



双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸镍配合物的合成、晶体结构及热稳定性

许金生^{*,1} 袁亚莉²

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 南华大学化学化工学院, 衡阳 421001)

关键词: 镍(II)配合物; 晶体结构; 热重分析

中图分类号: O614.81·3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0917-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Nickel Complex with the Bicycle[2.2.1]-2-heptene-5,6-dicarboxylic Acid

XU Jin-Sheng^{*,1} YUAN Ya-Li²

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

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang, Hunan 421001)

Abstract: The nickel complex $\text{Ni}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2(\text{COO})]$ has been synthesized with bicycle[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarboxylic acid $[\text{C}_7\text{H}_8(\text{COOH})_2]$ by means of solvent way. It crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, with $a=0.780\,58(16)$ nm, $b=1.189\,9(2)$ nm, $c=1.214\,8(2)$ nm, $\alpha=66.20(3)^\circ$, $\beta=88.28(3)^\circ$, $\gamma=86.33(3)^\circ$, $V=1.030\,3(4)$ nm³, $D_c=1.554$ g·cm⁻³, $Z=2$, $F(000)=502$. Final GOF=1.107, $R_1=0.026\,4$, $wR_2=0.070\,2$. The crystal structure shows that the nickel ion is coordinated with four oxygen atoms from one bicycle [2.2.1]-2-hepten-5,6-dicarboxylic acid molecule and three water molecules, respectively, with two nitrogen atoms from the 1,10-phenanthroline molecule, forming a distorted octahedral coordination geometry. The result of TG analysis shows that the title complex was stable under 210.0 °C. CCDC: 741933.

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

镍是生物体中必须的微量元素,常成为一些酶的活性中心,因而模拟镍酶并研究其结构,一直是生物无机化学等领域的重要研究课题^[1-2],近年来镍配合物在分子磁体,超氧歧化物,生物活性和催化等方面的研究已有比较多的报道^[3-4],但主要是刚性芳香羧酸,而对于柔性环状羧酸配体体系研究不多,且文献报道较少^[5-8]。为了获得有关柔性环状羧酸配体构建金属有机配合物结构和功能方面的信息,我们用双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸作为原料

与过渡金属镍离子反应,合成了一个新的镍配合物 $\text{Ni}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2(\text{COO})]$ 。本文报道它的合成、晶体结构及其热稳定性分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲咯啉为分析纯;硫酸镍和氢氧化钠为化学纯;双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸自制^[9]。

收稿日期:2009-07-15。收修改稿日期:2010-01-06。

湖南省重点建设学科项目,湖南省科技厅项目(No.2007SK1011)资助。

*通讯联系人。E-mail: jsh_xu@126.com

第一作者:许金生,男,54岁,教授;研究方向:有机合成及功能配合物。

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;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

将 1 mmol 双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸和 1.5 mmol 硫酸镍加入到适量的 95%乙醇溶剂中,水浴加热回流 4 h,加入 1 mmol 邻菲咯啉,用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液至 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$,继续加热搅拌反应 16 h,得到蓝色的固体,用甲醇和水重结晶,室温下自然挥发,2 周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的深绿色晶体。元素分析按 $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{NiO}_{7.50}$,计算值(%):C 52.32, H 4.81, N 5.81; 实测值(%):C 52.16, H 4.79, N 5.83。m.p.为 186.0~187.5 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 078(w), 2 957(s), 1 576(vs), 1 427(vs), 1 404(vs), 1 286(vs), 851(vs), 727(s), 691(m), 646(w), 465(w)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.12 mm×0.04 mm×0.04 mm 的单晶,使用 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($\lambda=0.71073$ nm),以 φ - ω 扫描方式在 $1.83^{\circ}\leq\theta\leq 25.02^{\circ}$ 范围内共收集 10 496 个衍射点,其中 3 628 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.0243$),3 220 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^[10]由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序^[11],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 $R_1=0.0264$, $wR_2=0.0702$; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0425P)^2+0.2623P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$; $S=1.131$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=533\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-542\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:741933。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{NiO}_{7.50}$	$\gamma / (^{\circ})$	86.33(3)
Formula weight	482.12	V / nm^3	1.030 3(4)
Color	Deep green	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.554
Size / mm	0.12×0.04×0.04	Z	2
θ range for data collection / $(^{\circ})$	1.83~25.02	$F(000)$	502
Crystal system	Triclinic	$\mu (\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.99
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	10 496
a / nm	0.780 58(16)	Independent reflections (R_{int})	3 628 (0.024 3)
b / nm	1.189 9(2)	Final GOF	1.107
c / nm	1.214 8(2)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.026 4, 0.070 2
$\alpha / (^{\circ})$	66.20(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.029 5, 0.081 8
$\beta / (^{\circ})$	88.28(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	533, -542

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 3 078 cm^{-1} 附近有吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰;在 1 576 和 1 286 cm^{-1} 处出现了配体羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰,与自由配体相比发生了明显的移动(1 700 和 1 234 cm^{-1}),其 $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ 为 290 cm^{-1} 大于 200 cm^{-1} ,说明配体中的羧基以单齿形式与镍(II)配位。配合物中邻菲咯啉的特征吸收峰也发生了移动,分别从 1 421、853 和 739 cm^{-1} 附近移动到了 1 427、851 和 727 cm^{-1} ,说明邻菲咯啉的氮原子与

Ni(II)也发生了配位^[12]。以上分析与晶体测试结果一致。

2.2 配合物的晶体结构

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,配合物分子结构见图 1,配合物相邻分子之间的氢键连接见图 2。

从晶体结构图 1 可知,整个分子由中心镍离子、配位的邻菲咯啉分子、配位的双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸根、配位水分子和未配位的水分子所组成。邻菲咯啉分子中的 2 个 N 原子、双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸根的 1 个 O 原子、水分子中的 3 个 O 原子与 Ni(II)配位,形成 1 个六配位的变形八

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)	0.202 29(15)	Ni(1)-N(2)	0.206 01(16)	Ni(1)-O(7)	0.206 44(15)
Ni(1)-O(6)	0.206 59(13)	Ni(1)-N(1)	0.207 76(17)	Ni(1)-O(5)	0.212 03(15)
O(1)-C(1)	0.126 9(2)	O(2)-C(1)	0.125 2(3)		
O(1)-Ni(1)-N(2)	94.28(6)	O(1)-Ni(1)-O(7)	90.04(6)	N(2)-Ni(1)-O(7)	91.67(6)
O(1)-Ni(1)-O(6)	88.56(6)	N(2)-Ni(1)-O(6)	176.65(5)	O(7)-Ni(1)-O(6)	90.08(6)
O(1)-Ni(1)-N(1)	173.50(5)	N(2)-Ni(1)-N(1)	80.38(7)	O(7)-Ni(1)-N(1)	93.81(6)
O(6)-Ni(1)-N(1)	96.66(6)	O(1)-Ni(1)-O(5)	84.96(6)	N(2)-Ni(1)-O(5)	90.48(6)
O(7)-Ni(1)-O(5)	174.69(5)	O(6)-Ni(1)-O(5)	88.01(6)	N(1)-Ni(1)-O(5)	91.33(6)

表3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	$\angle$ DHA / ($^{\circ}$)
O(5)-H(5A)...O(3)	0.085 1(17)	0.213 7(17)	0.296 6(2)	164.7(17)
O(5)-H(5B)...O(4) ⁱ	0.086 2(12)	0.187 2(12)	0.272 39(18)	169.0(16)
O(6)-H(6A)...O(4)	0.085 9(16)	0.190 9(16)	0.274 6(2)	164.8(17)
O(6)-H(6B)...O(3) ⁱ	0.085 9(15)	0.182 8(15)	0.268 44(19)	174.9(16)
O(7)-H(7C)...O(3) ⁱⁱ	0.086 3(17)	0.184 8(15)	0.270 40(19)	174.0(2)
O(7)-H(7D)...O(2)	0.086 3(17)	0.180 8(16)	0.265 1(2)	164.8(16)
O(8)-H(8C)...O(2) ⁱⁱⁱ	0.086(2)	0.188(3)	0.271 9(4)	163(4)
O(8)-H(8D)...O(2)	0.085(4)	0.240(4)	0.296 9(4)	125(3)

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

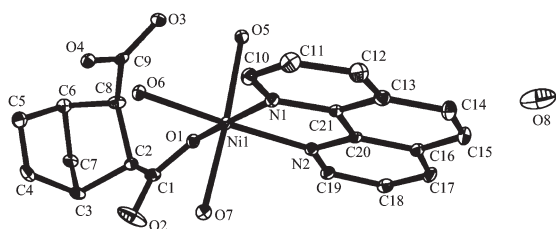
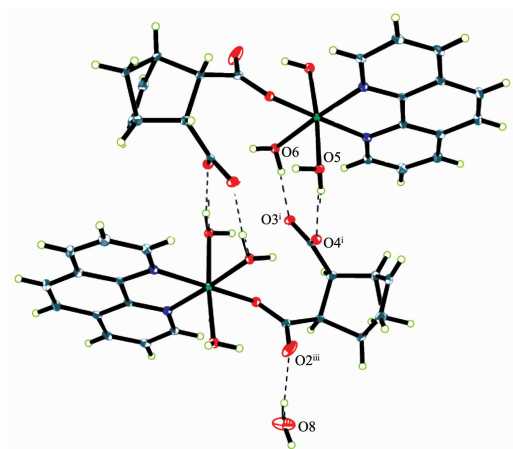


图1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex



ⁱ $-x, 1-y, -z$; ⁱⁱⁱ $x+1, y, z$

图2 相邻分子之间的氢键连接图

Fig.2 Hydrogen bond linking of the neighboring molecules

面体结构。其中 N(1)、N(2)、O(1)、O(6)处于赤道位置, O(5)和 O(7)处于轴向位置。赤道位置的键角分别为: N(1)-Ni(1)-N(2) 80.38(7) $^{\circ}$ 、N(2)-Ni(1)-O(1) 94.28(6) $^{\circ}$ 、O(1)-Ni(1)-O(6) 88.56(6) $^{\circ}$ 和 O(6)-Ni(1)-N(1) 96.66(7) $^{\circ}$, 总键角为 359.88 $^{\circ}$, 接近 360 $^{\circ}$, 表明: N(1)、N(2)、O(1)、O(6)和 Ni(1)几乎在同一个平面上。轴向位置的 O(5)与赤道位置原子之间的键角如下: O(1)-Ni(1)-O(5) 84.96(6) $^{\circ}$ 、O(6)-Ni(1)-O(5) 88.01(6) $^{\circ}$ 、N(1)-Ni(1)-O(5) 91.33(6) $^{\circ}$ 和 N(2)-Ni(1)-O(5) 90.48(6) $^{\circ}$, 前 1 个键角偏离 90 $^{\circ}$, 而后 3 个键角接近 90 $^{\circ}$, 说明 O(5)不在赤道平面的中心轴向位置, 此外 2 对处于对角位置的键角分别为: N(1)-Ni(1)-O(1) 173.50(6) $^{\circ}$ 和 N(2)-Ni(1)-O(6) 176.65(6) $^{\circ}$, 二者数据都偏离 180 $^{\circ}$, 说明 Ni 不在由 N(1)、N(2)、O(1)和 O(6)所形成的平面的中心位置。从表 2 中可以看出 Ni-O 之间的键长也有一定的差别, 其键长分别为: Ni(1)-O(1) 0.202 29(15) nm、Ni(1)-O(6) 0.206 59(13) nm、Ni(1)-O(7) 0.206 44(15) nm 和 Ni(1)-O(5) 0.212 03(15) nm, 前三者比较接近, 而后者较长, 可能是由于 O(5)处于轴向位置的原故。此外配位羧酸的 C-O 之间键长分别为 C(1)-O(1) 0.126 9(2) nm 和 C(1)-O(2) 0.125 2(3) nm 有明显差别($\Delta=0.001 7$

nm), 表明配位羧酸脱去羧基氢后以单齿形式与镍离子配位^[13]。以上这些数据表明配合物中心镍(II)离子处于六配位的变形八面体环境中。

从配合物相邻分子之间的氢键连接图2及表3可知, 配合物中存在强氢键作用, 参与氢键的原子有: 双环[2.2.1]-庚烷-2,3-二甲酸根的羧基氧原子、水分子中的氧原子和质子。双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸根的羧基氧原子与配位水分子通过氢键连接起来: O(5)-H(5B)⋯O(4) 0.272 39(18) nm, 169.0(16)°、O(6)-H(6B)⋯O(3) 0.268 44(19) nm, 174.9(16)°; 氢键作用有利于配合物的稳定。

2.3 配合物的热稳定性分析

标题配合物的热重分析研究表明, 在空气气氛

中, 由于结晶水分子含量不多, 失重率也很少, 没有明显的变化, 所以室温至 550 °C 范围内的失重主要体现为 3 个阶段进行。210~260 °C 为第一阶段, 失重率累积约 11.34%, 对应所失去的可能是 3 个水分子(理论值为 11.21%); 260~370 °C 为第二阶段, 失重率累积约 37.30%, 对应所失去的产物可能是 1 个邻菲咯啉(累积理论值为 37.38%); 370~480 °C 为第三阶段, 失重率累积约 35.87%, 对应所失去的产物可能是 1 个双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸根(累积理论值为 38.00%); 由于在空气气氛中, 最终产物为氧化镍, 最后的残余物残留率约 15.49%(理论值为 13.41%)。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] David P B, Carey J K, Cami K B, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(17):5981-5983
- [2] Simon M H, Richard A M, Mary M, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(3):551-558
- [3] DING Yu(丁瑜), ZHANG Zhong-Hai(张忠海), HU Zong-Qiu(胡宗球), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(7):1187-1190
- [4] BAI Yan(柏龔), DANG Dong-Bin(党东宾), DUAN Chun-Ying(段春迎). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(8):1155-1160
- [5] Wang H H, Zhu N J, Fu H, et al. *Science in China: Ser. B, English Ed.*, **1988**, **31**:20-23
- [6] 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**(7):1269-1272
- [7] LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(9):1671-1674
- [8] 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)*, **2008**, **24**(8):1365-1368
- [9] LI Ying-Jun(李英俊), SUN Su-Qin(孙淑琴). *Semi-Micro Organic Chemistry Experiment*(半微量有机化学实验). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**. 136-138
- [10] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany. **1990**.
- [11] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany. **1997**.
- [12] 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 Ed. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 3版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [13] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dun-Cai(郭栋才), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2006**, **25**(4):387-391