

文章编号:1006-544X(2003)04-0477-03

镍(Ⅱ)配合物 $[\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{ClO}_4$ 的合成及其晶体结构

张淑华¹, 马录芳²

(1. 桂林工学院 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004; 2. 洛阳师范学院 化学系, 河南 洛阳 471022)

摘 要: 由过渡金属与邻菲咯啉(Phen)反应, 合成了配合物 $[\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{ClO}_4$, 并测定了它的红外光谱及晶体结构. 结果表明: 配合物属单斜晶系, 空间群 $C2/c$, 其晶胞参数为: $a = 1.9159(4) \text{ nm}$, $b = 0.82271(17) \text{ nm}$, $c = 1.6170(4) \text{ nm}$; $\beta = 100.477(15)^\circ$, $V = 2.5063(9) \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $D_{\text{cald}} = 1.491 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 该配合物由络阳离子 $\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 和 2 个高氯酸根堆积而成, 分子间通过 $\pi-\pi$ 堆积作用而形成二维网结构.

关键词: 镍配合物; 邻菲咯啉; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A^①

邻菲咯啉(Phen)是一种优良的配体, 能和多种过渡金属离子形成稳定的配合物. 在均相催化、萃取、生物无机和分析化学等方面有多种用途. 但是, 其配合物^[1]存在大量的反常现象(其水解、外消旋化和电子转移速率都与 pH 有关), 为解释这些反常现象, Gillard 借用了有机氮化学的共价化合物的观点, 提出了一个机理: 含氮的杂环配体(如联吡啶或邻菲咯啉)与过渡金属离子产生的效应类似于季铵化. 镍是生命必需的微量元素, 能促进体内铁的吸收、红细胞的增长和氨基酶的合成^[2], 可能是 DNA 和 RNA 的一种结构稳定剂. 笔者以 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 和邻菲咯啉为原料, 首次合成了配合物 $[\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{ClO}_4$ 单晶, 并测定出了其红外光谱及晶体结构.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

Perkin-Elmer 240 元素分析仪, Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, X-射线晶体结构采用 Siemens P4 衍射仪. 牛磺酸(生化试剂), 高氯酸镍自制, 邻菲咯啉(C. P.).

1.2 配合物的合成

取 1 mmol 氧化镍, 溶于高氯酸, 蒸干, 加乙

醇($\varphi = 0.95$)溶解, 滴加 2 mmol 邻菲咯啉的乙醇溶液, 在水浴 55°C 下, 搅拌反应 2 h, 然后加入 1:1 的氢氧化钾和牛磺酸 4 mmol 水溶液, 继续反应 8 h, 冷却过滤, 滤液置烧杯 12 h 后得到配合物的单晶. 金属离子用 EDTA 滴定, 元素分析实验值(%): C 45.38; H 2.81; N 8.83; Ni 9.11. 按 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Ni}_{0.5}\text{N}_2\text{O}_{4.50}\text{Cl}$ 所得计算值(%): C 45.32; H 2.85; N 8.81; Ni 9.23.

1.3 晶体结构的测定

用于测定结构的配合物晶体尺寸大小为 $0.54 \text{ mm} \times 0.52 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm}$, 在 Siemens P4 衍射仪上, 以石墨单色化的 MoK_α 射线($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$), 在 $2.16^\circ < \theta < 25.49^\circ$ 范围内, 以 $\omega-2\sigma$ 扫描方式于 289(2) K 下共收集到 2 675 个衍射数据用于求解结构, 而 $I > 2\sigma(I)$ 的独立衍射点 2 331 个, 其中 $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ 可观测点 1 668 个, 25 个反射定晶胞 ($2.90^\circ < \theta < 15.08^\circ$), 全部数据经经验吸收校正, 所有计算均在 IBM 486/PC 机上用 Siemens shelxl 97 程序包进行. 晶体结构由直接法解出, 对非原子坐标和各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修, 配合物由理论加氢, 氢原子差值经 Fourier 合成得到. 最终偏差因子(对 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点) $R_1 = 0.0433$, $\omega R_2 = 0.112$

① 收稿日期: 2003-03-13; 修订日期: 2003-04-14

作者简介: 张淑华(1970-), 男, 湖南邵阳人, 硕士, 研究方向: 配位化学.

0, $\omega^{-1} = [S^2(F_0^2) + (0.076\ 4\ P)^2 + 0.000\ 0\ P]$, $P = (F_0^2 + 2\ F_c^2)/3$. 差值 Fourier 图中残余最高电子密度峰 $\Delta\rho_{\max} = 440\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$, 最低电子密度峰 $\Delta\rho_{\min} = -258\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成与组成

测定结果表明: 配合物属单斜晶系, 空间群 $C2/c$; 其晶胞参数为: $a = 1.915\ 9(4)\ \text{nm}$, $b = 0.822\ 71(17)\ \text{nm}$, $c = 1.617\ 0(4)\ \text{nm}$; $\beta = 100.477(15)^\circ$, $V = 2.506\ 3(9)\ \text{nm}^3$, $Z = 8$, $D_{\text{cald}} = 1.491\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.051\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 1\ 296$, 最终偏差因子(对 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点) $R_1 = 0.043\ 3$, $\omega R_2 = 0.112\ 0$, $\omega^{-1} = [S^2(F_0^2) + (0.076\ 4\ P)^2 + 0.000\ 0\ P]$, $P = (F_0^2 + 2\ F_c^2)/3$. 差值 Fourier 图中残余最高电子密度峰 $\Delta\rho_{\max} = 440\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$, 最低电子密度峰 $\Delta\rho_{\min} = -258\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$.

该实验的目标是按文献 [3] 方法, 先用刚性配体占据过渡金属赤道位置, 在此基础上, 过渡金属再和牛磺酸中磺酸基的氧配位, 得到牛磺酸的配合物, 但实验结果表明, 牛磺酸并没有参与配位. 配合物中, 镍的轴向的一个位置被水分子占据, 虽有一个轴向位置没有被占据, 但牛磺酸也没有配位, 估计是由于体系中有水存在, 文献 [3-4] 表明磺酸基的配位能力比水差.

配合物 IR 谱图中, 在 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 处均没有吸收峰, 表明磺酸基没有参与配位, 配合物在 $3\ 580\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 596\ \text{cm}^{-1}$ 和 $603.8\ \text{cm}^{-1}$ 有吸收峰, 由于所用的试样经过充分干燥, 因此可以确认配合物中含有稳定的配位水, 配合物在 $1597\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 517\ \text{cm}^{-1}$ 左右均有吸收峰, 表明配合物中, Phen 均参与配位. 在 $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$ 和 $627\ \text{cm}^{-1}$ 也均有吸收峰, 表明配合物中含有高氯酸根.

2.2 晶体结构描述及讨论

主要键长和键角见表 1, 配合物的非氢原子坐标及热参数见表 2.

从分子结构(图 1)知, 在配合物 $[\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{ClO}_4$ 中, 每个镍离子与 2 个 Phen 分子配位 ($\text{Ni}-\text{N}(1)$, $\text{Ni}-\text{N}(1)\#$, $0.1\ 983(3)\ \text{nm}$, $\text{Ni}-\text{N}(2)$, $\text{Ni}-\text{N}(2)\#$, $0.204\ 0(3)\ \text{nm}$), 另有 1 个水分子提供 1 个氧原子 ($\text{Ni}-\text{O}(1)$, $0.222\ 7(4)\ \text{nm}$) 参与配位, 形成畸变的四方锥配位环境, 其中 $\text{O}(1)$ 处于四方锥的锥顶, 而 4 个氮原子 ($\text{N}(1)$, $\text{N}(1)\#$, $\text{N}(2)$, $\text{N}(2)\#$) 在锥底, Ni^{2+} 与水分子氧的键比它与 Phen 的 N 原子的键要长. 配阳离子 Ni

$(\text{Phen})_2^{2+}$ 与 ClO_4^- 通过静电作用形成配合物, 同时, 配位水与 ClO_4^- 之间存在氢键 ($\text{O}(1)-\text{H}(10) \cdots \text{O}(2)$, 键长 $0.284\ 8(8)\ \text{nm}$, 键角 $162(5)^\circ$), 分子片之间通过 $\pi-\pi$ 堆积作用而形成二维网结构(图 2).

表 1 主要键长和键角

Table 1 Selected bond distance and bond angle

键	键长 / $10^{-1}\ \text{nm}$	键 角	角度 / $^\circ$
Ni—N(1)	1.983(3)	N(1)—Ni—N(2)#1	99.75(11)
Ni—N(1)#1	1.983(3)	N(1)#1—Ni—O(1)	87.32(8)
Ni—N(2)	2.040(3)	N(1)—Ni—N(1)#1	174.63(16)
Ni—N(2)#1	2.040(3)	N(1)—Ni—N(2)	82.32(11)
Ni—O(1)	2.227(4)	N(1)#1—Ni—N(2)	99.75(11)
Cl—O(2)	1.410(3)	N(1)#1—Ni—N(2)#1	82.32(11)
Cl—O(3)	1.414(3)	N(2)—Ni—N(2)#1	135.07(17)
Cl—O(5)	1.415(4)	N(1)#1—Ni—O(1)	87.32(8)
Cl—O(4)	1.419(3)	N(2)—Ni—O(1)	112.47(8)
Cl'—O(5')	1.413(3)	N(2)#1—Ni—O(1)	112.47(8)
Cl'—O(4')	1.416(3)		
Cl'—O(3')	1.416(4)		
Cl'—O(2')	1.413(4)		

#1 的对称操作为: $-x+1, y, -z+3/2$

表 2 配合物的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和热参数 ($\times 10\text{nm}^2$)
Table 2 Nonhydrogen fractional atomic coordinate ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\times 10\text{nm}^2$) for complex

原子	x	y	z	Ueq
Ni	5 000	5 585(1)	7 500	49(1)
N(1)	4 052(1)	5 472(3)	6 766(2)	52(1)
N(2)	5 278(1)	6 533(4)	6 440(2)	55(1)
O(1)	5 000	2 878(5)	7 500	76(1)
C(1)	3 448(2)	4 892(5)	6 946(2)	61(1)
C(2)	2 827(2)	4 840(5)	6 367(3)	68(1)
C(3)	2 818(2)	5 389(5)	5 574(3)	70(1)
C(4)	3 439(2)	6 017(4)	5 358(2)	60(1)
C(5)	3 496(2)	6 694(6)	4 558(3)	83(1)
C(6)	4 122(3)	7 307(5)	4 405(3)	83(1)
C(7)	4 746(2)	7 284(5)	5 018(2)	61(1)
C(8)	5 399(2)	7 860(5)	4 891(3)	78(1)
C(9)	5 971(2)	7 767(6)	5 529(3)	81(1)
C(10)	5 894(2)	7 116(5)	6 296(2)	69(1)
C(11)	4 707(2)	6 627(4)	5 802(2)	52(1)
C(12)	4 053(2)	6 029(4)	5 981(2)	49(1)
Cl	6 710(2)	214(6)	8 194(3)	55(1)
O(2)	6 263(4)	1 033(13)	7 537(4)	119(4)
O(3)	6 375(5)	79(11)	8 902(5)	129(4)
O(4)	6 856(5)	-1 369(8)	7 920(7)	97(4)
O(5)	7 356(3)	1 075(8)	8 416(6)	129(4)
Cl'	6 514(3)	205(8)	8 128(4)	82(2)
O(2')	6 537(7)	1 228(13)	7 432(5)	201(8)
O(3')	5 807(4)	-307(13)	8 121(10)	219(7)
O(4')	6 947(5)	-1 175(11)	8 082(8)	114(5)
O(5')	6 770(7)	1 054(10)	8 882(4)	146(6)

注: 定义为正交化张量 U_{ij} 的 1/3.

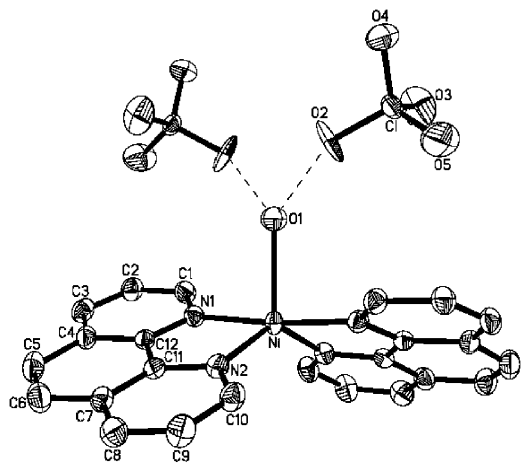


图1 配合物的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of the compound

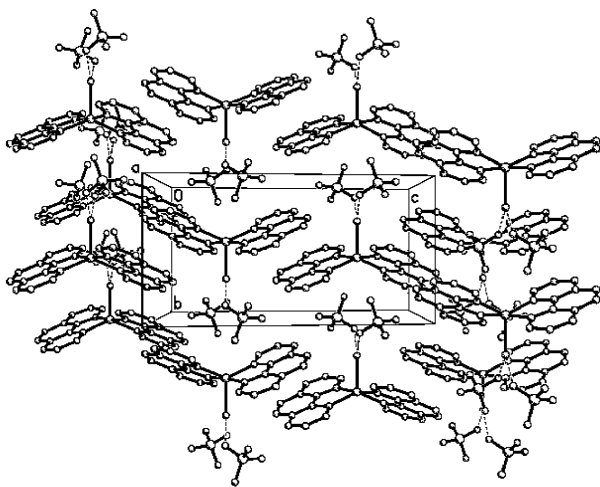


图2 配合物的晶胞堆积

Fig. 2 Packing drawing of the compound

3 结论

上述配合物中,虽然只有2个Phen参与了配位,同时,在轴向位置也只有1个水分子参与配位,在轴向位仍有1个未配位空间位置,但牛磺酸的磺酸基也没有参与配位,这和文献[3]报道的磺酸基氧的配位能力比水差是一致的。

参考文献

- [1] JIAN Fang-fang, LIN Jie-hua, ZHANG Shu-sheng. Structure of bischloro tris (1, 10 - Phenanthroline) copper (II) dichloromethane solvate nonahydrate; $\text{Cu}(\text{phen})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [J]. CHINESE J. Chem, 2001, 19(8): 772 - 777.
- [2] 张祥麟, 康衡. 配位化学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998. 270 - 275.
- [3] Ji-Wei Cai, Cai-Hong Chen, Cheng-Zhu Liao. Variation in the coordination mode of arenedisulfonates to copper (II): synthesis and structural characterization of six copper (II) arenedisulfonate complexes [J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2001: 1137 - 1142.
- [4] Andrew J Shubnell, Eric J Kosnic, Philip J Squattrito. Structures of layered metal sulfonate salts; trends in coordination behavior of alkali, alkaline earth and transition metals [J]. Inorg. Chim. Acta, 1994, 216: 101 - 112.
- [5] 张淑华, 蒋毅民. Cu(II) - 牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物的合成及晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2002, 18(5): 497 - 500.

Synthesis and crystal structure of the compound



ZHANG Shu-hua¹; MA Lu-fang²

(1. Department of Materials and Chemistry Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, China; 2. Department of Chemistry, Luoyang Normal College, Luoyang 471022, China)

Abstract: In the reaction of transition metal perchlorate with *o*-phenanthroline one compound of $[\text{Ni}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{ClO}_4$ (Phen = *o*-phenanthroline) is produced which can be tested by elemental analysis, IR spectra and X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monocline, space group $C2/c$ with the following unit cell parameters: $a = 1.9159(4)$ nm, $b = 0.82271(7)$ nm, $c = 1.6170(3)$ nm; $\beta = 100.477(15)^\circ$, $V = 2.5063(9)$ nm³, $Z = 8$, $D_{\text{calc}} = 1.491$ g · cm⁻³. An infinite 2-D network structure of the complex is formed by $\pi-\pi$ packing among molecules.

Key words: nickel compound; *o*-phenanthroline; crystal structure