

# 两例新型水杨酰脲镍配合物的合成、结构表征及催化性质研究

吴宇, 何娇, 王时权, 邹立科

(四川理工学院化学与环境工程学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000)

**摘要:**利用3,5-二溴水杨醛缩水杨酰脲为配体合成了两例新型镍离子配合物,即 $[\text{Ni}(\text{L})(2,2' - \text{biby})(\text{DMF})] \cdot \text{DMF}(1)$ 和 $[\text{Ni}(\text{L})(\text{im})] \cdot \text{DMF}(2)$ ( $\text{H}_2\text{L} = 3,5$ -二溴水杨醛缩水杨酰脲,  $2,2' - \text{biby} = 2,2'$ -联吡啶,  $\text{im} = \text{咪唑}$ ),并通过元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱、X-射线粉末衍射仪以及X-射线单晶衍射仪对其结构进行了表征。晶体结构分析表明,配合物1属于单斜晶系,  $P2(1)/c$ 空间群,  $a = 18.2424(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.5342(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.7584(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 102.670(7)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;配合物2属于三斜晶系,  $P-1$ 空间群,  $a = 8.8299(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3898(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.822(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 75.734(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.905(2)^\circ$ ,  $\gamma = 80.517(2)^\circ$ 。在配合物(1)和(2)中,镍离子分别呈现六配位的八面体构型和四配位的平面正方形构型。光催化降解实验表明配合物(1)和(2)在紫外光照射下可以作为高效的光催化剂用于对硝基苯酚的降解,150分钟内,配合物(1)和(2)对对硝基苯酚的降解率分别高达80.2%和83.9%。

**关键词:**3,5-二溴水杨醛缩水杨酰脲;镍配合物;对硝基苯酚;光催化降解

**中图分类号:**0614.121;0625.621

**文献标志码:**A

## 引言

酰脲类化合物是由酰肼和醛或酮缩合得到的一类希夫碱化合物,由于它同时含有亚氨基( $\text{C}=\text{N}$ )和羰基( $\text{C}=\text{O}$ ),因而所形成的金属配合物具有很高的化学稳定性<sup>[1]</sup>。由于存在酮式和烯醇式两种构型的自由转换,酰脲与金属的配位方式极其丰富,包括单齿配位、双齿配位、多齿螯合配位,形成系列结构新颖的配合物<sup>[2]</sup>。更重要的是,酰脲类化合物由于其独特的结构和优异性能,在催化<sup>[3-6]</sup>、分析<sup>[7-8]</sup>、医药<sup>[9]</sup>和防腐材料<sup>[10]</sup>等领域备受研究者关注。

含酚废水是指水体中含有酚类物质及其衍生物的有机废水,它因毒性高,难降解的特点引起了废水处理

领域的高度关注。光催化作为一种绿色高效的降解有机废水的新技术,近年来得到了广泛研究和应用<sup>[11-13]</sup>。采用过渡金属离子与席夫碱形成的配合物作为非均相光芬顿催化降解有机废水,由于具有pH适用范围较宽和催化剂易于回收等优点,有望获得更广泛的应用。费宝丽<sup>[14]</sup>合成了两个一维链状席夫碱铜配合物并将其在无酸化条件下用作甲基橙降解光芬顿催化剂,均具有优秀的均相光芬顿试剂活性,配体结构对铜配合物的光催化活性有影响。曹婷婷<sup>[15]</sup>在水溶性介质体系中,以双(水杨醛)邻苯二胺席夫碱铁疏水特性作为异相光催化剂降解2,4-二氯苯酚,在 $\text{pH} = 7.20$ 介质及可见光( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )照射下,反应10 h,2,4-二氯苯酚降解率达到65%。

收稿日期:2016-11-01

基金项目:自贡市科技局项目(2015HX16);绿色催化四川省高校重点实验室项目(LZJ1203,LYJ1301);四川理工学院人才引进项目(2014RC34);四川省大学生创新创业训练计划(201510622035)

作者简介:吴宇(1981-),男,湖北松滋人,讲师,博士,主要从事有机功能材料方面的研究,(E-mail) wuyuhj@126.com

本文以 3,5-二溴水杨醛缩水杨酰脲作为第一配体,咪唑或 2,2'-联吡啶为第二配体,与醋酸镍反应得到了两例新颖的配合物[ Ni(L)(2,2'-bibpy)(DMF)]·DMF(1)和[ Ni(L)(im)]·DMF(2)。通过多种手段对配合物(1)和(2)的结构进行了表征,同时研究了其作为非均相光催化剂降解对硝基苯酚的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Bruker Smart-APEXII CCD 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司),CE-440 元素分析仪(美国加联仪器有限公司),DX-2600 X-Ray 粉末衍射仪(中国丹东方圆仪器有限公司),Nicolet6700 FTIR 型红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),KBr 压片,扫描范围:4000~400 cm<sup>-1</sup>)。TU-1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。实验中所用药品均为分析纯,未加以纯化。

### 1.2 配合物(1)的合成

3,5-二溴水杨醛缩水杨酰脲按照文献[16]中方法合成。向 50 mL 圆底烧瓶中依次加入 1 mmol 3,5-二溴水杨醛缩水杨酰脲,1.5 mmol Ni(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,1 mmol 2,2'-联吡啶以及 25 mL N,N-二甲基甲酰胺。磁力搅拌条件下,回流反应 2 h。冷却,过滤,将滤液转入 50 mL 小烧杯中,静置 2 周后析出可供测试的块状棕色晶体。将晶体过滤并用乙醇和乙醚清洗后晾干。产率 76%。C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>NiN<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(773.13),元素分析计算值:C,46.56;H,3.91;N,10.87。实验值:C,46.39;H,3.77;N,10.44。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>):3430(br);1646(v);1605(m);1442(vs);1155(v);763(vs);562(m)。

### 1.3 配合物(2)的合成

化合物(2)的制备方法与化合物(1)相似,除将 2,2'-联吡啶用咪唑代替外,其他反应条件均相同。反应结束后,反应液冷却,过滤,滤液在室温下静置挥发 3 周后析出可供测试的单晶,产率 65%。C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>NiN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(610.92),元素分析计算值:C,39.28;H,2.97;N,11.46。实验值:C,39.33;H,2.85;N,11.38。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>):3432(br);1625(v);1601(m);1492(vs);1167(v);738(vs);560(m)。

### 1.4 晶体结构的测定和晶体学数据

选取合适的单晶在室温下置于 Bruker Smart-APEXII CCD 单晶 X-射线衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 MoK $\alpha$  射线( $\lambda=0.071073$  nm)为辐射源,以  $\omega$  扫描方式,收集衍射数据,全部强度数据经 Lp 校正和衰减校正。晶体结构由直接法解得。全部非氢原子经

Fourier 合成及差值电子密度函数修正,全部氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析获得。全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经最小二乘法修正至收敛。所有计算均用 SHELXTL-97 和 SHELX-2013 程序包完成。配合物(1)和(2)的晶体学数据见表 1,主要键长与键角见表 2。其 CIF 数据的 CCDC 分别为:1 509 255,1 509 256。

表 1 配合物(1)和(2)的晶体学数据表

complex	1	2
formula	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> Ni	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> Ni
<i>M<sub>r</sub></i>	773.13	610.92
crystal system	Monoclinic	Triclinic
space group	P2(1)/c	P-1
<i>a</i> /Å	18.2424(4)	8.8299(11)
<i>b</i> /Å	18.5342(4)	11.3898(15)
<i>c</i> /Å	9.7584(2)	22.822(3)
$\alpha$ /°	90.00	75.734(2)
$\beta$ /°	102.670(7)	86.905(2)
$\gamma$ /°	90.00	80.517(2)
<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	3219.05(12)	2193.8(5)
<i>Z</i>	4	4
<i>D<sub>calc</sub></i> /(g·cm <sup>-3</sup> )	1.595	1.850
<i>F</i> (000)	1560	1212
Reflections collected/unique	40527/9981	14316/3337
<i>R<sub>int</sub></i>	0.0202	0.0257
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.049	0.972
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0725	0.0449
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all data)	0.1850	0.1015

$$R_1^a = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}; wR_2^b = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

表 2 配合物(1)和(2)的部分键长(Å)和键角(°)

	1	2		
Ni-N1	1.997(5)	Ni-O1	1.821(3)	
Ni-O1	2.011(5)	Ni-N2	1.830(3)	
Ni-O2	2.055(4)	Ni-O2	1.853(3)	
Ni-N3	2.080(5)	Ni-N5	1.900(3)	
Ni-N4	2.092(5)			
Ni-O4	2.103(4)	O1-Ni-O2	178.88(13)	
N1-Ni-O1	90.3(2)	N2-Ni-O2	84.19(14)	
N3-Ni-N4	78.3(2)	O1-Ni-N5	89.75(14)	
O2-Ni-O4	90.02(19)	N2-Ni-N5	175.48(16)	
N4-Ni-O4	166.7(2)	O2-Ni-N5	91.30(14)	

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构描述

单晶测试表明配合物(1)属于单斜晶系,P2(1)/c 空间群。如图 1 所示,其不对称单元中包含一个晶体学独立的二价镍离子、一个 3,5-二溴水杨醛缩水杨酰脲配阴离子,一个 N,N-二甲基甲酰胺和一个 2,2'-联吡啶配体。中心镍离子可以认为是六配位的畸变八面体构型。六个配位原子分别来源于酰脲配阴离子的两个

氧原子(O1和O2)和一个氮原子(N1)、一个2,2-联吡啶提供的两个氮原子(N3和N4)以及一个N,N-二甲基甲酰胺提供的一个氧原子(O4)。Ni-O键键长范围在2.011(5)~2.103(4) Å之间。Ni-N键键长略短,介于1.997(5)~2.092(5) Å之间。Ni<sup>2+</sup>周围的键角范围在78.3(2)~168.95(19)°之间。配位过程中配体发生了烯醇化,失去了一个酚羟基及一个亚胺基上的质子。

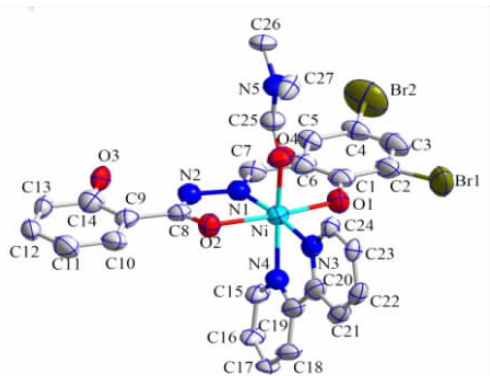


图1 配合物(1)的分子结构视图

配合物(2)属于三斜晶系,P-1空间群。如图2所示,其不对称单元包含一个晶体学独立的二价镍离子、一个3,5-二溴水杨醛缩水杨酰腙配阴离子和一个咪唑配体。中心镍离子可以认为是四配位的四方构型。四个配位原子分别来源于酰腙配阴离子的两个氧原子(O1和O2)和一个氮原子(N1)、一个咪唑所提供的一个氮原子(N3)。Ni-O键键长分别为1.821(3) Å和1.853(3) Å之间。Ni-N键键长略长,分别为1.830(5) Å和1.900(3) Å之间。与配合物(1)相比,配合物(2)的相应金属键长均短。Ni<sup>2+</sup>周围的键角范围在84.19(14)~178.88(13)°之间。配位过程中配体同样发生了烯醇化,失去了一个酚羟基及一个亚胺基上的质子。

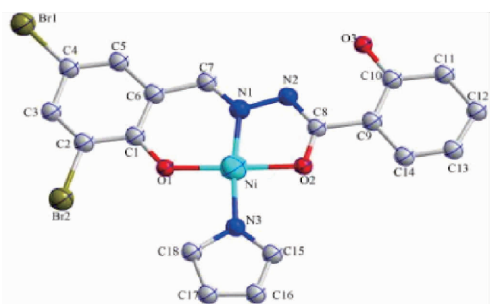


图2 配合物(2)的分子结构视图

## 2.2 XRD分析与UV-vis表征

为了确定所合成配合物的纯度,对配合物(1)和(2)进行X-射线粉末衍射实验表征,结果如图3所示。

从图3可以看到对于样品1,实验测得的XRD衍射峰无论位移还是相对强度均与用单晶数据模拟所得的衍射峰值吻合程度高,表明所合成的样品1纯度很高。遗憾的是在培养配合物(2)的单晶过程中,会同步析出少量其他成分的晶体,难以分离,影响了配合物(2)的纯度。

如图4所示,UV-vis表征显示配合物(1)和(2)均在紫外区(260 nm左右)以及可见光区(420 nm左右)有较强的吸收峰,其中280 nm左右的吸收峰为苯环的B吸收带,420 nm左右的吸收峰为酰腙配体中C=N官能团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。且由于辅助配体的差异,配合物(1)和(2)的紫外可见光谱在吸收峰的位移和强度方面有较明显的差异。

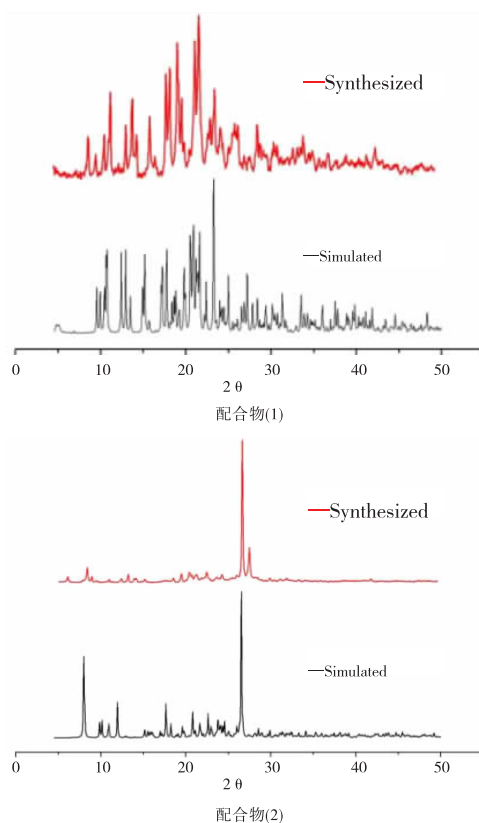


图3 配合物XRD图谱

## 2.3 降解对硝基苯酚

称取30 mg配合物(1)或(2),置于光催化反应器中,将50 mL浓度为 $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L的对硝基苯酚水溶液注入其中,开启搅拌器,避光环境下搅拌30 min,确保光催化体系达到吸附/脱附平衡状态。开启250 W高压汞灯,加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,使其浓度为 $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L,每隔30 min取出5 mL对硝基苯酚溶液,过滤后通过紫外-可见分光光度计记录对硝基苯酚的紫外吸收光谱,以对硝基苯酚400 nm处吸光度的变化来计算降解率,如图5和图6所示。实验结果表明,配合物(1)和(2)均有良好的

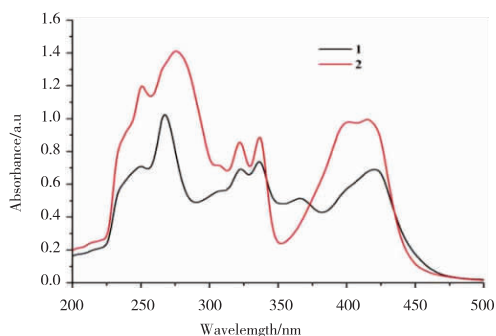


图4 配合物(1)和(2)的紫外可见光谱

光催化降解能力,150 min 内对水溶液中的对硝基苯酚的降解率分别为 80.2% 和 83.9%。对照试验如 7 所示,数据表明:仅有高压汞灯照射,对硝基苯酚几乎不降解。既有高压汞灯也有过氧化氢和醋酸镍条件下,降解效果有一定提高。加入配合物(1)或(2)后,催化降解效率则有显著提升。研究表明,配合物(1)和(2)可作为潜在的光催化剂用于含酚有机废水的治理。

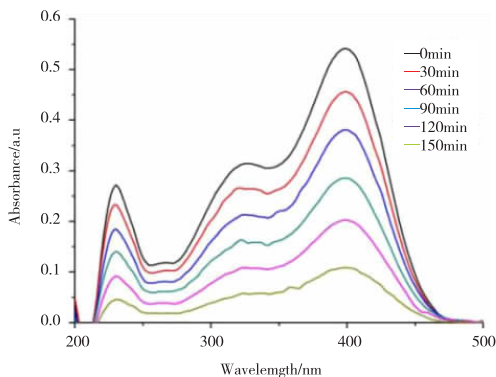


图5 配合物(1)对对硝基苯酚的降解曲线

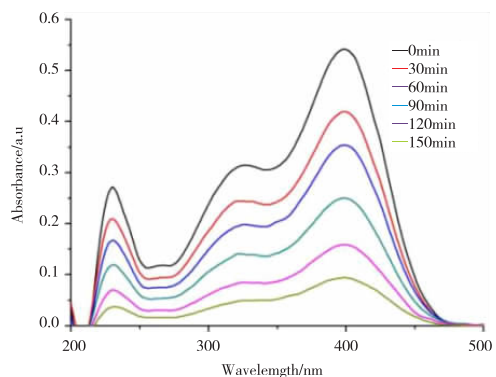


图6 配合物(2)对对硝基苯酚的降解曲线

### 3 结束语

本文利用 3,5-二溴水杨醛和 2,2'-联吡啶以及咪唑与  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  在加热回流条件下合成了两例新型的配合物,通过 X-射线单晶衍射仪、红外光谱、紫外

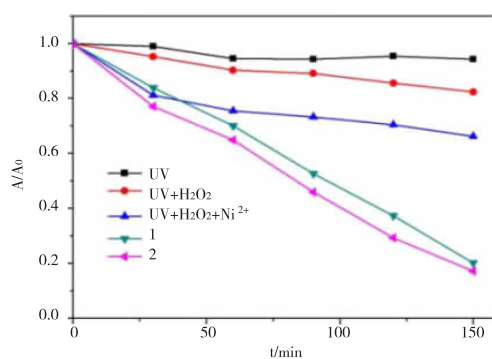


图7 不同条件下对硝基苯酚的降解曲线

光谱、X-射线粉末衍射仪以及元素分析仪对其结构进行表征。将配合物(1)和(2)用于高压汞灯照射下降解对硝基苯酚,研究结果表明,配合物(1)和(2)均具有较高的降解效率,有望在治理含酚有机废水方面获得实际应用。

### 参考文献:

- [1] GAO F, YANG F L, ZHU J Z, et al. Syntheses, structures, and magnetic properties of homodinuclear lanthanide complexes based on dinucleating Schiff base ligands[J]. Dalton Trans., 2015, 44: 20232-20241.
- [2] LOCHENIE C, HEINZ J, MILIUS W, et al. Iron(II) spin crossover complexes with diamino naphthalene-based Schiff base-like ligands: mononuclear complexes [J]. Dalton Trans., 2015, 44: 18065-18077.
- [3] WANG H H, YANG J, LIU Y Y, et al. Heterotrimetallic Organic Framework Assembled with FeIII/BaII/NaI and Schiff Base: Structure and Visible Photocatalytic Degradation of Chlorophenols [J]. Cryst. Growth Des., 2015, 15: 4986-4992.
- [4] HAZRA S, MARTINS L, SILVA M, et al. Sulfonated Schiff base copper (II) complexes as efficient and selective catalysts in alcohol oxidation: syntheses and crystal structures [J]. RSC Adv., 2015, 5: 90079-90088.
- [5] MONFARED H H, KHEIRABADI S, LALAMI N A, et al. Dioxo- and oxovanadium(V) complexes of biomimetic hydrazone ONO and NNS donor ligands: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity [J]. Polyhedron., 2011, 30: 1375-1384.
- [6] WANG H, MENG X M, FAN C B, et al. Synthesis, crystal structure, DFT study and photocatalytic property of a new Ni(II) complex of a symmetric  $\text{N}_2\text{O}_4$ -donor bis-

- Schiff base ligand[J]. *J Mol Struct.*, 2016, 1107: 25-30.
- [7] LIU Q, FEI Q, FEI Y Q, et al. A novel colorimetric probe derived from isonicotic acid hydrazide for copper (II) determination based on internal charge transfer (ICT) [J]. *Spectrochim. Acta, Part A.*, 2015, 151: 785-789.
- [8] ZHANG D, ZANG Z P, ZHOU X Y, et al. A selective fluorescence probe for yttrium (III) based on acylhydrazone Schiff base [J]. *Inorg Chem Commun.*, 2009, 12: 1154-1156.
- [9] CHANG H Q, JIA L, XU J, et al. Syntheses, characterizations, antitumor activities and cell apoptosis induction of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with hydrazone Schiff base derived from isonicotinohydrazide [J]. *Inorg Chem Commun.*, 2015, 57: 8-10.
- [10] AHAMAD I, PRASAD R, QURAISHI M A, et al. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions [J]. *Corros Sci.*, 2010, 52: 933-942.
- [11] ZHONG J B, LI J Z, LIU X L, et al. Enhanced photo-induced charge separation and sun light-driven photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified by phosphate [J]. *Appl Phys A.*, 2015, 120: 829-833.
- [12] WANG D Z, LI J P, FAN J Z, et al. Metal-organic coordination architectures of bis(N-imidazolyl) pyridazine: Syntheses, structures, emission and photocatalytic properties [J]. *Polyhedron.*, 2016, 111: 123-131.
- [13] MARCINKOWSKI D, WAŁESA-CHORAB M, KUBICKI M, et al. A new 2,6-di(anthracen-9-yl)pyridine ligand and its complexes with Ag(I) ions: Synthesis, structure and photocatalytic activity [J]. *Polyhedron.*, 2015, 90: 91-98.
- [14] 费宝丽, 王平平, 王浩荣, 等. 一维链状希夫碱铜配合物的高效光芬顿试剂活性 [J]. *无机化学学报*, 2015, 31(2): 399-404.
- [15] 曹婷婷, 邹彩琼, 罗光福, 等. 非水溶性席碱铁疏水异相光催化降解有毒有机污染物 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(1): 105-112.
- [16] WU Y, WANG J, WU W P, et al. Syntheses, Structure, and Luminescence of Two New 1D Cd(II) Complexes [J]. *Russ J Coord Chem.*, 2015, 41(8): 518-523.

## Syntheses, Characterization and Photocatalytic Properties of Two Novel Nickel Salicylhydrazone Complexes

WU Yu, HE Jiao, WANG Shiquan, ZOU Like

(Institute of Functionalised Materials, School of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Two new nickel-based complexes with formulas of  $[\text{Ni}(\text{L})(2,2'\text{-bipy})(\text{DMF})] \cdot \text{DMF}(1)$  and  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{im})] \cdot \text{DMF}(2)$  ( $\text{H}_2\text{L} = 3,5\text{-dibromosalicylaldehyde salicylhydrazone}$ ,  $2,2'\text{-bipy} = 2,2'\text{-bipyridine}$ ,  $\text{im} = \text{imidazole}$ ), were synthesized and structurally characterized with elemental analysis, IR, UV-Vis, PXRD and X-ray single crystal diffraction analysis. The crystal of complex 1 belongs to monoclinic system,  $P2(1)/c$  space group,  $a = 18.2424(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.5342(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.7584(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.6707(7)^\circ$ ; while complex 2 belongs to triclinic system,  $P-1$  space group,  $a = 8.8299(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3898(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.822(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 75.734(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.905(2)^\circ$ ,  $\gamma = 80.517(2)^\circ$ . In complex 1,  $\text{Ni}^{2+}$  ion is coordinated by six donor atoms in a distorted octahedral geometry arrangement, while in complex 2,  $\text{Ni}^{2+}$  ion is coordinated by four donor atoms in a planar coordination geometry. Complexes 1 and 2 are proved respectively to be highly efficient photocatalysts for 4-nitrophenol degradation under UV light. Within 150 minutes, the photodegradation degrees of complexes 1 and 2 towards 4-nitrophenol could reach 80.2% or 83.9% respectively.

**Key words:** 3,5-dibromosalicylaldehyde salicylhydrazone; nickel complex; 4-nitrophenol; photodegradation