

4-磺基苯甲酸镍配合物结构多样性与性质研究

张 静 张丽平 朱龙观*
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要: 本文报道 2 个镍/4-磺基苯甲酸/1, 10-邻菲咯啉配合物的合成、表征、结构和性质。配合物 $[\text{Ni}(\text{4-sb})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (2\text{H}_2\text{O})$ (**1**) 是单核结构, 配合物 $[\text{Ni}(\text{phen})_3] \cdot (4\text{-Hsb})(\text{OH})(8\text{H}_2\text{O})$ (**2**) 是 1 个阳离子与阴离子复合物。在这 2 个配合物中金属镍的配位形式均是六配位八面体构型, Ni-N 键长相近。2 个配合物的扩展结构均为三维网络结构。配合物 **2** 中阳离子占据由阴离子与水分子形成的三维网络孔道。配合物 **2** 是一个羧基氢未脱去同时又有氢氧根分子。

关键词: 镍配合物; 4-磺基苯甲酸; 晶体结构; 结构多样性; 分子间作用力

中图分类号: O614.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2008)01-0027-05

Diverse Structures and Properties of 4-sulfobenzoate Nickel(II) Complexes

ZHANG Jing ZHANG Li-Ping ZHU Long-Guan*
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Two diverse complexes, $[\text{Ni}(\text{4-sb})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (2\text{H}_2\text{O})$ (**1**) and $[\text{Ni}(\text{phen})_3] \cdot (4\text{-Hsb})(\text{OH})(8\text{H}_2\text{O})$ (**2**) where 4-sb is 4-sulfobenzoate dianion and phen is 1,10-phenanthroline, have been synthesized and characterized by elemental analyses, TGA, molar conductance, UV-Vis, fluorescent spectra and single-crystal structure determination. Complex **1** is a monomer, while complex **2** is a cation-anion species. Nickel atoms in both complexes afford an octahedral coordination geometry and all Ni-N lengths are close. Two extending structures for complexes **1** and **2** are three-dimensional hydrogen-bonding network. The cations in complex **2** occupy the three-dimensional channels constructed by anions and water molecules. Interestingly, co-existence of base and acid in complex **2** is observed. CCDC: 652054, **1**; 652055, **2**.

Key words: nickel(II) complex; 4-sulfobenzoate; crystal structure; structural diversity; intermolecular force

0 引 言

近 10 多年来, 人们对对苯二甲酸配位聚合物化学进行了广泛研究, 已合成了大量配合物并进行了多种潜在功能特性的应用研究^[1-4]。近几年人们对含有磺酸基与羧基配体的配合物表现出了浓厚的兴趣^[5-8]。磺基苯甲酸具有一个磺酸基和一个羧基, 由于磺基的配位能力、配位方式以及空间配位取向与羧基有很大差异, 因此由磺基苯甲酸形成的配合

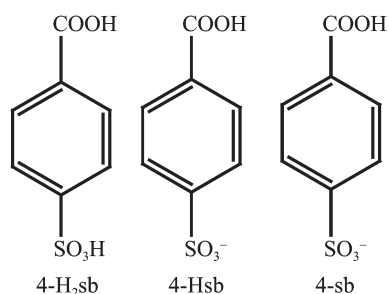
物与苯二甲酸配合物在分子结构、网络扩展结构、氢键与芳环堆积等方面均可能表现出差异^[9-12]。4-磺基苯甲酸配合物由游效曾等合成过 3 个^[13,14], 其余 16 个配合物为本实验室报道 (CSD, Jan 2007 update; Allen, 2002)^[15]。本文报道 2 个镍(II)/4-磺基苯甲酸/1, 10-邻菲咯啉配合物, $[\text{Ni}(\text{4-sb})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (2\text{H}_2\text{O})$ (**1**) 和 $[\text{Ni}(\text{phen})_3] \cdot (4\text{-Hsb})(\text{OH})(8\text{H}_2\text{O})$ (**2**), 配合物 **2** 中 4-磺基苯甲酸羧基的氢未脱去、分子中有氢氧根存在, 形成文献较少报道的酸碱共存配合物。

收稿日期: 2007-07-09。收修改稿日期: 2007-11-27。

国家自然科学基金资助项目(No.50073019)。

*通讯联系人。E-mail: chezlg@zju.edu.cn

第一作者: 张 静, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 磺基苯甲酸化学与生物活性。



式 1 4-磺基苯甲酸的存在形式

Scheme 1 Structural forms of the 4-sulfobenzoate

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1,10-邻菲咯啉, 分析纯; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; 4-磺基苯甲酸钾, 98%, 购于 Acros 公司。ThermoFinnigan Flash EA1112 元素分析仪; Nicolet Nexus 470 红外光谱分析仪 (KBr 压片); NETZSCH STA 409 热分析仪 (N_2 气氛, 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氧化铝坩埚); SPECORD 2000 UV-Vis 电子光谱仪; DDS-11A 型电导率仪; Hitachi 850 荧光光谱仪。

1.2 配合物合成

配合物 $[\text{Ni}(\text{4-sb})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (2\text{H}_2\text{O})$ (**1**) 合成。将 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.124 g, 0.50 mmol), 4-磺基苯甲酸钾 ($\text{K}(\text{4-Hsb})$, 0.121 g, 0.50 mmol), 1,10-邻菲咯啉 (0.097 g, 0.50 mmol) 和水 (15 mL) 放入 30 mL 特氟隆管并密封在不锈钢反应釜中, 于 423 K 温度下反应 2 d。自然冷却后过滤得到蓝色晶体。元素分析实验值 (%): C 44.83; H 4.04; N 5.43; 按化学式 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_9\text{S}$ 计算理论值 (%): C 44.65; H 3.94; N 5.48。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 1586(s), 1519(s), 1212(s), 1120(s), 1040(s), 1012(s), 867(m), 847(m), 776(m), 748(s), 727(s), 699(m), 645(m), 568(w), 491(m), 427(w)。

配合物 $[\text{Ni}(\text{phen})_3] \cdot (\text{4-Hsb}) \cdot (\text{OH}) \cdot (8\text{H}_2\text{O})$ (**2**) 合成。将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.119 g, 0.50 mmol), 4-磺基苯甲酸钾 (0.120 g, 0.50 mmol), 1,10-邻菲咯啉 (0.098 g, 0.50 mmol) 和水 (15 mL) 放入 30 mL 特氟隆管并密封

在不锈钢反应釜中, 在 423 K 温度下反应 2 d。自然冷却后得澄清溶液, 此溶液在室温下自然挥发 7 d 后析出红色晶体。元素分析实验值 (%): C 53.11; H 4.69; N 8.40; 按化学式 $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{NiO}_{14}\text{S}$ 计算理论值 (%): C 53.71; H 4.82; N 8.74。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 1685(s), 1587(w), 1517(s), 1425(vs), 1225(s), 1194(s), 1144(m), 1104(m), 1033(m), 1010(s), 845(s), 725(vs), 668(w), 643(m), 558(w), 427(w)。

配合物 **1** 的合成可以用原料物质的量比 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{K}(\text{4-Hsb}) : \text{phen} : \text{NaOH} = 1:1:1:1$ 或 $1:1:1:2$ 水热或溶液混合法获得。配合物 **2** 合成时原料物质的量比为 $\text{NiCl}_2 : \text{K}(\text{4-Hsb}) : \text{phen} = 1:1:1$, $1:1:2$ 或 $1:1:3$ 。由此可见, 用 NiCl_2 来作为起始原料合成配合物 **1** 和 **2** 的关键是否加碱; 实验表明加碱导致 $\text{K}(\text{4-Hsb})$ 完全脱氢。用原料物质的量比 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{K}(\text{4-Hsb}) : \text{phen} = 1:1:1$, 不加碱时水热合成得到配合物 **1**, 但原料物质的量比 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{K}(\text{4-Hsb}) : \text{phen} = 1:1:3$ 时得到配合物 **2**。用硫酸镍作原料进行合成实验未能获得含 4-磺基苯甲酸配合物单晶; 用硝酸镍作原料合成得到配合物 **2**。另外还做了其他多方面的探索, 例如水的量、反应时间、反应温度等, 但未能获得其他含 4-磺基苯甲酸配合物晶体。

1.3 晶体结构测定

选取化合物 **1** 和 **2** 的大小分别为 $0.05\text{ mm} \times 0.21\text{ mm} \times 0.32\text{ mm}$ 和 $0.11\text{ mm} \times 0.15\text{ mm} \times 0.19\text{ mm}$ 的单晶, 室温下用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\text{ 073 nm}$) 收集衍射数据。衍射数据进行了经验吸收和 L_p 校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序用直接法解出, 非氢原子和氢原子分别采用各向异性和各向同性热参数修正。氢原子的处理如下: 与碳相连氢原子理论加氢, 部分与氧相连的氢原子从差值 Fourier 图上找出, 其余 H 原子理论加氢, 配合物 **1** 中磺基无序。结构精修与画图采用 WinGX 程序包^[16]。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 652054, **1**; 652055, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学与结构测定数据Table 1 Crystal data and details of structural determination of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_9\text{S}$	$\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{NiO}_{14}\text{S}$
Formula weight	511.13	961.63
Crystal color, shape	Blue / plate	Red / block
Crystal size / mm	$0.05 \times 0.21 \times 0.32$	$0.11 \times 0.15 \times 0.19$

续表 1

Space group	Monoclinic, $I2/a$	Triclinic, $P\bar{1}$
a / nm	0.990 80(13)	1.282 54(7)
b / nm	1.762 8(2)	1.324 02(7)
c / nm	1.234 35(14)	1.411 28(8)
$\alpha / (^{\circ})$		89.126(1)
$\beta / (^{\circ})$	103.652(8)	69.004(1)
$\gamma / (^{\circ})$		80.867(1)
V / nm^3	2.095 0(4)	2.206 8(1)
Z	4	2
$D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.620	1.447
T / K	295±2	295±2
μ / mm^{-1}	1.082	0.562
$\theta \text{ range} / (^{\circ})$	2.4~25.2	1.6~25.0
Measured reflections	5 431	11 641
Unique reflections	1 883	7 671
Observed reflections	1 581	6 647
$F(000)$	1 056	1 004
R_1 and wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.037, 0.091	0.054, 0.154
R_1 and wR_2 (all data)	0.045, 0.096	0.061, 0.161
Number of variables	174	589
Goodness of fit (GOF)	0.978	1.062
Largest difference peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	511, -440	743, -340

2 结果与讨论

2.1 溶解性、摩尔电导与热分析

配合物 **1** 能溶于甲醇、乙醇、二甲亚砜和 N,N' -二甲基甲酰胺,但不溶于水,丙酮和二氯甲烷。配合物 **2** 溶于甲醇、乙醇、水和二甲亚砜,但不溶于丙酮和二氯甲烷。

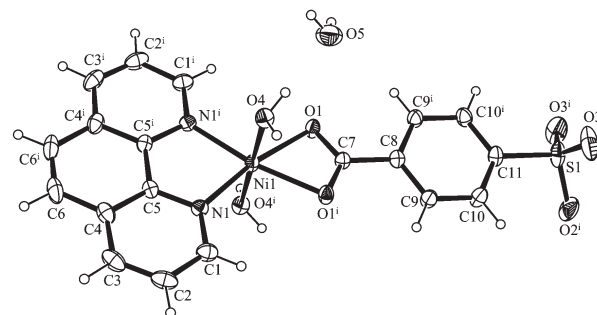
摩尔电导测定在甲醇中进行,配合物的浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。配合物 **1** 的摩尔电导为 $7.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,表明配合物 **1** 是非电解质^[17];配合物 **2** 的摩尔电导为 $158.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,表明配合物 **2** 为 1:2 的电解质^[17]。

配合物 **1** 的差热分析表明,有 2 个失水平台,63~120 $^{\circ}\text{C}$,失去 3 个水;143~180 $^{\circ}\text{C}$,失去 1 个水,总计失重为 13.6%,理论计算失去 4 个水为 14.1%,实验与理论计算值一致。配合物 **1** 大概在 365 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解。配合物 **2** 的差热分析表明,有 2 个失水平台,从室温到 106 $^{\circ}\text{C}$ 以及从 241~277 $^{\circ}\text{C}$ 共失重 15.8%,与理论计算失 8 个水(15.0%)基本符合。

2.2 结构讨论

单晶结构表明配合物 **1** 是一个单核结构(图 1

和表 2),结构中磺酸基无序。中心金属镍为 6 配位,具有八面体配位几何结构,6 个配位原子来自 1 个 phen 的 2 个氮,2 个水分子和 1 个羧基的 2 个氧。4-sb 中的羧基为螯合配位,而磺酸基则不配位。这是第 1 个金属与配体个数比 $\text{M}:\text{phen}=1:1$ 的单核 4-磺基苯甲酸配合物,目前文献发表的含 phen 和 4-sb 又具有 $\text{M}:\text{phen}=1:1$ 的配合物为双核、一维或二维配位聚合物。配合物中有丰富氢键形成,配位水分子与晶格水和羧基形成氢键,晶格水与磺基形成氢键,分子的氢键网络形成三维结构。分子间 phen 之



Symmetry code: $^i 0.5-x, y, 2-z$

图 1 配合物 **1** 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of **1**

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

Complex 1					
Ni1-O1	0.211 5(2)	Ni1-O4	0.207 3(2)	Ni1-N1	0.204 6(2)
O1-Ni1-O1 ⁱ	62.24(11)	O1-Ni1-O4	91.73(9)	O1-Ni1-O4 ⁱ	88.00(9)
O1-Ni1-N1	170.16(9)	O1-Ni1-N1 ⁱ	108.06(9)	O4-Ni1-O4 ⁱ	179.68(11)
O4-Ni1-N1	89.43(9)	O4-Ni1-N1 ⁱ	90.81(9)	N1-Ni1-N1 ⁱ	81.69(14)
Complex 2					
Ni1-N1	0.209 4(3)	Ni1-N2	0.209 7(3)	Ni1-N3	0.209 5(3)
Ni1-N4	0.209 5(3)	Ni1-N5	0.207 9(3)	Ni1-N6	0.209 6(3)
N1-Ni1-N2	79.58(11)	N1-Ni1-N3	93.38(11)	N1-Ni1-N4	169.43(10)
N1-Ni1-N5	92.96(10)	N1-Ni1-N6	95.83(10)	N2-Ni1-N3	91.17(11)
N2-Ni1-N4	92.24(10)	N2-Ni1-N5	95.00(11)	N2-Ni1-N6	173.19(10)
N3-Ni1-N4	79.99(10)	N3-Ni1-N5	171.86(10)	N3-Ni1-N6	94.13(10)
N4-Ni1-N5	94.43(10)	N4-Ni1-N6	92.88(10)	N5-Ni1-N6	80.13(10)

Symmetry code: ⁱ 0.5-x, y, 2-z.

间以及 phen 与 4-sb 之间均有 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用。

配合物 2 由阳离子 $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ 、阴离子 4-Hsb、OH⁻ 和水分子构成(图 2)。阳离子 $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ 中的中心金属原子由 6 个氮原子配位,形成 1 个八面体构型, Ni-N 键长与配合物 1 中的 Ni-N 键长相近,也与其他含 $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ 阳离子结构的 Ni-N 键长相近^[18,19]。借助于 Mercury 程序分析,配合物中阴离子和水分子形成有孔道的三维氢键网络,阳离子则占据这些孔道。阳离子之间存在弱的 $\pi \cdots \pi$ 堆积,吡啶环之间的环心到环心的间距为 0.382 4(2) 和 0.384 6(2) nm。

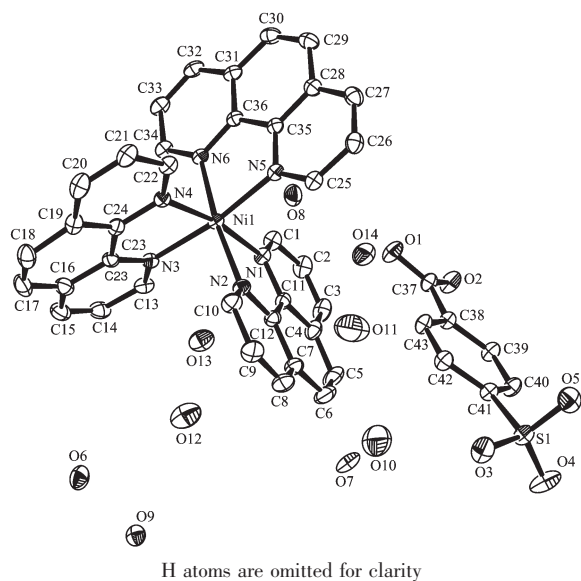


图 2 配合物 2 的分子结构

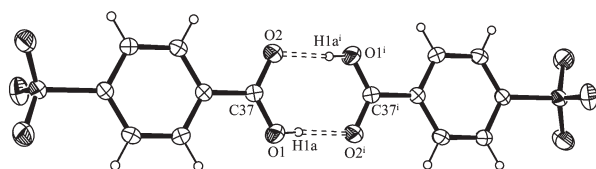
Fig.2 Molecular structure of 2

配合物 2 的结构从表面上看似乎为 $[\text{Ni}(\text{phen})_3] \cdot (4\text{-sb}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 更合理,但多种表征手段的应用与分析表明: $[\text{Ni}(\text{phen})_3] \cdot (4\text{-Hsb}) \cdot (\text{OH}) \cdot (8\text{H}_2\text{O})$ 是合理的,主要的理由如下:

(1) IR 证据:配合物 1 在 1 650~1 720 cm^{-1} 无吸收峰,表明配合物的羧基脱氢,晶体结构解析确实如此;但配合物 2 在 1 685 cm^{-1} 有一个强的吸收峰,表明 4-磺基苯甲酸羧基上的质子未脱去,且发生了红移。

(2) 电导证据:配合物 2 在甲醇中的摩尔电导测定表明,配合物 2 的形式应该为 1:2,这与有 1 个 4-Hsb⁻ 与 1 个 OH⁻ 相符。

(3) X 射线结构分析证据:从单晶 X 衍射分析得知,阴离子 4-Hsb 形成双聚结构($\text{O1-H1a} \cdots \text{O2}^i$, 氢键键长 0.260 7(4) nm,键角 166(5) $^{\circ}$,对称操作码 $i-x+1, -y, -z+1$),这种双聚结构必有氢键形成,因此羧基上的氢未脱掉;从电荷平衡看必有另一阴离子,只有 OH⁻ 一种可能性,因为我们用 NiCl_2 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 作为起始原料获得的晶体结构相同,不可能有 Cl^- 或 NO_3^- 。这也是为什么在 IR 上配合物 2 的羧基峰红移,原因在于形成了双聚结构(图 3)。如果对配合物 2 进行加热,在脱去部分水后双聚结构就会破坏,例如在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h,IR 显示羧基特征峰出现在 1 708 cm^{-1} ,很明显双聚结构破坏,表明配合物 2 中羧基氢确实未脱去。事实上文献^[20-23]中已有多个酸碱共存分子报道。



Symmetry code: $i -x+1, -y, -z+1$

图3 配合物2中4-Hsb通过氢键形成的双聚体

Fig.3 Dimer formed by 4-Hsb anions through hydrogen bonds in 2

2.3 紫外与荧光光谱

配合物1和2在甲醇中的UV-Vis吸收谱类似(浓度为 $4.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),配合物1的吸收在204.5, 232.5, 272.5 nm,配合物2在204, 228, 270 nm(图4);配合物1的吸收峰较配合物2稍有红移,但强度有较大差别,这是因为配合物2中Ni:phen为1:3,而配合物1为1:1。两个配合物的这些紫外吸收峰是 $\pi-\pi^*$ 跃迁,由配体phen引起(游离配体phen在乙醇中的紫外吸收峰为230和264 nm)^[24]。

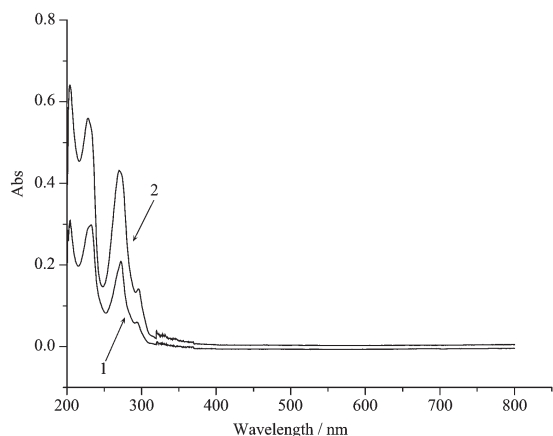


图4 配合物1和2在甲醇中的UV-Vis谱

Fig.4 Spectra of UV-Vis of complexes 1 and 2 in methanol

配合物1和2的固体荧光在室温下测定,两者的发射光谱类似($\lambda_{\text{ex}}=220 \text{ nm}$):显示1个峰,在470 nm;强度相似。这个峰由配体4-磺基苯甲酸引起,表明这2个配合物只显示配体的荧光发射,不存在配体-金属或配体-配体的荧光发射。这也可以看出,紫外的吸收由phen引起,而荧光则由4-磺基苯甲酸引起。

参考文献:

- [1] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2334~2375
- [2] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705~714
- [3] Eddaoudi M, Moler D B, Li H, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**:319~330
- [4] Yaghi O M, Li H, Davis C, et al. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**: 474~484
- [5] LI Wen-Ge(李文戈), WANG Zuo-Wei(王作为), CAI Ya(蔡亚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(12):1857~1860
- [6] Lu Z D, Wen L L, Yao J, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2006**, **8**: 847~853
- [7] Li F F, Ma J F, Song S Y, et al. *Cryst. Grow. Des.*, **2006**, **6**: 209~215
- [8] (a) Fan S R, Zhu L G. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:7935~7942
(b) Fan S R, Zhu L G. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:6785~6793
- [9] Fan S R, Zhu L G. *J. Mol. Struct.*, **2007**, **827**:188~194
- [10] Ying S M, Mao J G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:1270~1276
- [11] Su W, Bi W H, Li X, et al. *Acta Crystallogr.*, **2005**, **C61**:m16~m18
- [12] Zhang L P, Zhu L G. *Cryst. Eng. Comm.*, **2006**, **8**:815~826
- [13] Yuan R X, Xiong R G, Xie L Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, **4**:384~387
- [14] Xiong R G, Zhang J, Chen Z F, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:780~782
- [15] Allen F H. *Acta Crystallogr.*, **2002**, **B58**:380~388
- [16] Farrugia L J. *J. Appl. Cryst.*, **1999**, **32**:837~838
- [17] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**:81~122
- [18] Yan G B. *Acta Crystallogr.*, **2006**, **E62**:m2664~m2665
- [19] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), CHEN Zhi-Min(陈志敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(6):303~306
- [20] Lee E S, Keo J S, Kim K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**: 2699~2701
- [21] Burshtein I F, Gerbeleu N V, Bologa O A, et al. *Zh. Strukt. Khim.*, **1992**, **32**:177~180
- [22] Wang X Q, Liu L M, Cheng H, et al. *Chem. Commun.*, **1999**: 2531~2532
- [23] Zhang K L, Shi Y J, You X Z, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**, **743**:73~77
- [24] HAO Yu-Ying(郝玉英), LI Jie(李洁), GAO Zhi-Xiang(高志翔), et al. *Chinese J. Luminescence (Faguang Xuebao)*, **2006**, **27**:254~258