



一维链状镍配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{4,4'}\text{-bipy})(\text{2,4,6-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的合成、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; 合成; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1815-04

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of One Dimensional Chain Coordination Polymer $[\text{Ni}(\text{4,4'}\text{-bipy})(\text{2,4,6-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_n$

YANG Ying-Qun^{*,1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ KANG 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: One dimensional chain nickel(II) coordination polymer has been synthesized with 2,4,6-trimethylbenzoic acid, 4,4'-bipyridine and nickel perchlorate anhydrous, and characterized in the solvent mixture of water and methyl-alcohol. Crystal data for this complex: monoclinic, space group $C2/c$, $a=2.154\ 7(7)$ nm, $b=1.131\ 9(2)$ nm, $c=1.655\ 7(8)$ nm, $\beta=129.66(3)^\circ$, $V=3.108\ 7(19)$ nm³, $D_c=1.370$ g·cm⁻³, $Z=4$, $F(000)=1\ 360$, final GooF=1.042, $R_1=0.034\ 4$, $wR_2=0.078\ 7$. The crystal structure shows that the nickel ion is coordinated with two nitrogen atoms of two 4,4'-bipyridine molecules and four oxygen atoms from two 2,4,6-trimethylbenzoic acid molecules and two water molecules, respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The cyclic voltametric behavior of the complex is also reported. CCDC: 649415.

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

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、信息存储)、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^[2,3]。2,4,6-三甲基苯甲酸是重要的有机合成中间体,用作染料、杀虫剂、医药和光敏引发剂的中间体,还可

用于医药、香料的合成,AC发泡剂的生产,照相制版,分析试剂,是一种用途广泛的有机及无机中间体^[4]。4,4'-联吡啶是一种线状双基刚性配体,无支链,空间位阻少,有较好的桥联作用,它与金属离子在自组装过程中能形成各种一维、二维、及三维空间结构的配位聚合物^[5-9]。为了合成新的功能芳香羧酸镍聚合物,我们利用2,4,6-三甲基苯甲酸、4,4'-联吡啶作配体与高氯酸镍反应合成了一个新配合

收稿日期:2007-06-18。收修改稿日期:2007-08-14。

湖南省重点学科建设资助项目,衡阳师范学院青年项目(No.2003C16)。

*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。

物 $\{[\text{Ni}(\text{4,4' -bipy})(\text{2,4,6-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})\}_n$, 测定了该配合物的晶体结构, 并进行了光谱和电化

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 4,4'-联吡啶为分析纯; 2,4,6-三甲基苯甲酸, 氢氧化钠均为化学纯; 高氯酸镍(自制)。

仪器: 日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$), 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。

1.2 配合物的合成

先将 1 mmol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 、2 mmol 2,4,6-三甲基苯甲酸和 2 mmol 4,4'-联吡啶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 $\text{pH}=6 \sim 7$ 。在温度为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的水浴中反应 5 h。经冷却、过滤后得到绿色固体。将所得固体用甲醇重结晶, 室温下培养晶体, 一个月后得到适合于 X 射线单晶结构分析的绿色晶体。元素分析按 $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NiO}_8$ 的计算值(%): C 59.92, H 6.60, N 4.37;

实测值(%): C 59.84, H 6.59, N 4.36。m.p. 为 $320.0 \sim 322.0^\circ\text{C}$ 。IR 主要吸收峰为: IR 主要吸收峰(cm^{-1}): 3 416(w), 2 922(s), 1 611(vs), 1 541(vs), 1 512(s), 1 493(vs), 1 441(vs), 1 396(vs), 1 221(m), 1 182(vs), 1 074(w), 853(m), 816(vs), 635(m), 606(m), 474(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 $0.10 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm}$ 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 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071 073 \text{ nm}$), 以 ω 扫描方式在 $2.18^\circ \leq \theta \leq 27.89^\circ$ 范围内共收集 11 831 个衍射点, 其中 3 689 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.043 5$), 3 194 个 $I > 2\sigma(I)$ 的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。晶体结构采用直接法解出。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。 $R_1=0.034 4$ 和 $wR_2=0.078 7$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.040 3P)^2 + 1.974 9P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.004$, $S=1.042$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=442 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-267 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。结构解析使用 SHELX-97 程序^[10]完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 649415。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NiO}_8$	V / nm^3	3.108 7(19)
Formula weight	641.39	$D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.37
Color	Green	Z	4
Size / mm	$0.10 \times 0.08 \times 0.06$	$F(000)$	1 360
θ range for data collection / $^\circ$	2.18 to 27.89	$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.677
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	11 831
Space group	$C2/c$	Independent reflections	3 689 ($R_{\text{int}}=0.043 5$)
a / nm	2.154 7(7)	Final GooF	1.042
b / nm	1.131 9(2)	$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.034 4, 0.078 7
c / nm	1.655 7(8)	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.041 7, 0.082 9
$\beta / ^\circ$	129.66(3)	Largest difference peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	442, -267

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 $3 416 \text{ cm}^{-1}$ 附近有一强而宽的吸收峰, 它是水中 OH 的特征吸收峰。在 $1 611$ 和 $1 396 \text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰, 可归属于配位羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动, 与自由配体 2,4,6-三甲基苯甲酸的特征吸收峰 $\nu_{\text{as}}=1 686 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}}=1 436 \text{ cm}^{-1}$ 比较已明显红移; 配合物 $\Delta\nu=215 \text{ cm}^{-1}$

$(\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))$ 大于 200 cm^{-1} , 表明 2,4,6-三甲基苯甲酸以单齿形式与 Ni(II) 配位^[11]。在 $1 541$ 、 $1 441$ 、 816 和 606 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 与自由配体 4,4'-联吡啶的特征峰 ($1 592$ 、 $1 407$ 、 807 和 609 cm^{-1}) 相比发生了移动, 说明 4,4'-联吡啶发生了配位, 这与晶体测试结果是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1, 主要键长和键角列于表 2, 主要氢键列于表 3。

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Ni(1)-O(3)	0.204 96(16)	Ni(1)-O(3A)	0.204 96(16)	Ni(1)-O(2A)	0.206 32(14)
Ni(1)-O(2)	0.206 33(14)	Ni(1)-N(2A)	0.210 65(19)	Ni(1)-N(1)	0.213 93(19)
N(2)-Ni(1A)	0.210 65(19)	O(1)-C(1)	0.125 8(2)	O(2)-C(1)	0.125 80(19)
O(3)-Ni(1)-O(3A)	171.96(6)	O(3)-Ni(1)-O(2A)	92.68(6)	O(3A)-Ni(1)-O(2A)	87.85(6)
O(3)-Ni(1)-O(2)	87.85(6)	O(3A)-Ni(1)-O(2)	92.68(6)	O(2A)-Ni(1)-O(2)	172.38(6)
O(3)-Ni(1)-N(2A)	85.98(3)	O(3A)-Ni(1)-N(2A)	85.98(3)	O(2A)-Ni(1)-N(2A)	93.81(3)
O(2)-Ni(1)-N(2A)	93.81(3)	O(3)-Ni(1)-N(1)	94.02(3)	O(3A)-Ni(1)-N(1)	94.02(3)
O(2A)-Ni(1)-N(1)	86.19(3)	O(2)-Ni(1)-N(1)	86.19(3)	N(2A)-Ni(1)-N(1)	180.0

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H $\cdots$ A	Symmetry code	D-H / nm	H-A / nm	D $\cdots$ A / nm	$\angle$ DHA / ($^\circ$)
O(3)-H(3A) $\cdots$ O(4)	1/2-x, 1/2-y, 1-z	0.085	0.183	0.267 88(19)	173.1
O(3)-H(3B) $\cdots$ O(1)	-x, y, 1/2-z	0.085	0.184	0.265 59(19)	160.3
O(4)-H(4A) $\cdots$ O(1)	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z	0.082	0.186	0.267 19(19)	168.0

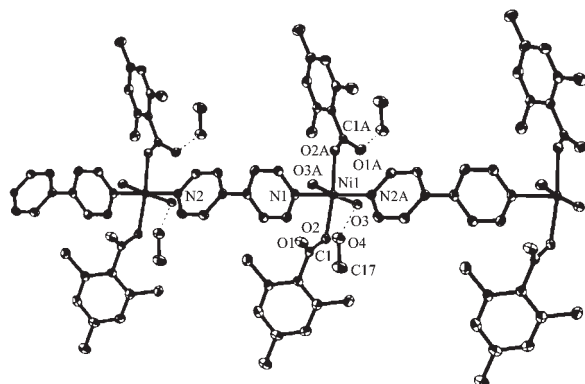


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

从晶体结构图 1 可知,整个分子由中心镍离子、4,4'-联吡啶分子、2,4,6-三甲基苯甲酸根、水分子和甲醇分子构成,并形成了 1 个以镍为中心,以 4,4'-联吡啶分子为桥联,以 2,4,6-三甲基苯甲酸和水分子为端基配体的一维链状配位聚合物。每个 Ni(II)原子与 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子,2 个 2,4,6-三甲基苯甲酸根中的 2 个氧原子及二个水分子的 2 个氧原子配位,形成六配位的变形八面体结构。其中 O(2)、O(2A)、O(3)、O(3A)处于赤道位置,N(1)和 N(2A)处于轴向位置。O(2A)-Ni(1)-O(3)、O(2)-Ni(1)-O(3)、O(2A)-Ni(1)-O(3A)和 O(2)-Ni(1)-O(3A)键角分别为 92.68(6) $^\circ$ 、87.85(6) $^\circ$ 、87.85(6) $^\circ$ 和 92.68(6) $^\circ$,总键角 361.06 $^\circ$ (接近 360 $^\circ$),表明 O(2)、O(2A)、O(3)、O(3A)、Ni(1)几乎在同一个平面上。其平面方程为: $-7.448x$

$-1.526y + 15.489z = 3.3265$,它们到平面的距离分别为: -0.02683 、 -0.03855 、 0.16610 、 -0.2395 、 -0.03454 nm;它们到平面的平均距离为 0.08762 nm;轴向位置的 N(1)与处于赤道位置的 O(2)、O(2A)、O(3)和 O(3A)的键角分别为:O(2A)-Ni(1)-N(1) 86.19(3) $^\circ$ 、O(2)-Ni(1)-N(1) 86.19(3) $^\circ$ 、O(3)-Ni(1)-N(1) 94.02(3) $^\circ$ 和 O(3A)-Ni(1)-N(1) 94.02(3) $^\circ$,它们均接近于 90 $^\circ$ 。又 N(1)-Ni(1)-N(2A) 180.0 $^\circ$,等于 180 $^\circ$,说明 N(1)、Ni(1)和 N(2A)在一条直线上;O(2A)-Ni(1)-O(2) 172.38(6) $^\circ$ 、O(3A)-Ni(1)-O(3) 171.96(6) $^\circ$,它们均偏离 180.0 $^\circ$,说明两组原子 O(2A)、Ni(1)、O(2)和 O(3A)、Ni(1)、O(3)都不完全在一条直线上;镍与氧原子之间键长有一定的差别:Ni(1)-O(2)=0.206 33(14) nm、Ni(1)-O(3)=0.204 96(16) nm,前者键长长于后者的键长,说明羧酸分子中氧原子的配位能力强于水分子中氧原子的配位能力;配位羧基中的 O(1)-C(1)键长 0.125 8(2) nm 与 O(2)-C(1)键长 0.125 80(19) nm 差异较小($\Delta=0.000$ nm,小于 0.003 nm),表明配体 2,4,6-三甲基苯甲酸脱去羧基氢后以单齿形式与镍配位。以上分析可以说明各配位原子与镍(II)之间形成了一个以镍为中心的变形八面体结构。此外,链状结构中 Ni $\cdots$ Ni 之间的距离为 1.131 9 nm,略长于同类结构 $[\text{Ni}(p\text{-CPOA})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 中的距离 0.967 5 nm^[12],这可能是由于其起桥梁作用是 4,4'-联吡啶,而非羧基氧原子的缘故。

配合物中存在氢键,2,4,6-三甲基苯甲酸根中

的未配位的氧原子与甲醇分子及配位的水分子之间通过氢键 $O(4)-H(4A)\cdots O(1)$ 0.267 19(19) nm, 168.0° 和 $O(3)-H(3B)\cdots O(1)$ 0.265 59(19) nm, 160.3° 连接起来; 甲醇分子与配位水分子之间也存在着氢键 $O(3)-H(3A)\cdots O(4)$, 键长为 0.267 88(19) nm, 键角为 173.1° 。氢键作用有利于配合物的稳定。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

图 2 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, 以甲醇和水为溶剂, 配合物的浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 于 $\text{pH}=4.74$ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行测定, 从 0.600~-0.800 V 进行扫描, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看, 仅有一对氧化还原峰, 阴极峰和阳极峰的电位分别是 $E_{\text{pc}}=-0.398 \text{ V}$ 和 $E_{\text{pa}}=0.044 \text{ V}$, 从 $\Delta E=0.442 \text{ V}$ 和 $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}=30.73$ 可判别电解中电子转移是准可逆的; 从 $E_{1/2}=-0.177 \text{ V}$ 大于 $\varphi_{\text{Ni(II)/Ni}}^\ominus=-0.257 \text{ V}$, 可初步判断形成标题配合物后 Ni(II)氧化性增强, 还原性减弱, 较

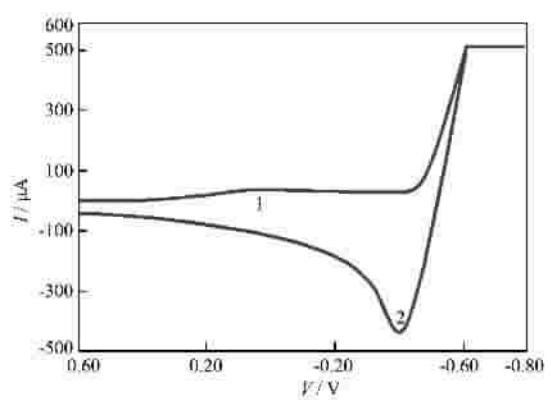


图 2 标题配合物的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammograms of the title complex

难氧化成 Ni(III)化合物, 标题配合物稳定。

参考文献:

- [1] Li M X, Xu Z, You X Z. *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(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(12):1437~1440
- [3] Wang X L, Qin C, Wang E B. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**:439~442
- [4] ZHANG Bi-Song(张必松), YING Tao-Kai(应桃开). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(4):515~519
- [5] LI Chun-Hui(李春辉), SI Shu-Feng(司书峰), WANG Ru-Ji(王如骥), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(5):536~539
- [6] Sun D F, Bi W H, Li X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, **7**:683~687
- [7] Choi Eun Young, Kwon Young-Uk. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**: 538~542
- [8] Liu S X, Li D H, Xie L H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(20): 8036~8040
- [9] Sun C Y, Jin L P. *Polyhedron*, **2004**,**23**:2227~2230
- [10] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [11] Nakamota 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**.
- [12] GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), ZHAO Jing-Gui(赵经贵), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**(9):1073~1076