

一维配位聚合物 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ 的合成与晶体结构

李玉龙^{a, b}, 邹立科^{a, b}, 林肖^a, 张秀兰^b, 朱莎莎^a

(四川理工学院 a. 功能材料研究所; b. 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:在丙酮溶剂中, 双((O, O' - 二苯乙基)二硫代磷酸)合镍配合物与双齿桥联氮碱配体 4, 4' - 联吡啶(4, 4' - bipy)反应, 得到了一维配位聚合物 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(4,4'\text{-bipy})]_n$, 用元素分析、红外光谱、¹H NMR、¹³C NMR、³¹P NMR 和 X - 射线衍射技术对其结构进行了表征。该化合物属单斜晶系, C 2/c 空间群, 晶胞参数为 $a = 29.500(4)$, $b = 11.289(3)$, $c = 13.407(4)\text{\AA}$, $\beta = 99.44(4)^\circ$, $V = 4404.4(18)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $C_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$, $Mr = 889.68$, $D_c = 1.342 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 1856$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.744 \text{ mm}^{-1}$ 。可观测衍射点为 2550 个, $R = 0.052$, $wR = 0.1329$ ($I > 2\sigma(I)$), 所有数据的 $R = 0.0971$, $wR = 0.1489$ 。

关键词:O, O' - 二苯乙基二硫代磷酸; 配位聚合物; 晶体结构

中图分类号:O614.121; O625. 621

文献标志码:A

引言

O, O' - 二烃基二硫代磷酸的金属配合物一直是人们研究的热点之一, 这主要归结于含有二硫代磷酸结构的金属配合物能够阻止烃类自动氧化, 具有优异的抗磨性能, 能够用作润滑油的抗磨、抗氧添加剂、高分子材料的稳定剂和橡胶的硫化促进剂^[1-5], 此外, O, O' - 二烃基二硫代磷酸的金属配合物在生物学上还具有杀虫、抗菌、抗癌和抑制酶水解等特性^[6]。因此, 科研工作者合成出了一系列含有二硫代磷酸结构的金属镍配化物 $[\text{Ni}(\text{S}_2-\text{P}\{\text{OR}\}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, i - \text{Pr}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ 等)^[7-10]。这些化合物中的金属镍原子均具有平面四边形的配位结构, O, O' - 二烃基二硫代磷酸作为双齿配体与镍原子配位。在此类配合物中, 金属镍原子配位不饱和, 还可以与有机氮碱形成八面体的六配位结构。文献曾报道利用双(O, O' - 二苯乙基二硫代磷酸)镍配合物 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2]$ 与吡啶和 4 - 甲基吡啶反应, 分

别得到具有八面体配位结构的配合物 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2\text{Py}_2]$ ^[11]和 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(4-\text{MePy})_2]$ ^[12]。本文采用双齿桥联氮碱配体 4, 4' - 联吡啶与 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2]$ 加合, 以构筑一维链状的聚合物结构, 成功得到结构新颖的一维配位聚合物 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(4,4'\text{-bipy})]_n$, 并通过元素分析、红外光谱、¹H NMR、¹³C NMR、³¹P NMR 和 X - 射线衍射技术对其进行表征。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

化合物的熔点用 Yanaco Mp - 500 型显微熔点仪测得, 温度未经校正; 元素分析数据用 Elementar Vario EL 分析仪测得; IR 数据用 Nicolet MAGNA - IR 56 型傅里叶红外光谱仪测得; ¹H(¹³C, ³¹P) NMR 数据在 Bruker AVANCE 400 核磁共振仪上测得; X - 射线衍射分析在 Enraf - Nonius CAD - 4 衍射仪上进行。

收稿日期:2013-01-20

基金项目:四川省科技厅项目(2012JY0115, 2011JY0052); 四川理工学院引进人才项目(2011RC06)

作者简介:李玉龙(1983-), 男, 四川遂宁人, 讲师, 博士, 主要从事金属有机化学方面的研究,(E-mail) yu_longli@yahoo.cn

[Ni{S₂P(OCH₂CH₂Ph)₂}₂]^[8] 根据文献方法制备, 4, 4'-联吡啶二水合物购自 Aldrich 公司, 丙酮为分析纯试剂。

1.2 配位聚合物的合成

在氮气保护条件下, 4, 4' - 联吡啶二水合物(0.211 g, 1.1 mmol)的10 mL丙酮溶液加入到[Ni{S₂P(OCH₂CH₂Ph)₂}₂] (0.72 g, 1.0 mmol)的20 mL丙酮溶液中, 室温搅拌反应2 h后, 过滤, 滤饼经丙酮多次洗涤, 干燥后得0.765 g浅绿色配合物[Ni{S₂P(OCH₂CH₂Ph)₂}₂(4, 4'-bipy)]_n, 收率86%。Mp 176 ~ 178 °C, Anal. Calcd for C₄₂H₄₄N₂NiO₄P₂S₄: C, 56.70; H, 4.98; N, 3.15. Found: C, 56.51; H, 5.13; N, 3.20. IR (KBr disk): 3026, 2953, 2888, 1604, 1495, 1407, 1216, 1059, 992, 869, 700, 681, 501 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, DMSO, TMS): 2.76 (s, 8H, 4PhCH₂), 3.87 (s, 8H, 4OCH₂), 7.15 ~ 9.89 (m, 28H, 4C₆H₅, 4, 4' - bipy) ppm. ¹³C NMR (100.6 MHz, DMSO): 36.76 (PhCH₂), 65.17 (OCH₂), 126.41, 128.58, 129.32, 131.80, 139.27 (C₆H₅, 4, 4' - bipy) ppm. ³¹P NMR (162 MHz, DMSO, 85% H₃PO₄): 113.63 (s) ppm。

1.3 晶体结构测试

选取加合物的单晶(0.56 x 0.42 x 0.13 mm)置于Enraf - Nonius CAD4型四圆衍射仪上, 用经石墨单色化的MoK α (λ = 0.071 073 nm)为辐射光源, 在291(2) K下, 以 $\omega/2\theta$ 方式进行扫描, 在1.40 ~ 25.53°范围内, 共收集到4325个衍射点, 其中有4081 [R_{int} = 0.0057]个独立衍射点, 最小二乘法修正的反射数为2550个 [$I(2\sigma(I))$]。晶体结构用SHELXS - 97软件^[13]解出, SHELXL - 97^[14]修正。非氢原子坐标在差值Fourier图中确定, 氢原子位置由理论加氢得到; 所有非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子采用骑马模式精修, 限制C - H = 0.93 Å (芳环)、0.97 Å (亚甲基)和 $U_{iso}(H)$ = 1.2 U_{eq} 。最终结构偏离因子 [$I > 2\sigma(I)$] R = 0.052, wR = 0.1329 { w = 1/[$\sigma^2 F_o^2 + (0.0877 P)^2 + 0.0000P$], 其中 P = ($F_o^2 + 2F_c^2$) / 3}。在最终差值Fourier图中, 最高残余电子密度峰为0.727 e/Å³, 最低残余电子密度峰为-0.622 e/Å³。

配位聚合物属单斜晶系, C 2/c 空间群, 表1列出了配合物的晶体测定参数。

表1 配合物的晶体测定参数

Empirical formula	C ₄₂ H ₄₄ N ₂ NiO ₄ P ₂ S ₄
<i>Mr</i>	889.68
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
<i>a</i> (Å)	29.500(4)
<i>b</i> (Å)	11.289(3)
<i>c</i> (Å)	13.407(4)
α (°)	90.00
β (°)	99.44(4)
γ (°)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	4404.4(18)
<i>Z</i>	4
<i>Dc</i> (g · cm ⁻³)	1.342
μ (mm ⁻¹)	0.744
<i>F</i> (000)	1856
Crystal size (mm ³)	0.56 × 0.42 × 0.13
θ range	1.40 to 25.53°
Reflections collected/unique	4325/4081
Observed reflections	2550
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 0, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Data/restraints/parameters	4081/4/251
Goodness - of - fit on <i>F</i> ²	1.043
<i>R</i> /w <i>R</i> (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0520/0.1329
<i>R</i> /w <i>R</i> (all data)	0.0971/0.1498

2 结果和讨论

2.1 核磁和红外数据分析

配位聚合物的¹H NMR 数据显示该化合物在化学位移7.15 ~ 9.89 ppm范围内存在一组多重峰, 归属为苯环和4, 4' - 联吡啶的H原子的核磁信号, 在化学位移2.76 ppm处存在的单峰归属为PhCH₂亚甲基氢的核磁信号, 在化学位移3.87 ppm处出现的单峰则归属为OCH₂的核磁信号。¹³C NMR 数据显示各个C原子在谱图上的归属如下: 36.76 (PhCH₂), 65.17 (OCH₂), 126.41, 128.58, 129.32, 131.80, 139.27 (C₆H₅, 4, 4' - bipy) ppm。³¹P NMR 数据显示在化学位移113.63 ppm处出现一个单峰。因此两个配体(PhCH₂CH₂O)₂PS₂⁻完全等价, 即配位形式完全等价, 这与晶体结构分析完全吻合。

配位聚合物的红外数据显示在992 cm⁻¹和1059 cm⁻¹存在两个属于P - O键的振动吸收峰。

2.2 晶体结构分析

配位聚合物的主要键长和键角见表2; 加合物的分子结构如图1所示, 图1的椭球率30%, 原子编号的上标i代表对称操作[-x+1, -y, -z], 为了直观清晰而略去了H原子; 晶胞中的分子堆积如图2所示。

表 2 配合物的主要键长(Å)和键角(°)

Bond	Dist.	Bond	Dist.
Ni(1) - N(1)	2.108(4)	Ni(1) - S(1)	2.4987(12)
Ni(1) - N(2)	2.112(4)	S(1) - P(1)	1.9866(15)
Ni(1) - S(2)	2.4880(12)	S(2) - P(1)	1.9728(15)
Ni(1) - S(2) ⁱ	2.4880(12)	P(1) - O(1)	1.583(3)
Ni(1) - S(1) ⁱ	2.4987(12)	P(1) - O(2)	1.588(3)
Angle	(°)	Angle	(°)
N(1) - Ni(1) - N(2)	180.000(1)	N(2) - Ni(1) - S(1)	88.66(3)
N(1) - Ni(1) - S(2)	87.52(2)	S(2) - Ni(1) - S(1)	82.06(5)
N(2) - Ni(1) - S(2)	92.48(2)	S(1) ⁱ - Ni(1) - S(1)	177.32(5)
S(2) - Ni(1) - S(2) ⁱ	175.05(5)	P(1) - S(1) - Ni(1)	82.85(6)
N(1) - Ni(1) - S(1) ⁱ	91.34(3)	P(1) - S(2) - Ni(1)	83.40(6)
S(2) - Ni(1) - S(1) ⁱ	98.05(5)	N(1) - Ni(1) - S(1)	91.34(3)

Symmetry code: (i) -x+1, y, -z+3/2

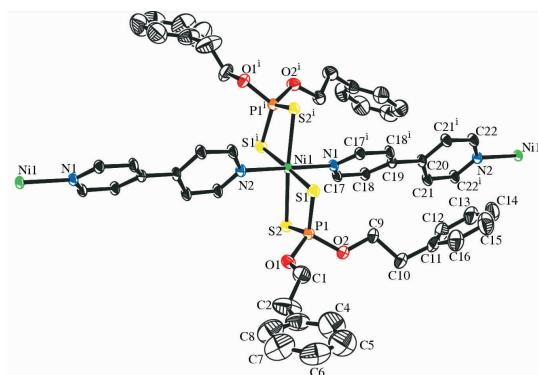


图 1 分子结构透视图

如图 1 所示,加合物为六配位的压缩八面体结构, Ni^{2+} 位于晶体学中心。两个 $\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2$ 配体的 4 个 S 原子与 Ni^{2+} 形成平面四方形,最大偏离来自于 $\text{S}(2)$ 和 $\text{S}(2)^i$ 原子,偏离 NiS_4 最小二乘平面 0.088(4) Å。来自 2 个 4,4' - 联吡啶分子的 2 个 N 原子位于八面体轴向与 Ni^{2+} 形成配位。 $\text{Ni}(1) - \text{S}(1)$ 、 $\text{Ni}(1) - \text{S}(2)$ 、 $\text{Ni}(1) - \text{N}(1)$ 和 $\text{Ni}(1) - \text{N}(2)$ 的键长分别为 2.4987(12) Å、2.4880(12) Å、2.1084(4) Å 和 2.112(4) Å,与 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2\text{Py}_2]$ ^[10] 的相应键长($\text{Ni}(1) - \text{S}(1) = 2.4686(15)$ Å, $\text{Ni}(1) - \text{S}(2) = 2.5078(14)$ Å, $\text{Ni}(1) - \text{N}(1) = 2.121(3)$ Å)非常接近。 $\text{P}(1) - \text{S}(1)$, $\text{P}(1) - \text{S}(2)$, $\text{P}(1) - \text{O}(1)$ 和 $\text{P}(1) - \text{O}(2)$ 的键长分别为 1.9866(15) Å、1.9728(15) Å、1.583(3) Å 和 1.588(8) Å,与配合物 $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2]$ 相应的键长($\text{S}(2) - \text{P}(1) = 1.9975(15)$, $\text{P}(1) - \text{O}(1) = 1.569(3)$ Å)略有差异,这主要是由 4,4' - 联吡啶两个氮原子的配位作用引起的。加合物的 $\text{N}(1) - \text{Ni}(1) - \text{N}(2)$ 键角为 180.0(1)°, $\text{N}(1) - \text{Ni}(1) - \text{S}(2)$ 键角为 87.52(2)°, $\text{N}(1)$

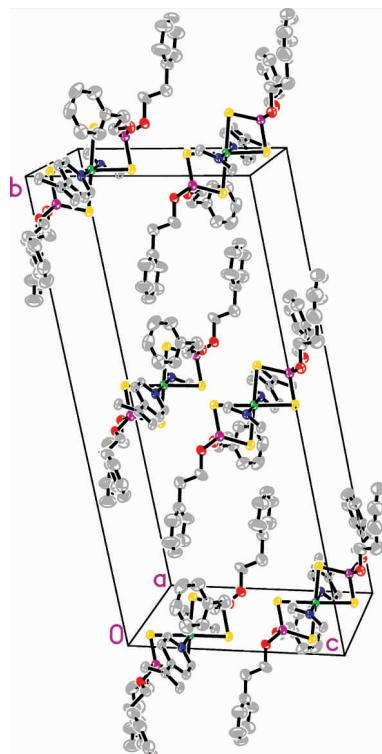


图 2 分子晶胞图

- $\text{Ni}(1) - \text{S}(1)$ 键角为 91.34(3)°, $\text{N}(2) - \text{Ni}(1) - \text{S}(1)$ 键角为 88.66(3)°, $\text{N}(2) - \text{Ni}(1) - \text{S}(2)$ 键角为 92.48(2)°, $\text{S}(2) - \text{Ni}(1) - \text{S}(1)$ 键角为 98.05(5)°, $\text{S}(2\text{A}) - \text{Ni}(1) - \text{S}(1\text{A})$ 键角为 82.06(5)°, $\text{S}(1) - \text{Ni}(1) - \text{S}(1\text{A})$ 键角为 177.32(5)°,说明加合物分子的八面体配位结构发生了畸变。

4,4' - 联吡啶分子中的两个吡啶芳环并不共平面,扭转的二面角为 21.07(3)°。这是 4,4' - 联吡啶的 4 个(氢原子之间的相互排斥作用所致。同时,4,4' - 联吡啶分子作为双齿桥联配体,在配合物晶体中构建沿

b轴(加合物分子八面体配位结构的轴向方向)的直线型一维链状结构,如图3所示。因此本文所合成的配合物为配位聚合物。尽管配位聚合物分子中存在有电负性的O、S和N原子,以及平面性的芳环和吡啶环,但整个分子中却不存在任何弱相互作用,这在已报道的O,O'-二烃基二硫代磷酸的金属配合物结构中甚为少见。

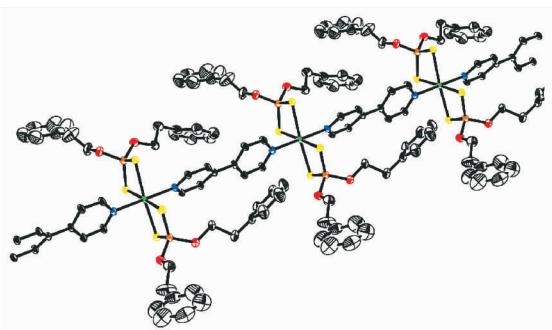


图3 一维链状结构

3 结束语

在丙酮溶剂中,配合物 $[Ni\{S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2\}_2]$ 与4,4'-联吡啶反应得到了一维链状配位聚合物 $[Ni\{S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2\}_2(4,4'-bipy)]_n$,用元素分析、红外光谱、 1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{31}P NMR和X-射线衍射技术对其结构进行了表征。晶体结构解析表明配位聚合物中的金属Ni原子位于畸变八面体环境,两个O,O'-二苯乙基二硫代磷酸的4个S原子与来自2个4,4'-联吡啶分子的2个N原子同时与Ni原子形成配位键。4,4'-联吡啶作为双齿桥联配体,沿b轴方向构成一维链状结构的聚合物。

参 考 文 献:

- [1] Harrison P G,Brown P,McManus J,et al.31P nuclear magnetic resonance study of the interact ion of multi-dentate amines with zinc(II) bis(O,O'-di-iso-butyldithiophosphate)[J].Inorganic Chimica Acta,1991,190:209-215.
- [2] Harrison P G,Begley M G,Kikabhai T,et al.Complexes of lead(II) bis(O,O'-dialkyldithiophosphates) with nitrogen donor ligands.The crystal strucrures of Pb[S2P(OEt)2]2 · en(en = ethylenediamine) Pb[S2P(OEt)2]2 · bipy(bipy = 2,2'-bipyridine),and {Pb[S2P(OEt)2]2}2 · en[J].Journal of the Chemical Society,Dalton Transactions,1989(12):2443-2448.
- [3] 邹立科,赵彬,何林芯,等.光谱法研究 Ni[S2P(OCH2CH2Ph)2]2 与 α,α' -联吡啶加合反应[J].四川理工学院学报:自然科学版,2010,23(3):303-305.
- [4] 谢凤,姚俊兵,郑发正,等.有机钼化合物与二烷基二硫代磷酸锌的抗磨协同效应[J].材料保护,2004,37(7):40-41.
- [5] 林新花,陈朝晖,王迪珍.O,O'-二辛基二硫代磷酸锌对天然橡胶硫化及力学性能的影响[J].稀土,2007,28(4):59-62.
- [6] Rüfenacht K.Zur Chemie von GS 13005,einem neuen insektiziden Phosphors ureester[J]. Helvetica Chimica Acta,1968,51(3):518-526.
- [7] 谢斌,邹立科,赖川,等.1,10-林菲啰啉·双(O,O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸)合镍(II)的合成与晶体结构(英文)[J].四川理工学院学报:自然科学版,2011,24(1):86-93.
- [8] Zou Like,Xie Bin,Xie Jia Qing,et al.Kinetic study of the hydrolysis of a carboxylic acid ester promoted by the complex Bis(O,O'-di(2-phenylethyl)dithiophosphato) nickel(II)[J].Transition Metal Chemistry,2009,34:395-401.
- [9] Szűcsová L,Trávníček Z,Marek J.O,O'-Dialkyldithiophosphato and O-alkyldithiophosphato nickel(II)complexes with bidentate P-donor ligands[J].Polyhedron,2003,22(10):1341-1348.
- [10] Livingstone S E,Mikhelson A E.Metal chelates of biologically important compounds.II.Nickel complexes of dialkyldithiophosphates and their adducts with nitrogen heterocycles[J].Inorganic Chemistry,1970,9,2545-2551.
- [11] Zou Like,Xie Bin,Zhao Bin,et al.Bis[O,O'-bis(2-phenylethyl)dithiophosphato] dipyridinenickel(II)[J].Acta Cryst,2006,62:2830-2831.
- [12] 邹立科,谢斌,赵彬,等.Ni[S2P(OCH2CH2Ph)2]2 与 4-甲基吡啶加合反应及加合物的结构表征[J].化学通报,2009,72(11):1019-1023.

- [13] Sheldrick G M.SHELXS-97,Program for the Solution of Crystal Structure[M].Germany:University of Göttingen, 1997.
- [14] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure [M]. Germany: University of Göttingen, 1997.

Synthesis and Crystal Structure of 1D Chain Coordination Polymer



LI Yu-long^{a, b}, ZOU Li-ke^b, LIN Xiao^a, ZHANG Xiu-lan^b, ZHU Sha-sha^a

(a. Institute of Functional Materials; b. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering,
Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: A ternary coordination polymer $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(4, 4'\text{-bipy})]$ is synthesized by treatment of Bis [O, O' -di(2-phenylethyl) dithiophosphato] Nickel (II) complex $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2]$ with 4, 4'-Bipyridine in acetone and fully characterized by elemental analysis and IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR spectroscopies. In addition, the molecular structure of the complex is established by X-ray crystallography. The crystal of coordination polymer crystallizes in monoclinic, spacegroup $C 2/c$ with $a = 29.500(4)$, $b = 11.289(3)$, $c = 13.407(4)$ Å, $\beta = 99.44(4)^\circ$, $V = 4404.4(18)$ Å³, $Z = 4$, $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$, $M_r = 889.68$, $D_c = 1.342$ g/cm³, $F(000) = 1856$ and $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.744$ mm⁻¹. The results are that the final $R = 0.0520$ and $wR = 0.1329$ for 2550 observed reflections with $I > 2\sigma(I)$ and $R = 0.0971$ and $wR = 0.1498$ for all data.

Key words: O, O'-di(2-phenylethyl) dithiophosphato; coordination polymer; crystal structure