

以吡啶为配体的镍配合物 $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$ 的合成、晶体结构及性质

关 磊^{*1} 王 莹² 吕 山¹ 张忠金¹ 范文婷¹ 高 威¹

(¹ 辽宁石油化工大学, 化学与材料科学学院, 抚顺 113001)

(² 辽宁石油化工大学, 化学化工与环境学部, 实验中心, 抚顺 113001)

摘要: 采用缓慢蒸发法, 在水溶剂中合成了含氮配体单核 Ni(II) 配合物 $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$ (py=pyridine, 1,5-nds=1,5-萘二磺酸根离子)。采用 X 射线单晶衍射、红外光谱、热分析和紫外可见光谱等方法对配合物进行了表征。X 射线单晶衍射表征结果表明, 该配合物晶体属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$ 。晶体学参数: $a=1.569\ 46(17)\ \text{nm}$, $b=1.219\ 95(12)\ \text{nm}$, $c=1.454\ 71(16)\ \text{nm}$, $\beta=14.547\ 1(16)^\circ$, $V=2.765\ 1(5)\ \text{nm}^3$, $Z=4$ 。考察了该配合物的磁性和荧光性质。

关键词: 镍离子; 配合物; 热稳定性; 晶体结构; 吡啶

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2079-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.336

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Nickel Complex Containing Pyridine $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$

GUAN Lei^{*1} WANG Ying² LÜ Shan¹ ZHANG Zhong-Jin¹ FAN Wen-Ting¹ GAO Wei¹

(¹School of Chemistry and Materials Science, Liaoning University of Petroleum and
Chemical Engineering, Fushun, Liaoning 113001, China)

(²Center of Experiment, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment
Engineering, Liaoning University of Petroleum and Chemical Engineering, Fushun, Liaoning 113001, China)

Abstract: The mononuclear containing N-donor ligand Ni(II) complex $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$ (py=pyridine, 1,5-nds=1,5-naphthalene-disulfonate anion) was synthesized by slow evaporation method in water. It was characterized by X-ray crystal diffraction, IR, thermal analysis, UV-Vis spectroscopy, etc. The characterization results of X-ray single crystal diffraction show that the crystal of the complex crystallized in monoclinic system with space group $C2/c$. The unit cell parameters include $a=1.569\ 46(17)\ \text{nm}$, $b=1.219\ 95(12)\ \text{nm}$, $c=1.454\ 71(16)\ \text{nm}$, $\beta=14.547\ 1(16)^\circ$, $V=2.765\ 1(5)\ \text{nm}^3$, $Z=4$. The magnetic and fluorescent properties of the complex were studied. CCDC: 947286.

Key words: nickel anion; complex; thermal stability property; crystal structure; pyridine

0 引 言

金属与含羟基、羧基、磺酸基和胺基等有机混合配体配合物已有大量报道, 这些配合物具有单

核、双核和多核结构, 呈现出一维链状、二维网状、三维超分子等各种空间构型^[1-5]。镍和其它过渡金属一样是生物体中必须的微量元素。目前, 通过含有羧酸根、磺酸根、胺基等配体, 以镍为中心离子构筑

收稿日期: 2012-08-04。收修改稿日期: 2013-05-05。

辽宁石油化工大学博士科研启动经费(No.2011XJJ-033), 辽宁石油化工大学创新训练资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gl_mater@163.com

的配合物显示出多种多样的结构^[6-7]。有机磺酸及其衍生物已被广泛用于合成配合物。该类配合物多为三维超分子结构。至今,所采用的含磺酸基有机配体及其衍生物与过渡金属离子构筑的超分子结构的配合物已有所报道^[8-18],但对 1,5-萘二磺酸与金属离子构筑的配合物的研究较少。本文作者采用 1,5-萘二磺酸钠,吡啶为配体,首次合成了一个未见报道的单核 Ni(II)含氮配体配合物 $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$,并通过 X-射线单晶衍射确定了其结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Nicolette FTIR 红外光谱仪 (KBr 压片),光谱范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;Bruker APEX- II CCD 单晶衍射仪;美国 TA 公司 Q50 型热重分析仪;日本岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度仪;Quantum Design 公司 MPMS-XL 型的物理性能测试仪;日立 F-4500 型荧光分光光度仪。1,5-萘二磺酸钠(AR)、吡啶(AR)、 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)

1.2 配合物的合成

准确称取 0.332 g (1 mmol) 1,5-萘二磺酸钠,在搅拌的条件下将其溶解在 10 mL 的去离子水中。准确称取 0.263 g (1 mmol) $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 10 mL 去离子水中。将上述两种溶液混合,搅拌下缓慢滴加 0.5 mL 吡啶,室温下再搅拌 2 h 后过滤,静置,5 d 后有蓝色晶体析出。基于金属 Ni 计算得到的产率为 78%。

1.3 配合物的单晶结构测定

将尺寸为 $0.20\times 0.18\times 0.12\text{ mm}$ 的配合物的晶体置于 Bruker APEX- II CCD 单晶衍射仪上,在温度 113(2) K 下,用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射(波长为 $0.710\,73\text{ nm}$),扫描方式采用 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描,在 $2.12^\circ<\theta<27.84^\circ$ 范围内,从衍射区 $-20\leq h\leq 20$, $-16\leq k\leq 14$, $-19\leq l\leq 19$ 收集到 14 240 个衍射数据,其中独立衍射点 3 267 个,全部数据经过吸收校正。晶体结构采用 SHELXS 97 程序由直接法解出^[19],结构精修采用 SHELXL 97 程序^[20],确定氢原子的方法是理论加氢,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。配合物的晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC:947286。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的红外光谱表明,在 $3\,184\sim 3\,496\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰为配位水分子的吸收峰。在 $552\sim 644$ 、 $1\,412$ 和 $1\,580\sim 1\,652\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为吡啶环以及萘环的吸收峰。 $1\,064\sim 1\,204\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为磺酸基团中 S-O 伸缩振动峰。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的分子结构图和晶胞堆积图分别如图 2 和图 4 所示。配合物的分子式为 $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$ 。该配合物是单核分子,中心离子为 Ni^{2+} ,由[Ni

表 1 配合物的晶体学数据与实验参数

Table 1 Crystallographic and experimental data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{NiO}_6\text{S}_2$	$F(000)$	1 320
Formula weight	636.33	Crystal size / mm	$0.20\times 0.18\times 0.12$
Temperature / K	113(2)	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.12 to 27.84
Wavelength / nm	0.071 073	Limiting indices	$-20\leq h\leq 20$, $-16\leq k\leq 14$, $-19\leq l\leq 19$
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected / unique	14 240 / 3 267
Space group	$C2/c$	Completeness to $\theta=27.82^\circ$ / %	99.80
a / nm	1.569 46(17)	Max. and min. transmission	0.898 7 and 0.839 0
b / nm	1.219 95(12)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	1.454 71(16)	Data / restraints / parameters	3 267 / 0 / 192
β / ($^\circ$)	14.547 1(16)	Goodness-of-fit on F^2	1.084
V / nm^3	2.765 1(5)	Final R indices $[I>2\sigma(I)]$	$R_1=0.049\,6$, $wR_2=0.098\,4$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.063\,1$, $wR_2=0.109\,4$
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.529	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	649 and -568
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.910		

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the complex

Ni(1)-O(4)	0.206 01(19)	Ni(1)-O(5)	0.204 0(3)	Ni(1)-N(1)	0.211 1(2)
Ni(1)-O(4) ^{#1}	0.206 01(19)	Ni(1)-N(2)	0.207 8(3)	Ni(1)-N(1) ^{#1}	0.211 1(2)
O(4)-Ni(1)-O(4) ^{#1}	173.05(11)	O(5)-Ni(1)-N(2)	180	O(4)-Ni(1)-N(1) ^{#1}	90.00(8)
O(4)-Ni(1)-O(5)	86.53(5)	O(4)-Ni(1)-N(1)	89.77(8)	O(4) ^{#1} -Ni(1)-N(1) ^{#1}	89.77(8)
O(4) ^{#1} -Ni(1)-O(5)	86.53(5)	O(4) ^{#1} -Ni(1)-N(1)	90.01(8)	O(5)-Ni(1)-N(1) ^{#1}	88.16(6)
O(4)-Ni(1)-N(2)	93.47(5)	O(5)-Ni(1)-N(1)	88.16(6)	N(2)-Ni(1)-N(1) ^{#1}	91.84(6)
O(4) ^{#1} -Ni(1)-N(2)	93.47(5)	N(2)-Ni(1)-N(1)	91.84(6)	N(1)-Ni(1)-N(1) ^{#1}	176.31(11)

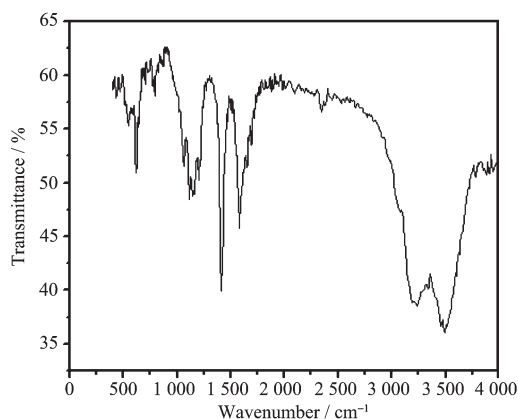
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} $-x+1, y, -z+1/2$.

图 1 配合物的红外光谱

Fig.1 Infrared spectrum of the complex

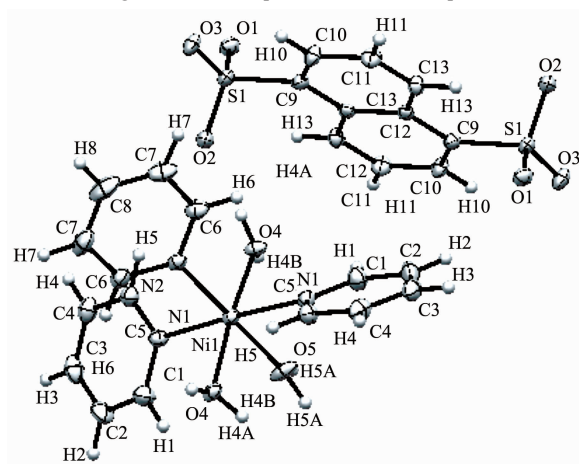


图 2 配合物的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the complex

$(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 阳离子和游离的 1,5-萘二磺酸阴离子组成。其中,1,5-萘二磺酸阴离子的化合价为-2,起到平衡电荷的作用,使整个配合物分子呈电中性。中心离子为 Ni^{2+} 与 3 个吡啶分子中的氮原子 [N(1), N(1)^{#1} 和 N(2)] 及 3 个水分子中的氧原子 [O5, O(4) 和 N(4)^{#1}] 配位。从图 3 中可以看出, N(1), N(1)^{#1}, N(2), O(4), O(4)^{#1} 和 O(5) 位于 1 个扭曲的八面体的 6 个

顶点上,镍离子位于扭曲的八面体的体心,其中 N(1), N(1)^{#1}, O(4) 和 O(4)^{#1} 处于赤道位置, N(2) 和 O(5) 处于轴向位置。键角 O(4)-Ni(1)-O(4)^{#1}、N(1)-Ni(1)-N(1)^{#1}

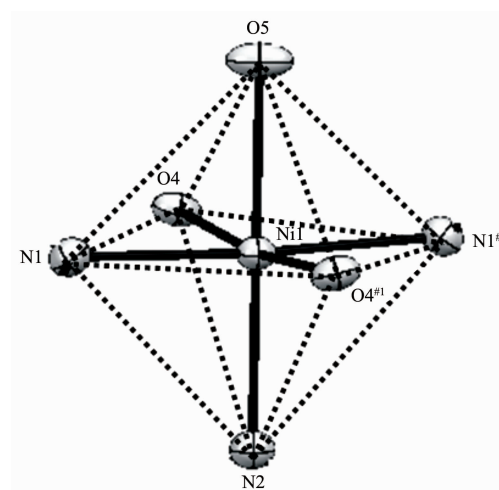
Symmetry code: ^{#1} $-x+1, y, -z+1/2$

图 3 Ni 离子的配位构型图

Fig.3 Diagram of the coordination structure of the nickel anion

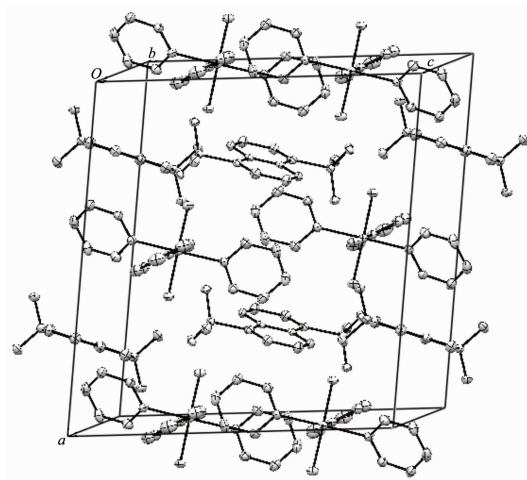


图 4 配合物的晶体堆积图

Fig.4 Crystal packing diagram of the complex

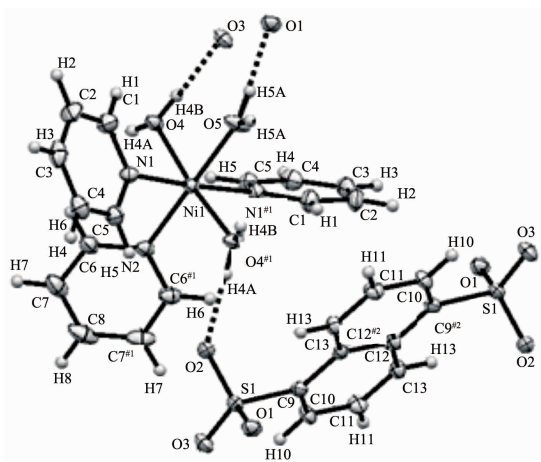
表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Bond lengths and angles for the complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(5)-H(5A)···O(1) ^{#3}	0.88(3)	1.79(3)	2.668(2)	176(3)
O(4)-H(4B)···O(3) ^{#3}	0.87(3)	1.90(3)	2.760(3)	175(3)
O(4)-H(4A)···O(2) ^{#1}	0.81(3)	1.87(3)	2.681(3)	173(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} $-x+1, y, -z+1/2$; ^{#2} $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; ^{#3} $x+1/2, y+1/2, z$.

和 O(5)-Ni(1)-N(2) 分别为 $173.05(11)^\circ$, $176.31(11)^\circ$ 和 180.0° 。Ni(1)-N 的键长分别为 0.2078(3)、0.2111(2) 和 0.2111(2) nm, 平均键长为 0.2100 nm; Ni(1)-O 的键长分别为 0.20601(19)、0.20601(19) 和 0.2040(3) nm, 平均键长为 0.2053 nm。从图 4 中可以看出, 每个晶胞中含有 4 个 $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$ 这样的结构单元。在同一个结构单元中, 与镍离子配位的水分子与游离的 1,5-萘二磺酸阴离子的磺酸氧原子形成氢键 $[\text{O}(4)-\text{H}(4\text{A})\cdots\text{O}(2)^{\#1}]$ 。在不同的结构单元之间, 1,5-萘二磺酸阴离子的另一个磺酸基团的氧原子 O2 与另一个结构单元中的配位水分子形成氢键 $[\text{O}(4)-\text{H}(4\text{A})\cdots\text{O}(2)^{\#1}]$ 。1,5-萘二磺酸阴离子的磺酸根氧原子 O1 和 O3 与相邻结构单元中的配位水分子形成了氢键 $[\text{O}(5)-\text{H}(5\text{A})\cdots\text{O}(1)^{\#3}$ 和 $\text{O}(4)-\text{H}(4\text{B})\cdots\text{O}(3)^{\#3}]$ (见图 5 和表 3)。氢键的作用使得配合物中的 $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 阳离子基团和 1,5-萘二磺酸阴离子基团相互连接, 构筑成一个三维超分子结构。同时, 氢键也大大地增加了配合物晶体结构的稳定性。氢键的键长和键角列于表 3。



Symmetry code: ^{#1} $-x+1, y, -z+1/2$; ^{#2} $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$

图 5 配合物中的氢键

Fig.5 Diagram of the hydrogen bonds in the complex

2.3 热稳定性

以 Al_2O_3 为参比, Ar 气氛, 升温速度为 $10^\circ\text{C}\cdot$

min^{-1} , 由室温到 750°C 记录配合物的 TG 曲线。对于配合物, 在 182°C 出现 1 个小的放热峰, 对应的 TG 曲线失重率为 9.19%, 相当于失去了 3 个配位的水分子 (理论失重率为 8.49%); 在 228、296 和 385°C 出现 3 个小的放热峰, 对应的 TG 曲线失重率为 36.0%, 相当于失去了 3 个配位的吡啶分子 (理论失重率为 37.2%); 在 497 和 518°C 出现 2 个大的放热峰, TG 曲线急剧下滑, 是 1,5-萘二磺酸根逐渐分解所致; 最后, TG 曲线趋于平滑, 总失重率为 88.1%, 最终残余物为 NiO (理论总失重率为 88.3%)。

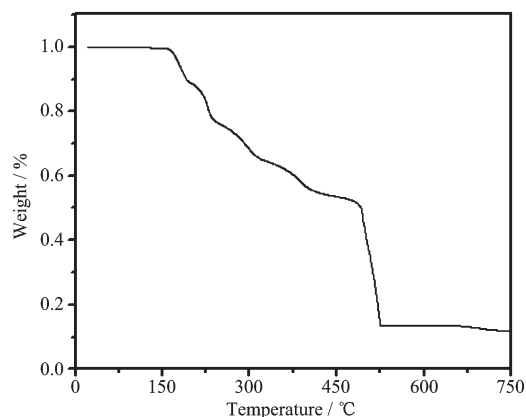


图 6 配合物的热重曲线

Fig.6 TG curve of the complex

2.4 紫外-可见光谱

配合物的水溶液的紫外-可见光谱如图 7 所示。配合物中 1,5-萘二磺酸根离子中的萘环结构在

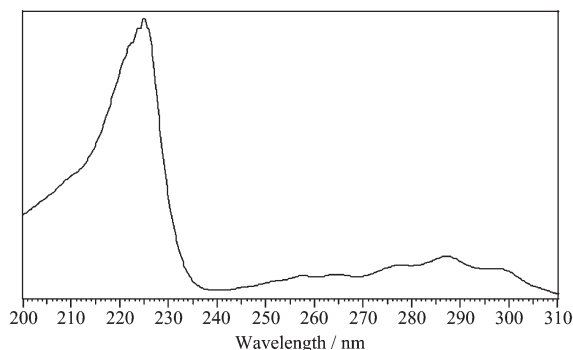


图 7 配合物的紫外-可见光谱

Fig.7 UV-Vis spectrum of the complex

水溶液中的最大吸收波长是 226 nm。由于其没有与镍离子配位,所以其在水溶液中的最大吸收峰并没有减弱。磺酸基一般视为“助色团”,在紫外-可见光谱中没有特征吸收峰。吡啶与镍离子配位,在水溶液中不能处于游离的状态,在紫外-可见光谱中最大吸收波长在 287 nm,吸收强度明显减弱。

2.5 磁 性

配合物的磁滞回线如图 8 所示。从图中可以看出,磁滞回线近似直线。这个结果表明,在外磁场的作用下,标题配合物还是显示出微弱的磁性。由于电子自旋没有相互抵消,原子内部存在永久磁矩。当外加磁场,这些磁矩沿磁场方向排列,显示微弱磁性。该磁性为顺磁性,与文献说明的一致^[21]。

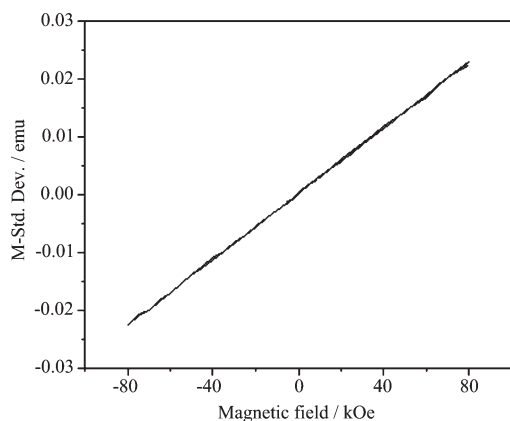


图 8 标题配合物的磁滞回线

Fig.8 Hysteresis loop curve of the title complex

2.6 荧光光谱

图 9 所示为配合物的荧光发射光谱。激发波长为 340 nm,测得配合物在 380 和 404 nm 位置有 2 个发射峰。并且,1,5-萘二磺酸也在这 2 个位置存在

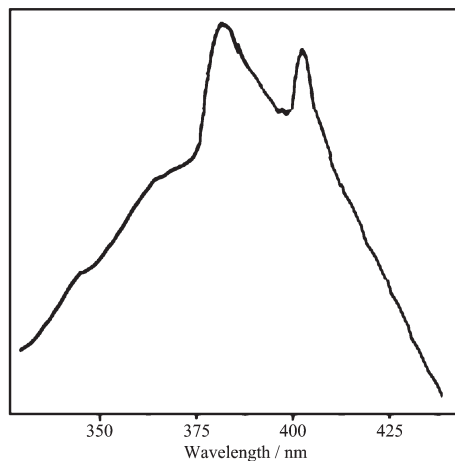


图 9 配合物的荧光光谱

Fig.9 Fluorescence emission spectrum of complex

2 个发射峰,这说明配合物的荧光来自配合物中的 1,5-萘二磺酸根离子。

3 结 论

在水溶剂中利用冷凝管回流的方法合成了一个新的单核 Ni(II)含氮配体配合物 $[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_3](1,5\text{-nds})$ 。采用 X-射线单晶衍射、红外光谱和热分析等手段对该晶体进行了结构分析。分析结果表明,该配合物中心镍离子与 3 个吡啶分子及 3 个水分子配位,形成配位阳离子,与 1,5-萘二磺酸根阴离子呈电中性。配位阳离子中的水分子与 1,5-萘二磺酸根阴离子的磺酸氧原子通过氢键作用构筑成一个三维超分子结构。该配合物晶体属于单斜晶系,空间群为 $C2/c$ 。并且,表征了配合物的磁性和荧光性质。

参考文献:

- [1] Chandrasekhar V, Thirumoorathi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:600-606
- [2] Zhao J, Li D S, Hu Z Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, **14**:771-774
- [3] Xie Z L, Xie Y R, Xu G H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, **384**:117-124
- [4] Jianrattanasawat S, Mezei G. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**,**384**: 318-323
- [5] Lu Y G, Cheng W, Meng X R, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**, **875**:183-188
- [6] CAI Ji-Wen(蔡继文), CHEN Cai-Hong(陈彩虹), ZHOU Jin-Sen(周金森). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**:81-85
- [7] CHEN Peng-Gang(陈鹏刚), GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), et al. *J. Harbin Univ. Sci. Technol. (Harbin Ligong Daxue Xuebao)*, **2004**,**9**:67-69
- [8] QIAN Bao-Hua(钱保华), MA Wei-Xing(马卫兴), LU Lu-De (陆路德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:1289-1293
- [9] SONG Jin-Hao(宋金浩), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:1695-1698
- [10] XIE Yong-Rong(谢永荣), YE Qiong(叶琼). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**:1441-1442
- [11] QIAN Bao-Hua(钱保华), MA Wei-Xing(马卫兴), LU Lu-De (陆路德), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:610-616
- [12] Yi F Y, Zhou T H, Mao J G. *J. Mol. Struct.*, **2011**,**987**:51-57
- [13] Mahmudov K T, Haukka M, Sutradhar M, et al. *J. Mol.*

- Struct.*, **2013**,**1033**:127-130
- [14]Hou K L, Bai F Y, Xing Y H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**365**:269-276
- [15]Sheriff T S, Carr P, Piggott B. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,**348**: 115-122
- [16]Côté A P, Shimizu G K H. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:5361-5370
- [17]Ma J F, Li J Y, Zheng G L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**:581-583
- [18]Ma J F, Yang J, Li S L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**: 807-812
- [19]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [20]Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [21]WANG Xiu-Feng(王秀峰), SHI Yong-Sheng(史永胜), NING Qing-Ju(宁青菊), et al. *Physical Properties of Inorganic Materials*(无机材料物理性能). Beijing: Chemical Industry Press, **2010**:234-235