

4'-对甲氧基苯基三联吡啶镍(II)配合物的合成、晶体结构及性质研究

付伟伟* 邝代治 张复兴 刘 洋 李 薇 匡云飞

(衡阳师范学院化学与材料科学系, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

摘要: 通过溶剂热方法, 用 4'-对甲氧基苯基三联吡啶(meophtpy)与 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO_4 反应, 合成了标题配合物 $[\text{Ni}(\text{meophtpy})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$, 并通过红外光谱、紫外可见吸收光谱、X 射线单晶衍射对配合物进行了结构表征。该配合物属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 镍原子与 2 个 4'-对甲氧基苯基三联吡啶的 6 个氮原子配位, 形成六配位的八面体结构。该配合物的紫外可见吸收光谱在 235.5、278.5、342 nm 显示了三联吡啶的特征吸收峰, 在 396 nm 显示了三联吡啶的特征荧光发射峰。根据循环伏安法分析其电化学性质, 该配合物在 -0.82 V 有一个 Ni^{2+} 的标准还原峰。

关键词: 镍(II)配合物; 三联吡啶; 荧光光谱; 循环伏安法

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0654-05

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.099

Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Nickel(II) 4'-(p-methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine Complex

FU Wei-Wei* KUANG Dai-Zhi ZHANG Fu-Xing LIU Yang LI Wei KUANG Yun-Fei

(Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of General Institutes of Higher Education in Hunan Province, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: The title complex has been synthesized with 4'-(p-methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (meophtpy) and zinc sulfate heptahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sodium perchlorate (NaClO_4) with solvothermal method and characterized by IR, UV and X-ray diffraction. It crystallizes in monoclinic space group $P2_1/c$. The crystal structure shows that the nickel atom is coordinated with six nitrogen atoms from two terpyridine molecules, forming six-coordinated octahedral coordination geometry. There are three absorption peaks 235.5, 278.5 and 342 nm which are the typical absorption spectrum of terpyridine complexes. The fluorescence are peaked at 396 nm. Following a cyclic voltammetry measurement a typical reduction peak of Ni^{2+} at -0.82 V was found. CCDC: 899537.

Key words: nickel(II) complex; terpyridine; fluorescence; cyclic voltammetry

金属镍属于第八族元素, 易形成六配位八面体的配位模式, 镍配合物在催化^[1]、DNA 识别^[2]、发光^[3]、电化学^[4]等方面得到了广泛研究。三联吡啶是一种常见的三齿配体, 由三联吡啶形成的配合物在光物理、电化学、电磁学、生物化学等方面具有潜在的应用价值^[5-6]。在其 4' 位引入不同取代基以形成形式多

样的配合物是目前三联吡啶研究的热门领域之一^[7]。1990 年, Constable 首次合成了 4'-苯基三联吡啶镍, 并对其晶体结构进行了测定^[8]。2009 年, McMurtrie 则对包含三联吡啶镍配合物的系列 M(tpy)₂ 类型的 4'-苯基三联吡啶配合物的晶体堆积方式进行了研究^[9]。2000 年, Alcock 合成了 4'-联苯基

收稿日期: 2012-04-01。收修改稿日期: 2012-10-10。

衡阳市科技计划项目(No.2011KJ21), 衡阳师范学院科研启动基金(No.09B02), 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室资助项目。

*通讯联系人。E-mail: w.w.fu@hotmail.com

三联吡啶镍配合物,并对其晶体结构和电化学性质进行了研究^[10]。2008~2009年,Padhi、苟蕾、Beves等分别研究了4'-(2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基)等三联吡啶镍配合物,并对其吸收光谱、磁性等进行了研究^[11-13]。目前对于三联吡啶镍配合物的研究更多的集中在晶体中分子的堆积方式^[14]、含有大阴离子三联吡啶镍配合物的合成^[15-16]、利用三联吡啶4'位取代基上的空余配位点进行自组装而产生更新颖的配合物^[12,17]等几个方面。在这些研究中,关于三联吡啶镍配合物的荧光性质的研究却比较少见。在苯环上引入不同属性的基团,探讨其对配合物性质所产生的影响,仍然是一个值得关注的方向。本文中,我们根据文献^[18]合成了4'-对甲氧基苯基三联吡啶(meophpty),并在水和乙醇的混合溶剂中采用溶剂热方法合成了一个新的配合物 $[\text{Ni}(\text{meophpty})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$,测定了其晶体结构,运用红外和紫外可见吸收光谱进行了表征,并对其荧光光谱、电化学性质进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:4'-甲氧基苯基三联吡啶根据文献方法合成^[18], $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO_4 均为分析纯试剂。

仪器:日本岛津FTIR-8700红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}),Bruker SMART CCD单晶衍射仪,岛津UV-2501紫外分光光度计,日立F-7000荧光分光光度计,EC550电化学工作站。

1.2 配合物的合成

将0.0445 mmol $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.012 g),0.089 mmol 4'-对甲氧基苯基三联吡啶 (0.030 g),0.089

mmol NaClO_4 (0.011 g)溶解在10 mL乙醇和水(体积比1:1)的混合溶剂中,然后将上述混合溶液转移到16 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,放入烘箱中140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应24 h,自然冷却至室温,过滤,得到许多适合于X射线单晶结构分析的块状棕色晶体。IR主要吸收峰(ν/cm^{-1})为:3 566(s),1 602(vs),1 575(w),1 519(vs),1 471 (vs),1 411 (w),1 247 (s),1 089(vs),1 018(s),825(s),794(s),734(w),623(s),584 (w),518(w),420(s)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为0.30 nm×0.20 nm×0.14 nm的棕色单晶,用Bruker SMART CCD单晶衍射仪进行衍射实验,在291 (2) K下用Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.20^{\circ}\leq\theta\leq 26.0^{\circ}$ 范围内共收集31 023个衍射点,其中8 297个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.0457$),5 679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SHELXS-97程序^[19]由直接法解出。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数,用全矩阵最小二乘法进行结构修正,精修采用SHELXL-97程序^[19]完成。最后偏离因子 $R_1=0.055\ 4$ 和 $wR_2=0.106\ 8$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.04P)^2+1.22P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。有关晶体学数据见表1。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

分析配合物的红外光谱,3 421~3 566 cm^{-1} 归属为高氯酸根与吡啶环上的H原子形成氢键之后移向高频区的C-H伸缩振动($\nu_{\text{C-H}}$)。3 076.2 cm^{-1} 小峰为正常的苯环或者吡啶环上的C-H伸缩振动($\nu_{\text{C-H}}$)。

表1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data for the Complex

Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_{10}$	V/nm^3	4.229 3(7)
Formula weight	936.38	$D_c/(g\cdot\text{cm}^{-3})$	1.471
Color	brown	Z	4
Size/mm	0.30×0.20×0.14	$F(000)$	1928
θ range for data collection / ($^{\circ}$)	1.20 to 26.0	$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.652
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected/Unique (R_{int})	31 023/8 297(0.045 7)
Space group	$P2_1/c$	Data/restraints/parameters	8 297/0/569
a/nm	1.791 15(16)	Final GooF	1.068
b/nm	1.549 94(14)	$R_1, wR_2 ((I>2\sigma(I)))$	0.055 4, 0.106 8
c/nm	1.602 20(15)	R_1, wR_2 (all data)	0.075 1, 0.111 0
$\beta/(^{\circ})$	108.040(5)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	250 and -280

1 602.7、1 575.7、1 519.8 和 1 471.6 cm^{-1} 峰为苯环和吡啶环的骨架伸缩振动吸收峰。1 471.6 cm^{-1} 还有可能是甲基的不对称弯曲振动 (δ_{as}), 1 411.8 为甲基的对称弯曲振动 (δ_{s}) 吸收峰, 由于与氧原子相连, 该峰从正常的 1 380 cm^{-1} 吸收带移向高频区 (引用有机波谱分析)。1 247.9 和 1 018.3 cm^{-1} 为醚的 C-O-C 的反对称伸缩振动 (ν_{as}) 和对称伸缩振动 (ν_{s}) 的吸收峰, 825.5 cm^{-1} 为中间吡啶环上的 C-H 面外弯曲振动 ($\delta_{\text{C-H}}$)。794.6 cm^{-1} 来自含有邻位 H 苯环上的 C-H 面外弯曲振动 ($\delta_{\text{C-H}}$)。734.8 cm^{-1} 为边上的吡啶环 (含有 4 个相连的氢原子) 的 C-H 面外弯曲振动 ($\delta_{\text{C-H}}$)。623.0 cm^{-1} 为 C-C 键面内弯曲振动 ($\delta_{\text{C-C}}$), 550 cm^{-1} 以下的归属为 C-C 键面外弯曲振动 ($\delta_{\text{C-C}}$), 1089.7 cm^{-1} 峰为高氯酸根的特征吸收峰。

2.2 晶体结构描述

配合物分子结构见图 1, 在晶胞中的堆积见图 2, 配合物的主要键长和键角列于表 2。每个晶胞中

含有 4 个配合物分子, 分子之间通过交错的苯环或吡啶环之间的 π - π 相互作用堆积在一起, 高氯酸根作为含有负电荷的抗衡离子, 其 O 原子与苯环或者吡啶环上的 H 原子之间的弱相互作用对于晶体的形成具有重要作用。每个配合物分子由 1 个 Ni^{2+} 离子, 2 个 4'-甲氧基苯基三联吡啶, 2 个高氯酸根离子组成。配位原子来源于 2 个 4'-甲氧基苯基三联吡啶的 6 个氮原子, 形成六配位的八面体结构。配合物中 Ni(1) 与 N 之间平均键长为 0.207 8 nm, 接近于同类配合物的平均键长。以 Ni(1) 中心原子来分析, N(1)、N(3)、N(4) 和 N(6) 处于赤道位置, N(2) 和 N(5) 处于轴向位置。N(1)-Ni(1)-N(4), N(3)-Ni(1)-N(4), N(3)-Ni(1)-N(6) 和 N(1)-Ni(1)-N(6) 键角分别为 94.61(9)°, 91.74(9)°, 91.67(10)°, 93.37(10)°, 总键角为 371.39°, 其平面 1 方程为: $16.164x + 0.447y + 2.070z = 5.0451$, 所有原子到平面的平均距离为 0.037 87 nm, 表明 N(1)、N(3)、N(4)、N(6)、Ni(1) 组成一个近似平面。N(2) 与 N(5)

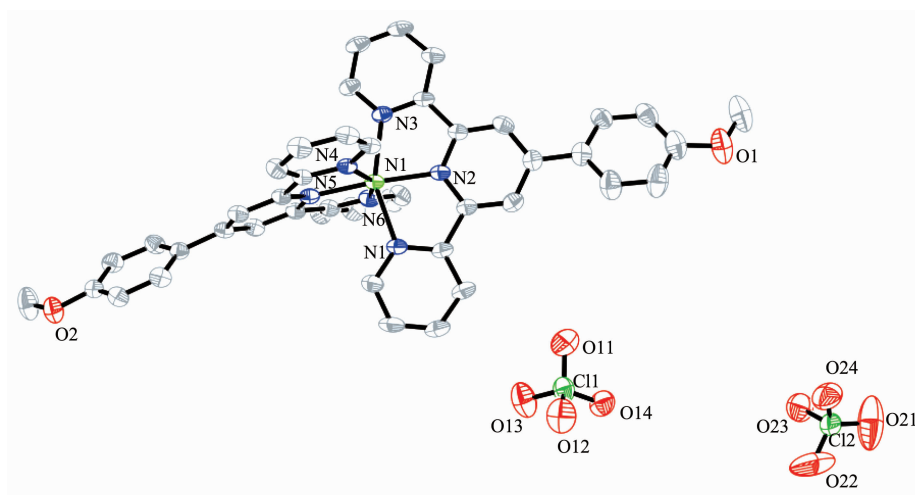


图 1 配合物分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex with thermal ellipsoids at the 30% probability level

表 2 配合物的主要键长与键角

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

Ni(1)-N(1)	0.2107(3)	Ni(1)-N(2)	0.1987(2)	Ni(1)-N(3)	0.2107(3)
Ni(1)-N(4)	0.2123(2)	Ni(1)-N(5)	0.2010(2)	Ni(1)-N(6)	0.2125(3)
N(1)-Ni(1)-N(2)	78.03(10)	N(1)-Ni(1)-N(3)	154.72(10)	N(1)-Ni(1)-N(4)	94.61(9)
N(1)-Ni(1)-N(5)	97.90(10)	N(1)-Ni(1)-N(6)	93.37(10)	N(2)-Ni(1)-N(3)	76.70(10)
N(2)-Ni(1)-N(4)	104.25(9)	N(2)-Ni(1)-N(5)	175.72(10)	N(2)-Ni(1)-N(6)	101.95(10)
N(3)-Ni(1)-N(4)	91.74(9)	N(3)-Ni(1)-N(5)	107.36(10)	N(3)-Ni(1)-N(6)	91.67(10)
N(4)-Ni(1)-N(5)	77.25(9)	N(4)-Ni(1)-N(6)	153.67(10)	N(5)-Ni(1)-N(6)	76.81(10)
C(1)-O(1)-C(14)	116.4(3)	C(2)-O(2)-C(54)	119.2(3)		

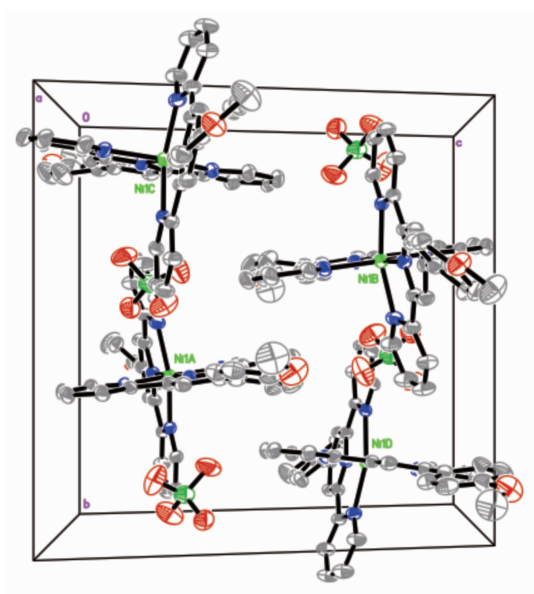


图2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Cell packing diagram of the title complex

处于轴向位置,轴向位置的 N(2)与处于赤道位置的原子之间的键角为: N(1)-Ni(1)-N(2), N(2)-Ni(1)-N(3), N(2)-Ni(1)-N(4)和 N(2)-Ni(1)-N(6)分别为 $78.03(10)^\circ$, $76.70(10)^\circ$, $104.25(9)^\circ$ 和 $101.95(10)^\circ$, 它们均偏离 90° 。

N1,N2,N3 所在的三联吡啶的平面方程为: $-1.093x+15.332y+2.334z=10.0555$, 所有原子到平面的平均距离为 0.00436 nm 。C14 所在的苯环的平面方程为: $2.611x+15.195y-2.743z=10.1514$, 所有原子到平面的平均距离为 0.00074 nm , 此苯环与 N1、N2、N3 所在三联吡啶平面夹角为 19.4° 。与此苯环相连甲氧基上的 O1 和 C1 原子与苯环 C14 形成的平面方程为: $4.470x+14.561y-4.815z=10.1771$, 与该苯环之间的夹角为 8.7° , 表明甲氧基与苯环并不在一个平面上, C(1)-O(1)-C(14)键角为 $116.4(3)^\circ$ 。

N4,N5,N6 所在的平面方程为: $-3.896x-2.433y+15.755z=0.9605$, 所有原子到平面的平均距离为 0.01057 nm 。2 个三联吡啶平面之间的夹角为 90.8° , 近似垂直。C54 所在的苯环的平面方程为: $1.455x+11.544y-10.494z=5.4404$, 所有原子到平面的平均距离为 0.00027 nm 。该苯环与 N4,N5,N6 所在的三联吡啶平面夹角 39.4° 。与此苯环相连甲氧基上的 O2 和 C2 原子与苯环 C54 原子子形成的平面方程为: $0.969x+11.586y-10.354z=5.6112$, 与该苯环之间的夹角为 1.6° , 表明甲氧基中的 O、C 原子和苯环基本在同一个平面上, C(2)-O(2)-C(54)夹角为

$119.2(3)^\circ$ 。2 个甲氧基上的 C、O 原子与相邻苯环的距离以及形成的夹角并不相同, 苯环与三联吡啶环之间的夹角分别是 19.4° 和 39.4° , 也有很大不同, 表明 2 个三联吡啶的结构在形成配合物的过程中发生了变化, 2 个三联吡啶所发挥的作用并不是完全等同的。

2.3 配合物的光谱性质

在室温下测定了配合物的稀乙腈溶液的紫外可见吸收光谱(见图 3)。235.5 和 278.5 nm 处的吸收峰可以归属为三联吡啶配体内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电荷转移, 而 342 nm 处的吸收峰可以归属为 $n \rightarrow \pi^*$ 的电荷转移^[11,20]。在室温下测定了对甲氧基苯基三联吡啶配体及配合物的稀乙腈溶液的荧光发射光谱(图 4)。激发波长分别为 329 nm(配体)和 243 nm(配合物), 从图中可以看出, 配体在 390 nm, 配合物在 396 nm 附近各有一个荧光发射峰, 两个峰间距很小, 推测配合物荧光发射峰主要来自 4'-甲氧基苯基三联吡啶内的电荷跃迁^[21]。

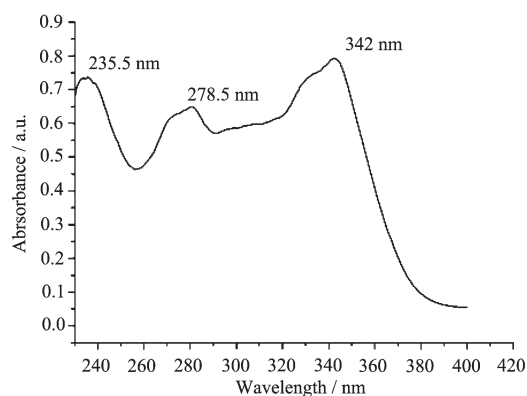


图3 配合物的紫外可见吸收光谱图

Fig.3 UV spectrum of the title complex

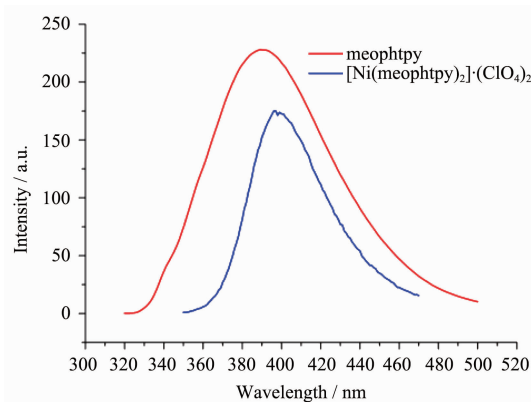


图4 配合物和配体的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectrum of the title complex and the ligand

2.4 配合物的电化学性质

图5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,以乙腈为溶剂,配合物的浓度为 $1.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,于室温下进行测定,从 $-1.30\sim 0.50\ \text{V}$ 进行扫描,扫描速度为 $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从循环图来看,只出现了一个阴极峰,电位是 $E_{\text{pc}}=-0.82\ \text{V}$ 。此还原峰应为离子 $[\text{Ni}(\text{meophtpy})_2]^{2+}$ 的电极反应过程,其电化学活性组分中心为 $\text{Ni}(\text{II})$,可表示为 Ni^{2+} 被还原的一个不可逆过程^[22]: $[\text{Ni}(\text{meophtpy})_2]^{2+} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{meophtpy})_2]^+$ 。

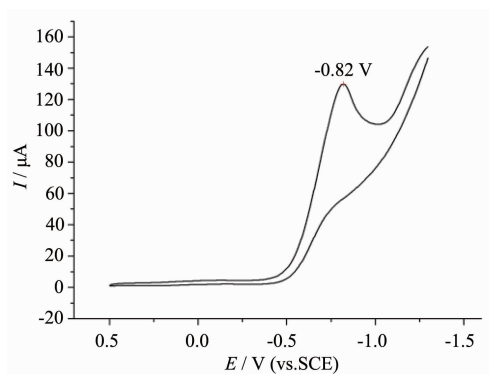


图5 配合物的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammetry of the title complex

参考文献:

- [1] TANG Liang (唐亮), SHAO Yun (邵芸), WAN Hai-Qin (万海勤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(9):1691-1696
- [2] ZOU Min (邹敏), LIU Shu-Wen (刘叔文), ZHOU Chun-Qiong (周春琼). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2010**,**68**(6): 481-486
- [3] XIAN Jing-Chun (贤景春). *J. Mol. Sci. (Fenzi Kexue Xuebao)*, **2010**,**26**(5):365-367
- [4] CHEN Xiao-Hua (陈小华), WU Qiong-Jie (吴琼洁), CHEN Shun-Yu (陈顺玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(9):1573-1576
- [5] YUAN Si-Chun (苑嗣纯), CHEN Hai-Bo (陈海波), WANG Hui-Chuan (王惠川), et al. *Progress in Chemistry (Huaxue Jinzhan)*, **2009**,**21**(10):2132-2152
- [6] PAN Yue-Xiu (潘月秀), TONG Bin (佟斌), ZHI Jun-Ge (支俊格), et al. *Progress in Chemistry (Huaxue Jinzhan)*, **2009**,**21**(9): 1763-1771
- [7] YUAN Si-Chun (苑嗣纯), WANG Hui-Chuan (王惠川), CHEN Hai-Bo (陈海波), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2009**,**25**(4):589-595
- [8] Constable E C, Lewis J, Liptrot M C, et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **1990**,**178**:47-54
- [9] McMurtrie J, Dance I. *CrystEngComm*, **2009**,**11**:1141-1149
- [10] Alock N W, Barker P R, Haider J M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:1447-1461
- [11] Padhi S K, Sahu R, Manivannan V. *Polyhedron*, **2010**,**29**: 709-714
- [12] Gou L, Xu L F, Hu H M, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, **634**:1215-1220
- [13] Beves J E, Bray D J, Clegg J K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**,**361**:2582-2590
- [14] McMurtrie J, Dance I. *CrystEngComm*, **2005**,**7**:230-236
- [15] Zhou X P, Ni W X, Zhan S Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 2345-2347
- [16] YANG Hao (杨浩), CHEN Wen-Tao (陈文涛), FENG Yu-Quan (冯玉泉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(1):62-66
- [17] Yoshida J, Nishikiori S, Kuroda R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**,**82**:1377-1385
- [18] WANG Xiao-Xia (王晓霞), LIU Han-Guo (刘汉国), WAN Xia (万霞), et al. *Chemical Reagents (Huaxue Shiji)*, **2009**, **25**(4):589-595
- [19] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [20] Calatayud M L, Sletten J, Julve M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**741**:121-128
- [21] Padhi S K, Sahu R, Manivannan V. *Polyhedron*, **2008**,**27**: 2221-2225
- [22] WANG Na-Na (王娜娜), GUO Li-Qin (郭莉芹), ZHANG Xiao-Hong (张晓红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(3):445-452