

吡嗪-2,3,5,6-四甲酸镍配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的水热合成、结构及性质

杨爱红 房素荣 张燕平 高洪苓* 崔建中*
(天津大学化学系, 天津 300072)

关键词: 镍配合物; 吡嗪-2,3,5,6-四甲酸; 氢键; 脱羧

中图分类号: O614.81³ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)03-0487-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a Nickel(II) Complex of Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic Acid

YANG Ai-Hong FANG Su-Rong ZHANG Yan-Ping GAO Hong-Ling* CUI Jian-Zhong*
(Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: A complex of nickel(II) with pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid and 2,2'-bipyridine, [Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)], was synthesized by hydrothermal reaction of Ni(NO₃)₂·6H₂O with pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid and 2,2'-bipyridine at 160 °C and characterized by elemental analysis, IR and X-ray diffraction single crystal structure determined. The crystal belongs to Monoclinic system, with space group P2₁/c, *a*=1.3279(7) nm, *b*=1.2797(7) nm, *c*=1.1614(7) nm; β =113.435(8) °; *V*=1.8106(17) nm³, *Z*=4. The coordination environment of nickel(II) ion is a distorted octahedral geometry. The title complex is a mononuclear structure which is assembled into 3D supramolecular architecture by strong hydrogen bonds. CCDC: 661507.

Key words: nickel complex; pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid; hydrogen bonds; decarboxylation

吡嗪羧酸类配合物的研究在无机化学、生物模拟及分析化学等学科领域内都有重要的理论意义和应用前景。近年来, 大量有趣的具有电学、磁性及光谱性质和生物活性的吡嗪羧酸类配合物被合成出来^[1~4], 探索这类配合物的有效合成路径, 研究其结构性质, 识别不同环境下小分子水簇以验证和校准对各形态水的研究吸引了人们的注意力^[5~6]。吡嗪四甲酸配体不仅具有不同功能的配位原子 N 和 O, 并且有 4 个羧基, 具有多个配位点, 羧基氧原子的配位模式多样性, 可采用单齿、双齿、三齿及四齿桥联模式, 可以和不同的金属原子形成稳定的配合

物。在不同的 pH 值下羧酸又因去质子化程度不同, 带来附加的配位模式, 因此羧酸配体在不同条件下, 如调节溶液 pH 值、加入中性小分子配体、改变溶剂、改变反应的温度等, 可以形成零维, 一维, 二维, 三维等结构多样的配合物。

但是文献中对吡嗪-2,3,5,6-四甲酸(ptcH₄)的配合物研究报道很少^[5~8], 特别是含有 2,2'-联吡啶(bpy)作为第二种配体的配合物的研究尚未见文献报道, 本文选择吡嗪-2,3,5,6-四甲酸为配体与 Ni(NO₃)₂·6H₂O 反应, 合成了新配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)], 解析了其单晶结构, 讨论了配合物的结构特

收稿日期: 2007-10-10。收修改稿日期: 2007-12-24。

* 通讯联系人。E-mail: cuijianzhong@tju.edu.cn

第一作者: 杨爱红, 女, 31岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物。

点和性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

元素分析用 Perkin-Elemer 240 型元素分析仪完成; 单晶结构用 BRUKER SMART 1000 CCD X-射线单晶衍射仪测定; 红外光谱用 Magna-560 FTIR 型红外光谱仪测定(KBr 压片)。ptcH₄ 是根据文献^[9]由四甲基吡嗪合成; 其它所用试剂均为分析纯。

1.2 配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的合成

将 0.2 mmol (0.0520 g) ptcH₄, 0.2 mmol (0.0312 g) bpy, 0.2 mmol (0.0582 g) Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 10 mL H₂O 加入到 25 mL 水热反应釜中, 在 160 °C 的温度下恒温反应 24 h, 以 3 °C·h⁻¹ 降温至 100 °C, 再以 1 °C·h⁻¹ 降温至室温。所得产物用水洗 2 次。选出的长方体状单晶体进行 X-ray 单晶衍射结构测定。配合

物的产量为 0.0518 g, 产率为 53%。元素分析结果, 实验值(%): C 44.21; H 2.42; N 11.57; 按照 C₁₈H₁₂N₄ NiO₃ 计算的理论值(%): C 44.35; H 2.46; N 11.50。

1.3 配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的结构测定

选取大小 0.20 mm × 0.18 mm × 0.14 mm 的单晶, 用 BRUKER SMART 1000 CCD X-射线单晶衍射仪, 采用石墨单色器的 Mo K 辐射 ($\lambda = 0.071073$ nm) 作为衍射光源, 在 293(2) K 温度下, 以 - 扫描方式, 在 1.67° ~ 25.01°, 15° h 14, -15° k 13, -11° l 13 范围内, 收集衍射数据。配合物由直接法解出(SHELXS-97)^[10], 以理论方法加氢, 使用 SHELXL-97 程序对结构进行精修^[11]。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。主要晶体学数据列于表 1。

CCDC: 661507。

表 1 配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for [Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]

Empirical formula	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ NiO ₃	Z	4
Formula weight	487.03	D _c / (g·cm ⁻³)	1.787
Crystal size / mm	0.20 × 0.18 × 0.14	μ / mm ⁻¹	1.139
Temperature / K	293(2)	F(000)	992
Crystal system	Monoclinic	range / (°)	1.67~25.01
Space group	P2 ₁ /c	Reflections collected / unique	9 197 / 3 188
a / nm	1.3279(7)	Goodness of fit on F ²	1.065
b / nm	1.2797(7)	R	0.0299
c / nm	1.1614(7)	wR	0.0686
β / (°)	113.435(8)	Parameters	297
V / nm ³	1.8106(17)	r _{max} , r _{min} / (e·nm ⁻³)	350, -229

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内测定了配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的 IR 谱。谱图中 3278 cm⁻¹ 处的吸收峰为分子中配位水的振动吸收; 1720 cm⁻¹ 处的吸收峰为未配位的羧基伸缩振动吸收峰, 因配合物生成, 共轭体系的共平面性被偏离, C=O 吸收频率移向了较高波数; 1583 cm⁻¹ 和 1442 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为配位羧酸根的对称和反对称伸缩振动吸收峰, 而且吸收峰在较低波数也说明了羧基参与了配位; 769 cm⁻¹ 为 bpy 的吡啶环的特征振动吸收峰。[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的红外光谱分析与其晶体结构解析结果一致。

2.2 晶体结构

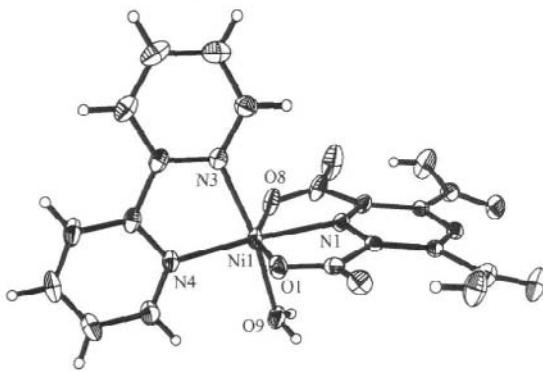
配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的晶体结构如图 1 所示。由图 1 可见, [Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]分子为单核配合物, 中心原子 Ni(II) 为六配位, 1 个三齿的 ptcH₂²⁻(ONO)、1 个双齿的 bpy(NN) 和一个水分子分别与 Ni(II) 配位, 其主要键长和键角列于表 2。Ni(II) 的配位构型为变形八面体, 其中 N(1), N(4), O(1) 和 O(8) 构成赤道平面, 它们的扭转角是 -4.37(9)°, 可以认为它们基本处于同一平面上。bpy 上的 N(3) 和配位水分子在轴向位置与 Ni(II) 配位。赤道平面与 ptcH₂²⁻ 的吡嗪环几乎共面, 赤道平面与 bpy 的吡啶环几乎垂直。在配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]中, Ni-N 键键长介于 0.2017(3)~0.2036(3) nm 之间, Ni-O 键键长介于 0.2062(2)~0.2087(2) nm 之间, Ni-N 键长要比 Ni-O

表2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the title complex

Ni(1)-N(4)	0.201 7(3)	Ni(1)-N(3)	0.203 6(3)	Ni(1)-O(9)	0.207 2(2)
Ni(1)-N(1)	0.202 2(2)	Ni(1)-O(1)	0.206 2(2)	Ni(1)-O(8)	0.208 7(2)
N(4)-Ni(1)-N(1)	174.85(9)	N(3)-Ni(1)-O(1)	94.17(9)	N(4)-Ni(1)-O(8)	107.27(10)
N(4)-Ni(1)-N(3)	79.82(10)	N(4)-Ni(1)-O(9)	91.19(9)	N(1)-Ni(1)-O(8)	76.65(9)
N(1)-Ni(1)-N(3)	103.79(9)	N(1)-Ni(1)-O(9)	85.47(8)	N(3)-Ni(1)-O(8)	89.26(10)
N(4)-Ni(1)-O(1)	98.96(9)	N(3)-Ni(1)-O(9)	170.04(9)	O(1)-Ni(1)-O(8)	153.73(8)
N(1)-Ni(1)-O(1)	77.24(8)	O(1)-Ni(1)-O(9)	91.45(9)	O(9)-Ni(1)-O(8)	89.33(9)

键长短,说明N的配位能力要比O要强,这与以往的文献报道一致^[12]。

图1 配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]的分子结构图Fig.1 Molecular structure of the complex for
[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]

在配合物[Ni(ptcH₂)(bpy)(H₂O)]中,每个ptcH₄分子失去2个羧基上的氢原子,以ptcH₂²⁻配位,ptcH₂²⁻的3,5位羧基氧原子没有与Ni(II)配位,而是分别与2个相邻的bpy上的氢原子形成氢键;ptcH₂²⁻的2位羧酸根上的2个氧原子分别与相邻的bpy的

6,6位N上的氢原子形成氢键。如图2所示。另外,沿a轴方向,与Ni(II)配合的水分子上的2个氢原子分别与相邻的ptcH₂²⁻上未配位2个羧基氧形成O-H...O氢键。主要氢键键长和键角列于表3,均与文献报道的键长键角数据符合^[13]。由于氢键的作用,使得配合物构成稳定的三维网状结构。

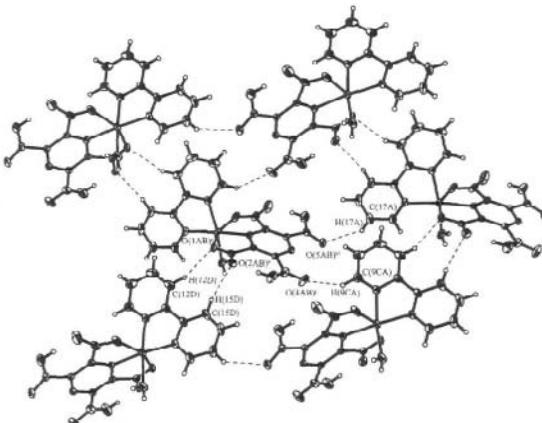


图2 氢键连接的配合物ab平面的二维层状结构

Fig.2 2D layer structure of the complex along ab plane connected by hydrogen bonds

表3 配合物的氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for the title complex

Donor-H...acceptor	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	D-H...A / (°)
C(9CA)-H(9CA)...O(4AB) ⁱ	0.093 0(3)	0.251 5(6)	0.327 5(8)	139.2(2)
C(12D)-H(12D)...O(1AB) ⁱⁱ	0.093 0(4)	0.254 4(8)	0.337 0(9)	148.22(22)
C(15D)-H(15D)...O(2AB) ⁱⁱ	0.093 1(4)	0.237 9(2)	0.325 0(5)	155.72(22)
C(17A)-H(17A)...O(5AB) ⁱⁱⁱ	0.093 1(4)	0.249 9(4)	0.327 1(7)	140.45(20)
O(9)-H(9A)...O(4) ^v	0.076 2(30)	0.197 4(32)	0.273 4(17)	175.26(363)
O(9)-H(9B)...O(5) ^v	0.083 4(38)	0.186 7(38)	0.270 0(3)	177.35(359)

Symmetry code: ⁱ -x, y-0.5, -z+1.5; ⁱⁱ 1-x, -0.5+y 1.5-z; ⁱⁱⁱ 1+x, y, z; ^{iv} -x, -y+1, -z+1.

另外,据文献报道,ptcH₄与金属盐在水热条件下生成配合物时会出现脱羧现象,Brown University的Yigit在120℃的水热条件下,铜盐与ptcH₄反应

时脱去了2个羧基^[14]。本文在160℃的高温条件下镍(II)盐与ptcH₄反应未出现脱羧现象,说明温度可能不是脱羧的主要原因。该反应是在pH=3的条件

下进行的, ptcH_2^{2-} 3,5 位 2 个羧基的氢原子没有解离, 并且形成了氢键, 推测可能是氢键的形成对这 2 个羧基起到了稳定作用。目前为止, 人们对脱羧的确切机理还有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Li X H, Shi Q, Hu M L, et al. Inorg. Chem. Commun., 2004, 7:912~914
- [2] Bedibide G, Castillo O, Luque A, et al. Inorg. Chem. Commun., 2003, 6:1224~1227
- [3] Zhang X M, Fang R Q. Inorg. Chem., 2005, 44:3955~3959
- [4] Wang F Q, Zheng X J, Wan Y H, et al. J. Mol. Struct., 2006, 798:155~161
- [5] Ghosh S K, Bharadwaj P K. Eur. J. Inorg. Chem., 2005:4880~4885
- [6] Ghosh SK, Bharadwaj PK. Inorg. Chem., 2004, 43:6887~6889
- [7] Ghosh S K, Fallah M S E, Ribas J, et al. Inorg. Chim. Acta, 2006, 359:468~474
- [8] Ghosh S K, Bharadwaj P K. J. Mol. Struct., 2006, 796:119~122
- [9] Wolff L, Deutsch B. Chem. Ges., 1887, 20:425
- [10] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [11] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [12] JIANG Yi-Min(蒋毅民), YIN Xiu-Ju(银秀菊). Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2001, 17(7):589~592
- [13] GAO Hong-Ling(高洪苓), ZHANG Hong(张虹), KANG Huai-Ping(康怀萍), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2007, 23(6):1099~1102
- [14] Yigit M V, Wang Y, Moulton B, et al. Cryst. Growth Des., 2006, 6:829~832