



2D 氢键网络镍配合物 $[\text{Ni}(\text{4,4'}\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\alpha\text{-furacrylic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ 的水热合成、晶体结构及电化学性质

杨颖群^{*,1} 李昶红² 李 薇¹ 匡云飞¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

关键词: 镍(II)配合物; 水热合成; 晶体结构; 电化学性质分析

中图分类号: O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1789-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of 2D Hydrogen-bonded Complex $[\text{Ni}(\text{4,4'}\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\alpha\text{-Furacrylic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$

YANG Ying-Qun^{*,1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ KUANG Yun-Fei¹

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

(²Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

Abstract: A complex $[\text{Ni}(\alpha\text{-furacrylic acid})_2(\text{4,4'}\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ with α -furacrylic acid, 4,4'-bipy and Nickel perchlorate has been synthesized by means of hydrothermal way and characterized. Crystal data for this complex: monoclinic, space group $P2_1/c$, $a=1.122\ 2(2)$ nm, $b=1.084\ 1(2)$ nm, $c=1.081\ 6(2)$ nm, $\beta=98.37(3)^\circ$, $V=1.301\ 8(5)$ nm³, $D_c=1.524$ g·cm⁻³, $Z=2$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.813$ mm⁻¹, $F(000)=624$, $S=1.073$, $R_1=0.041\ 2$, $wR_2=0.093\ 4$. The crystal structure shows that the Nickel(II) ion is coordinated with two nitrogen atoms of two 4,4'-bipy molecules and four oxygen atoms from four water molecules, respectively, giving a distorted octahedral coordination geometry. Adjacent Nickel(II) ion are bridged by 4,4'-bipy groups and the adjacent Ni(II)···Ni(II) distance is 1.122 2 nm. The Nickel(II) ion isn't coordinated with α -furacrylic acid. The complex molecules form 2D structure through hydrogen bonds. The cyclic voltametric behavior of the complex was also investigated. CCDC: 658849.

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

配位聚合物由于在催化材料、磁性材料和光学材料等领域中具有广泛的应用价值,近年来已引起人们的极大关注。含氮、含氧桥联配体是合成具有不同拓扑结构的配位聚合物的重要原料,除此以外,氢键也是构筑配位聚合物的重要途径^[1-4]。氢键是超分子自组装和自组织过程中传递化学信息的重要相互作用单元^[5],具有方向性、可预见性和可再

现性,在超分子晶体合成策略中至关重要^[6,7],氢键作为一种重要的弱相互作用力,一直受到科学家们的重视^[8]。氢键的存在,往往使配合物单分子之间相互连结,形成具有一维、二维或三维网络结构和多维结构的分子聚集体,从而降低了分子体系能量,稳定了体系结构,其结果可能赋予这些化合物某些新的性质(如光、电、磁、生物活性等)和功能,开阔它们的

收稿日期:2007-06-04。收修改稿日期:2007-08-14。

湖南省重点学科建设资助项目,湖南省教育厅基金资助(No.06C195)。

*通讯联系人。E-mail: yyingqun@126.com

第一作者:杨颖群,女,36岁,副教授;研究方向:功能配合物。

应用前景^[8-11]。 α -呋喃丙烯酸含有多个半径小、电负性大的氢键给体和受体原子,可用于构筑氢键。为合成富含氢键、结构稳定的功能聚合物,我们用 4,4'-联吡啶和 α -呋喃丙烯酸为原料通过水热反应合成了一个新的 2D 氢键网络镍配合物 $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\alpha\text{-furacrylic acid})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$,并用 X-射线单晶衍射测定了该配合物的晶体结构,同时对该配合物进行了电化学性质研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:4,4'-联吡啶、高氯酸镍和氢氧化钠为化学纯; α -呋喃丙烯酸为自制。

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 2 mmol 4,4'-联吡啶和 1 mmol 高氯酸镍溶解在乙醇和水的混合溶剂中,水浴加热回流反应 2 h。待溶液冷却后,连同 4 mmol α -呋喃丙烯酸一起转移到 25 mL 水热釜内。用稀氢氧化钠调节溶液接近中性,于 180 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 20 h。然后以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温,开釜后可得到绿色固体。将所得的固体产

品用甲醇重结晶,室温下培养晶体,数周后得到适合于 X 射线单晶结构分析的绿色晶体。元素分析按 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiO}_{12}$, 计算值(%):C 48.27, H 5.06, N 4.69; 实测值(%):C 48.22, H 5.05, N 4.70。m.p. 为 238.0~239.5 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1})为:3 435(w), 2 359(s), 1 653(vs), 1 607(s), 1 616(s), 1 541(vs), 1 506(s), 1 456(vs), 1 396(vs), 1 375(s), 1 018(s), 810(s), 746(s), 689(m), 669(w), 635(w), 592(w), 536(w), 473(w), 444(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.16 mm $\times$ 0.14 mm $\times$ 0.12 mm 的单晶,用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验。在 113 (2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$),以 ω 扫描方式在 $1.83^{\circ}\leq\theta\leq28.46^{\circ}$ 范围内共收集 12 482 个衍射点。其中 3 191 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.052\,0$), 2 015 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$] 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 程序^[12]由直接法解出,结构精修采用 SHELXL 程序^[12],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。最终偏离因子 $R_1=0.041\,2$, $wR_2=0.093\,4$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.050\,0P)^2+0.600\,0P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$; $S=1.073$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=527\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-941\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:658849。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiO}_{12}$	V/nm^3	1.301 8(5)
Formula weight	597.21	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.524
Color	Green	Z	2
Size / mm	$0.16\times0.14\times0.12$	$F(000)$	624
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.83 to 28.46	$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.81
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	12 482
Space group	$P2_1/c$	Independent reflections (R_{int})	3 191 (0.052 0)
a/nm	1.122 2(2)	Final GooF	1.122
b/nm	1.084 1(2)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.041 2, 0.093 4
c/nm	1.081 6(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.070 3, 0.135 8
$\beta/ (^{\circ})$	98.37(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	527, -941

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明,配合物在 3 435 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰,它是 OH 的特征吸收峰;在 1 506

cm^{-1} 处出现了 C=C 的特征吸收峰,在 1 607 cm^{-1} 处出现了 C-O-C 特征吸收峰,可归属于 α -呋喃丙烯酸的特征吸收峰,此外,在 1 456 cm^{-1} 有吸收峰,可归属于配合物中 α -呋喃丙烯酸羧基的对称伸缩振动吸收峰与自由配体 α -呋喃丙烯酸羧基的对称伸缩

振动吸收峰 $\nu_s=1474\text{ cm}^{-1}$ 相比较有少量移动,可能是配合物中氢键作用的原因。配合物中 4,4'-联吡啶的特征吸收峰分别从 $1592, 1407, 807, 609\text{ cm}^{-1}$ 附近移动到了 $1616, 1396, 810, 592\text{ cm}^{-1}$, 这种变化可认为是 4,4'-联吡啶的氮原子与镍(II)配位引起的^[13,14]。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1, 二维网状图见图 2; 配合物的主要键长和键角列于表 2, 配合物的氢键列于表 3。从图 1 和图 2 可知, 配合物具有链状结构: 相邻镍(II)离子通过 4,4'-联吡啶的桥联作用形成一维无限长链, 链和链之间依靠氢键作用形成了二维网状结构。链内相邻 $\text{Ni(II)}\cdots\text{Ni(II)}$ 的距离为 1.1222 nm 。中心镍(II)离子与 2 个相邻的 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子及 4 个水分子中的 4 个氧原子配位, 形成六配位的八面体结构, 其中 O(4)、O(5)、O(4A) 和 O(5A) 处于赤道位置, N(1) 和 N(1A) 处于轴向位置。O(4)-Ni(1)-O(5)、O(4)-Ni(1)-O(5A)、O(4A)-Ni(1)-O(5A) 和 O(4A)-Ni(1)-O(5) 键角分别为 $87.76(10)^\circ$ 、 $92.24(10)^\circ$ 、 $87.76(10)^\circ$ 和 $92.24(10)^\circ$ 、总键角为 360° , 表明 O(4)、O(5)、O(4A)、O(5A) 和 Ni(1) 在同一个平面上, 其平面方程为: $10.9278x + 0.3635y - 0.2696z = 0.3635$, N(1) 到该平面的距离为 0.20896 nm 。处于轴

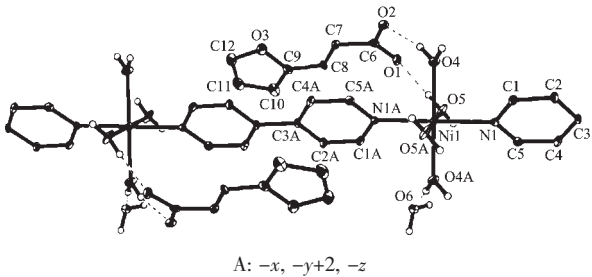


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

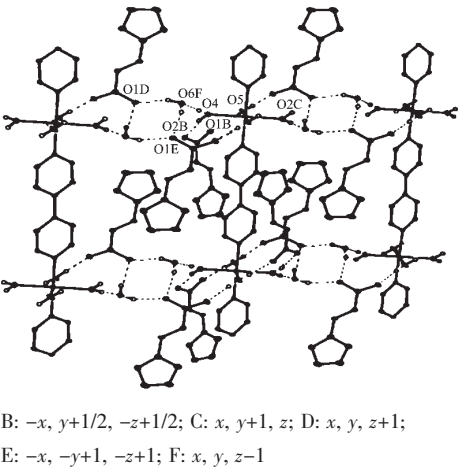


图 2 标题配合物的二维网络图

Fig.2 2D structure of the complex

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 complex

Ni(1)-O(5)	0.201 8(2)	Ni(1)-O(5A)	0.201 8(2)	Ni(1)-O(4A)	0.201 9(2)
Ni(1)-O(4)	0.201 9(2)	Ni(1)-N(1)	0.2090(2)	Ni(1)-N(1A)	0.209 0(2)
C(6)-O(2)	0.124 7(3)	C(6)-O(1)	0.126 3(4)		
O(5)-Ni(1)-O(5A)	180.0	O(5)-Ni(1)-O(4A)	92.24(10)	O(5A)-Ni(1)-O(4A)	87.76(10)
O(5)-Ni(1)-O(4)	87.76(10)	O(5A)-Ni(1)-O(4)	92.24(10)	O(4A)-Ni(1)-O(4)	180.00(5)
O(5)-Ni(1)-N(1)	91.13(10)	O(5A)-Ni(1)-N(1)	88.87(10)	O(4A)-Ni(1)-N(1)	90.77(9)
O(4)-Ni(1)-N(1)	89.23(9)	O(5)-Ni(1)-N(1A)	88.87(10)	O(5A)-Ni(1)-N(1A)	91.13(10)
O(4A)-Ni(1)-N(1A)	89.23(9)	O(4)-Ni(1)-N(1A)	90.77(9)	N(1)-Ni(1)-N(1A)	180.00(17)

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H $\cdots$ A	Symmetry code	D-H / nm	H-A / nm	D $\cdots$ A / nm	$\angle\text{DHA} / (^\circ)$
O(4)-H(4A) $\cdots$ O(2)	$-x, y+1/2, -z+1/2$	0.085(2)	0.183(2)	0.266 7(3)	169(3)
O(4)-H(4B) $\cdots$ O(6)	$x, y, z-1$	0.083(2)	0.184(2)	0.266 4(3)	172(4)
O(5)-H(5A) $\cdots$ O(1)	$-x, y+1/2, -z+1/2$	0.080(2)	0.188(3)	0.267 5(3)	177(4)
O(5)-H(5B) $\cdots$ O(2)	$x, y+1, z$	0.080(2)	0.188(2)	0.267 2(3)	174(4)
O(6)-H(6A) $\cdots$ O(1)	$x, y, z+1$	0.084(2)	0.191(3)	0.271 7(3)	160(3)
O(6)-H(6B) $\cdots$ O(1)	$-x, -y+1, -z+1$	0.081(2)	0.201(3)	0.279 6(3)	163(4)

向位置的 N(1)与处于赤道位置的 O(4)、O(5)、O(4A)和 O(5A)的键角值: N(1)-Ni(1)-O(4)为 $89.23(9)^\circ$ 、N(1)-Ni(1)-O(4A)为 $90.77(9)^\circ$ 、N(1)-Ni(1)-O(5)为 $91.13(10)^\circ$ 和 N(1)-Ni(1)-O(5A)为 $88.87(10)^\circ$, 它们都接近于 90.0° 。3 对处于对角位置的原子键角 O(4)-Ni(1)-O(4A)、N(1)-Ni(1)-N(1A)和 O(5)-Ni(1)-O(5A)都等于 180.0° ; 同时镍(II)与配位原子之间的键长 Ni(1)-O(4)与 Ni(1)-O(4A)相等为 $0.201\ 9(2)\text{ nm}$, Ni(1)-O(5)与 Ni(1)-O(5A)相等为 $0.201\ 8(2)\text{ nm}$ 、Ni(1)-N(1)与 Ni(1)-N(1A)相等为 $0.209\ 0(2)\text{ nm}$, 这些数据说明 O(4)与 O(4A)、N(1)与 N(1A)、O(5)与 O(5A)以镍离子为中心对称。以上分析说明标题配合物中每一个 Ni(II)与 6 个配位原子形成了六配位的变形八面体结构。

配位聚合物中 α -呋喃丙烯酸根没有参与配位, 它通过氢键作用存在于配合物中。 α -呋喃丙烯酸根的羧基氧原子与配位水之间存在氢键: O(4)-H(4A)···O(2)为 $0.266\ 7(3)\text{ nm}$ 和 $169(3)^\circ$ 、O(5)-H(5A)···O(1)为 $0.267\ 5(3)\text{ nm}$ 和 $177(4)^\circ$ 、O(5)-H(5B)···O(2)为 $0.267\ 2(3)\text{ nm}$ 和 $174(4)^\circ$; α -呋喃丙烯酸根的羧基氧原子与游离水之间也存在氢键: O(6)-H(6A)···O(1)为 $0.271\ 7(3)\text{ nm}$ 和 $160(3)^\circ$ 、O(6)-H(6B)···O(1)为 $0.279\ 6(3)\text{ nm}$ 和 $163(4)^\circ$, 此外, 分子中的游离水与配位水之间靠氢键作用连接起来: O(4)-H(4B)···O(6)为 $0.266\ 4(3)\text{ nm}$ 和 $172(4)^\circ$ 。配位聚合物通过丰富的氢键作用连接起来形成了二维网状结构。

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, 玻碳电极为辅助电极、铂电极为工作电极、SCE 为参比电极, 以甲醇为溶剂, 配合物的浓度为

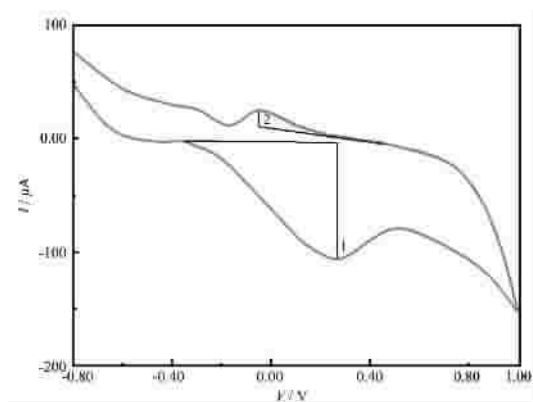


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

$1.0 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 于室温下进行测定, 从 $-0.800 \sim 1.000\text{ V}$ 进行扫描, 扫描速度为 $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看, 只出现了一对氧化还原峰, 其阳极峰和阴极峰的电位分别是 $E_{\text{pa}}=0.265\text{ V}$ 和 $E_{\text{pc}}=-0.050\text{ V}$, 从 $\Delta E=0.315\text{ V}$ 可判别电解中电子转移是准可逆的。

参考文献:

- [1] GUO Ya-Mei(郭亚梅), DU Miao(杜 淼), LI Jian-Rong(李建荣), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, *18*:27~30
- [2] Huang X C, Lin Y Y, Zhang J P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*:1557~1559
- [3] XIAO Zi-Jing(肖子敬), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**, *23*(7):798~802
- [4] PAN Qin-He(潘勤鹤), LI Ji-Yang(李激扬), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2005**, *26*(12):2199~2202
- [5] XU Xiao-Jie(徐筱杰), TANG You-Qi(唐有祺). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, *16*(2):157~166
- [6] Veneta V A. *J. Mol. Struct.*, **1996**, *374*:199~202
- [7] YANG Yuan(杨 媛), ZHANG Jin-Nan(张锦楠), LUO Su-Rong(罗素蓉), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2006**, *64*(18):1904~1910
- [8] Steiner T. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*:48~51
- [9] Niu S Y, Yang Z Z, Guo W S, et al. *Acta Chimica Sinica*, **1997**, *55*:786~789
- [10] Lu Z L, Duan C Y, Tian Y P, et al. *Polyhedron*, **1997**, *16*:90~96
- [11] NIU Shu-Yun(牛淑云), YANG Zhong-Zhi(杨忠志), YANG Qing-Chuan(杨清传), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1999**, *20*(11):1671~1676
- [12] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structure*, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [13] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.
- [14] Nakamoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.