

研究简报

双链镍配位聚合物 $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(3,5\text{-DMBA})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(3,5\text{-DMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ 的水热合成、晶体结构及其热稳定性

李 薇^{*1} 李昶红² 杨颖群¹ 谢和平²

(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; 晶体结构; 热稳定性分析

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0934-04

Hydrothermal Synthesis, Structure and Thermal Stability of Double Chains Nickel Coordination Polymer $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(3,5\text{-DMBA})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(3,5\text{-DMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

LI Wei^{*1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ XIE He-Ping²

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

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

Abstract: One double chains nickel(II) coordination polymer has been synthesized and characterized in the solvent mixture of water and methanol with 3,5-dimethylbenzoic acid, 4,4'-bipyridine and nickel perchlorate anhydrous. Crystal data for this complex: Triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=1.134\ 49(12)$ nm, $b=1.137\ 81(12)$ nm, $c=1.238\ 25(13)$ nm; $\alpha=100.374\ 0(10)^\circ$, $\beta=109.481\ 0(10)^\circ$, $\gamma=101.403\ 0(10)^\circ$, $V=1.423\ 8(3)$ nm³, $D_c=1.314$ g·cm⁻³, $Z=1$, $F(000)=592$, final GooF=1.029, $R_1=0.039\ 6$, $wR_2=0.106\ 4$. The complex involves two solvent molecules, two waters or two methanols. There are double similar structure chains in the whole crystal structure. The crystal structure shows that the nickel ion is coordinated with two nitrogen atoms of one 4,4'-bipyridine molecule and four oxygen atoms from two 3,5-dimethylbenzoic acid molecules and two methanol (or water) molecules respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The two chains linked with hydrogen bond, forming three dimensional network double chains structures. The result of TG analysis shows that the title complex was stable under 210.0 °C. CCDC: 724509.

Key words: nickel(II) complex; crystal structure; thermal stability analysis

配位聚合物由于其在分子识别、催化、光电性质和磁性等方面表现出的独特性能,近年来已引起人们的极大关注^[1-3]。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^[4,5]。而氢

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(如光、

收稿日期:2008-10-14。收修改稿日期:2009-03-02。

湖南省科技厅重点项目(No.2008FJ3023),衡阳师范学院青年骨干基金项目(2006),湖南省重点建设学科资助项目。

*通讯联系人。E-mail:li_weihnxy@yahoo.com.cn

第一作者:李 薇,女,35岁,副教授;研究方向:有机合成及配位化学。

电、磁、生物活性等)性质和功能,开阔它们的应用前景^[6-8]。为了合成新的功能配位聚合物,本文以 3,5-二甲基苯甲酸与 4,4'-联吡啶为配体合成了双链镍配位聚合物 $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(3,5\text{-DMBA})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(3,5\text{-DMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$,并对配合物进行了光谱和热稳定性分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:4,4'-联吡啶(bipy)为分析纯;3,5-二甲基苯甲酸(3,5-DMBA);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(4 000~400 cm^{-1}),Bruker SMART Apex-II 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,PRT-2 型热重分析仪(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

先将 1 mmol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 、2 mmol 3,5-二甲基苯甲酸分别配成热的甲醇水溶液,然后混合在一起,加热搅拌 4~5 h。冷至室温后将其全部转移到 25 mL 水热釜内;同时向水热釜中加入 1 mmol 4,4'-联吡啶,用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液至 $\text{pH}=6.0\sim$

7.0。搅拌后,于 235 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 72h,然后以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温。开釜后得适合于 X 射线单晶结构分析的蓝色晶体。元素分析按 $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_{12}$ 的计算值(%):C 61.84,H 5.73,N 4.97;实测值(%):C 61.79,H 5.72,N 4.96。m.p.为 289.5~291.0 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 485(w),2 916(s),1 609(vs),1 541(vs),1 491(s),1 396(vs),1 418(vs),1 396(vs),1 273(m),1 221(vs),1 070(w),812(m),791(vs),754(s),634(m),548(m),446(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.37 mm×0.21 mm×0.09 mm 的单晶,用 Bruker SMART Apex-II CCD 单晶衍射仪进行衍射实验。在 295(2) K 下用 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.710\,73\text{ nm}$),以 ω 扫描方式在 $2.24^{\circ}\leq\theta\leq25.50^{\circ}$ 范围内共收集 10 915 个衍射点,其中 5 265 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.019\,9$),4 271 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-97 程序^[9]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[9],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。 $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.051\,5P)^2+0.906\,4P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$, $S=1.032$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:724509。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_{12}$	$\gamma / (^{\circ})$	101.403 0(10)
Formula weight	1 126.55	V / nm^3	1.423 8(3)
Color	Blue	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.314
Size / mm	0.37×0.21×0.09	Z	1
θ range for data collection / $(^{\circ})$	2.24~25.50	$F(000)$	592
Crystal system	Triclinic	$\mu (\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.72
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	10 915
a / nm	1.134 49(12)	Independent reflections (R_{int})	5 265 (0.019 9)
b / nm	1.137 81(12)	Final GooF	1.029
c / nm	1.238 25(13)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.0396, 0.1064
$\alpha / (^{\circ})$	100.374 0(10)	R_1, wR_2 (all data)	0.0507, 0.1130
$\beta / (^{\circ})$	109.481 0(10)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	1 038, -705

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

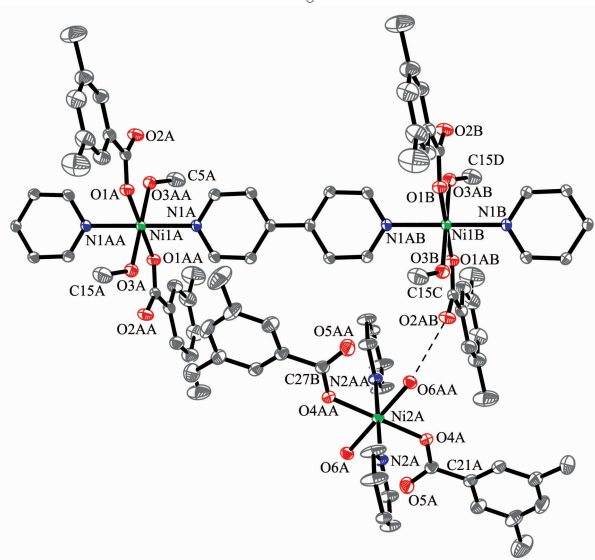
IR 光谱表明:配合物在 3 485 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰,它是甲醇中 OH 的特征吸收峰。配合物在 1 609、1 396 cm^{-1} 处出现了羧基的反对称伸

缩振动和对称伸缩振动吸收峰,与自由配体 3,5-二甲基苯甲酸的 $\nu_{\text{as}}=1\,628\text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{s}}=1\,396\text{ cm}^{-1}$ 相比发生了明显的移动,说明配体中的羧基氧原子与镍(II)发生了配位。配合物中 $\Delta\nu=217\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$)大于 200 cm^{-1} ,表明配合物为单齿配位^[10]。在 1 541,1 418,791 和 634 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,这与晶体结构是一致的。

2.2 晶体结构

配合物分子结构见图 1,一维链状结构见图 2,主要键长和键角列于表 2。

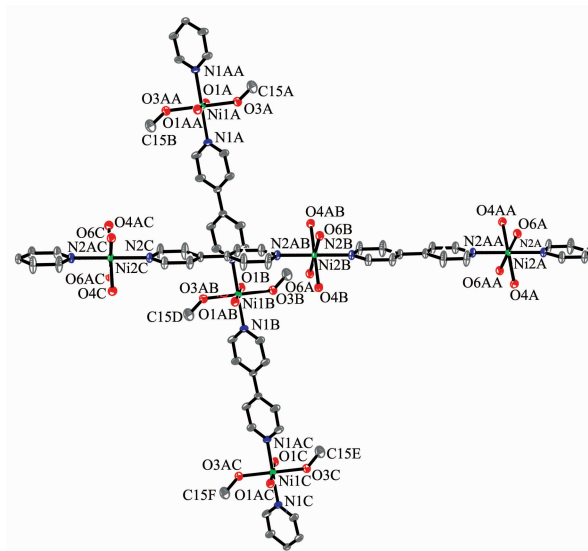


#A: $-x, -y+2, -z$; #B: $-x+1, -y+1, -z+1$; #C: $-x+1, -y+2, -z$; #D: $-x+1, -y, -z+1$

图 1 标题配合物的结构单元

Fig.1 Structure unit of the title complex

从晶体结构图 1 可知,配合物以镍离子为中心,以 4,4'-联吡啶分子桥联,以 3,5-二甲基苯甲



Carbon atoms of the 3,5-dimethylbenzoic acid omitted for clarity

图 2 标题配合物的双链结构

Fig.2 Structure of double chains of the title complex

酸、水分子和甲醇分子为端基配体形成双链配位聚合物。2 条链中每个 Ni(II)原子分别与 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子,2 个 3,5-二甲基苯甲酸根中的 2 个氧原子及 2 个甲醇分子(或 2 个水分子)中 2 个氧原子配位,形成六配位的变形八面体。以其中一条链为例:O(1)、O(1A)、O(3)、O(3A)处于赤道位置,N(1)和 N(2)处于轴向位置。键角 O(1A)-Ni(1)-O(3)、O(1)-Ni(1)-O(3)、O(1A)-Ni(1)-O(3A)和 O(1)-Ni(1)-O(3A)

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(1)	0.203 9(2)	Ni(1)-O(1A)	0.203 9(2)	Ni(1)-O(3)	0.209 48(19)
Ni(1)-O(3A)	0.209 48(19)	Ni(1)-N(1)	0.211 8(2)	Ni(1)-N(1A)	0.211 8(2)
Ni(2)-O(4)	0.205 70(19)	Ni(2)-O(4B)	0.205 70(19)	Ni(2)-O(6)	0.207 78(18)
Ni(2)-O(6B)	0.207 78(18)	Ni(2)-N(2B)	0.213 2(2)	Ni(2)-N(2)	0.213 2(2)
O(1)-C(12)	0.126 7(3)	O(2)-C(12)	0.125 6(3)		
O(1)-Ni(1)-O(1A)	180.0(11)	O(1)-Ni(1)-O(3)	89.05(8)	O(1A)-Ni(1)-O(3)	90.95(8)
O(1)-Ni(1)-O(3A)	90.95(8)	O(1A)-Ni(1)-O(3A)	89.05(8)	O(3)-Ni(1)-O(3A)	180.00(1)
O(1)-Ni(1)-N(1)	90.37(9)	O(1A)-Ni(1)-N(1)	89.63(9)	O(3)-Ni(1)-N(1)	88.41(8)
O(3A)-Ni(1)-N(1)	91.59(8)	O(1)-Ni(1)-N(1A)	89.63(9)	O(1A)-Ni(1)-N(1A)	90.37(9)
O(3)-Ni(1)-N(1A)	91.59(8)	O(3A)-Ni(1)-N(1A)	88.41(8)	N(1)-Ni(1)-N(1A)	180.00(13)
O(4)-Ni(2)-O(4B)	180.00(1)	O(4)-Ni(2)-O(6)	91.04(8)	O(4B)-Ni(2)-O(6)	88.96(8)
O(4)-Ni(2)-O(6B)	88.96(8)	O(4B)-Ni(2)-O(6B)	91.04(8)	O(6)-Ni(2)-O(6B)	180.0
O(4)-Ni(2)-N(2B)	90.58(8)	O(4B)-Ni(2)-N(2B)	89.41(8)	O(6)-Ni(2)-N(2B)	88.15(8)
O(6B)-Ni(2)-N(2B)	91.85(8)	O(4)-Ni(2)-N(2)	89.41(8)	O(4B)-Ni(2)-N(2)	90.59(8)
O(6)-Ni(2)-N(2)	91.85(8)	O(6B)-Ni(2)-N(2)	88.15(8)	N(2B)-Ni(2)-N(2)	180.000(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: i: $-x, -y+2, -z$; ii: $-x+1, -y+1, -z+1$; iii: $-x+1, -y+2, -z$; iv: $-x+1, -y, -z+1$.

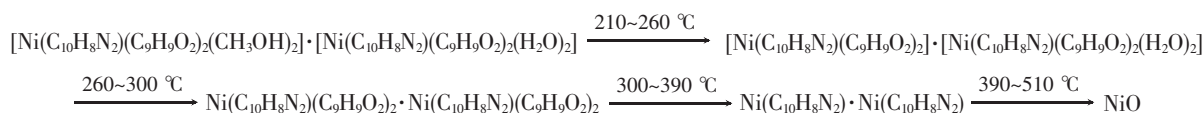
分别为 $90.95(8)^\circ$ 、 $89.05(8)^\circ$ 、 $89.05(8)^\circ$ 、 $90.95(8)^\circ$, 总键角键角 360.00° , 表明 O(1)、O(1A)、O(3)、O(3A)、Ni(1)共面性非常好。轴向位置的 N(1)与处于赤道位置的 O(1)、O(1A)、O(3)、O(3A)间的键角均接近于 90° , 说明 Ni(1)几乎处于平面的中心对称轴上。又键角 N(1)-Ni(1)-N(1A)、O(1A)-Ni(1)-O(1)和 O(3A)-Ni(1)-O(3)均几乎等于 180° , 说明 Ni(1)原子几乎处于3条对角线所在的直线上。从以上情况可以说明, 各配位原子与镍(II)之间形成了一个以镍为中心对称的八面体。此外与镍原子配位的氧原子之间也有一定的差别, Ni(1)-O(1)= $0.203\ 9(2)\ \text{nm}$, Ni(1)-O(3)= $0.209\ 48(19)\ \text{nm}$, 前者键长短于后者的键长, 说明羧酸氧的配位能力强于甲醇分子中氧的配位能力。

有趣的是配合物的2种溶剂甲醇和水分子均参与了配位, 因此在整个晶体结构中存在2条结构类似的链, 2条链通过氢键连接起来, 在空间形成三维网状的双链结构。氢键作用不仅存在于相同链中的羧基氧原子与配位水分子(或甲醇分子), 氢键 O(6)-H(2w)⋯O(5)和 O(3)-H(3D)⋯O(2A)的键长分别为 $0.263\ 2(3)$ 和 $0.261\ 5(3)\ \text{nm}$, 键角分别为 167.1° 和 163.9° ; 同时在不同的链中也有氢键作用, 氢键 O(6)-H(1w)⋯O(2B)的键长为 $0.278\ 0(3)\ \text{nm}$, 键角为

147.2° 。氢键作用有利于配合物的稳定。2条链折叠结构中 Ni(I)-Ni(I)和 Ni(II)-Ni(II)的距离分别为 $1.137\ 8$ 和 $1.134\ 5\ \text{nm}$, 接近于同类结构 $\{[\text{Ni}(\text{4,4'}\text{-bipy})(\text{2,4,6-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ 和 $\{[\text{Ni}(\text{4,4'}\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\alpha\text{-Fura crylic acid})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})\}_n$ 中的距离 $1.131\ 9$ 和 $1.122\ 2\ \text{nm}^{[11,12]}$ 。

2.3 配合物的热稳定性分析

通过对标题配合物的热稳定性分析研究表明: 标题化合物在空气气氛中, 在室温至 $550\ ^\circ\text{C}$ 范围内的失重的分成4个阶段进行。 $210\sim 260\ ^\circ\text{C}$ 为第1阶段, 失重率约 5.72% , 对应所失去的产物可能是2个甲醇分子(理论值为 5.69%); $260\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 为第2阶段, 失重率约 3.24% , 对应所失去的产物可能是2个水分子(理论值为 3.20%); $300\sim 390\ ^\circ\text{C}$ 为第3阶段, 失重率累积约 52.90% , 对应所失去的产物可能是4个3,5-二甲基苯甲酸分子(累积理论值为 52.97%); $390\sim 510\ ^\circ\text{C}$ 为第4阶段, 失重率累积约 24.88% , 对应所失去的产物可能是2个4,4'-联吡啶分子(累积理论值为 27.73%)。在空气气氛中, 最终产物为氧化镍, 最后的残余物残留率约 13.26% (理论值为 10.41%)。根据以上推断, 该配合物的热分解过程可分为以下几个阶段:



参考文献:

- [1] Gutschke S O H, Moliner M, Powell A K, et al. *Chem. Commun.*, **1996**,7:823~824
- [2] Stein A, Keller S W, Mallouk T E. *Science*, **1993**,259:1558~1564
- [3] Miyasaka H, Matsumoto N, Okawa H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,118(5):981~994
- [4] GUO Ya-Mei(郭亚梅), DU Miao(杜 淼), LI Jian-Rong(李建荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,18:27~30
- [5] PAN Qin-He(潘勤鹤), LI Ji-Yang(李激扬), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,26(12):2199~2202
- [6] Steiner T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,41:48~51
- [7] Niu S Y, Yang Z Z, Guo W S, et al. *Acta Cimica Sinica*, **1997**, **55**:786~789
- [8] Lu Z L, Duan C Y, T ian Y P, et al. *Polyhedron*, **1997**,16:909~913
- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [10] Nakamota K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrand 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**.
- [11] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,23(10):1789~1792
- [12] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,23(10):1815~1818