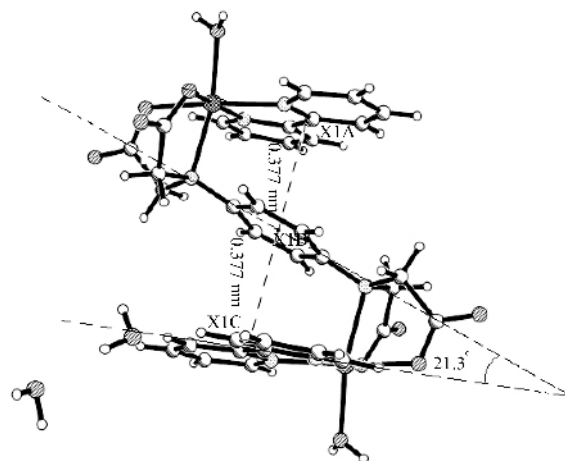
图 3 配合物的二维氢键网络结构图

Fig.3 2D network of the H-bond in the complex

限延展的二维网络结构(见图 3)。氢键的键长范围在 0.190(3)~0.218(3) nm 之间,从键长范围可知该氢键

网络是比较稳定的。

在结构单元的分子内部,吡啶环和苯环之间还存在 π - π 堆积作用,这种作用加强了分子内部的稳定性。联吡啶环平面与配体中心苯环平面的二面角夹角均为 21.3° ,联吡啶分子平面中心 X1A 和 X1C 到配体中心苯环平面中心 X1B 的距离都为 0.377 nm(见图 4)。因此,来自 2 个联吡啶分子的吡啶环分别从苯环所在平面的上下两边与苯环有一定的 π - π 堆砌作用,通过这一作用使分子自身的稳定性进一步加强。

图 4 分子内的 π - π 堆砌作用示意图Fig.4 Inner-molecular π - π stacking

2.4 热重分析

空气气氛中,在 $23\sim 750^\circ\text{C}$ 范围内,以 $10.0^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率测定了配合物的 TG 和 DTG 曲线。配合物的热分解分为 2 个过程,第 1 个阶段温度范围 $90\sim 200^\circ\text{C}$,由失重量计算(实验值 11.23%,理论值 10.98%)相当于配合物失去全部晶格水和配位水;热分解的第 2 阶段从 399°C 开始直至 750°C ,最后重量趋于恒定,配合物分解终止,最终残余物可能为 NiO(实验值 17.49%,理论值 17.09%)。以上热分解结

果表明配合物的主体骨架在 300 °C 以前基本是稳定的。

参考文献:

- [1] Blake A J, Chamness N R, Hubberstey P, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**,**183**:117~138
- [2] Khlobystov A N, Blake A J, Champness N R, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**,**222**:155~192;
- [3] Zheng S L, Tong M L, Chen X M. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:185~202
- [4] MIAO Zhi-Wei(苗志伟), FENG Yu-Ping(冯玉萍), FU Hua(付 华), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2002**, **60**(10):1887~1892
- [5] HONG Fa-Shui(洪法水), WANG Ling(王 铃), WU Kang(吴 康), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2003**, **61**(1):117~121
- [6] Suarez-verela J, Colacio E, Romerosa A. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**,**217**:39~44
- [7] WANG Xin-Yi(王新益), LI Jun-Ran(李俊然), LIU Qin-De(刘沁德), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**,**23**:185~187
- [8] HAO Zhi-Feng(郝志峰), ZHANG Yao-Fang(张耀方), CHEN Yao-Wen(陈耀文), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(4):573~577
- [9] Dominguez S, Mederos A, Gili P, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**,**255**:367~380
- [10] Cai Lisheng, Xie Wenge, Mahmoud H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**,**263**:231~245
- [11] Sanchiz J, Esparza P, Dominguez S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**,1559~1565
- [12] Sanchiz J, Dominguez S, Mederos A, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:4108~4114
- [13] Sanchiz J, Esparaza P, Village D, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:6048~6055
- [14] Murugesu M, Anson C E, Powell A K. *Chem. Commun.*, **2002**,1054~1055
- [15] Gomzalez C A, Hernandez-Padilla M, Dominguez V S, et al. *Polyhedron*, **1997**,**16**:2925~2940
- [16] Ruiz-Perez C, Rodríguez-Romero M L, Mederos A, et al. *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commoun.*, **1990**,**46**:1405~1407
- [17] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4rd Edn, New York: John Wiley and Sons, **1986**.257