

柠檬酸镍()配合物的合成、光谱和晶体结构

周朝晖* 黄幼青 蒋亚琪 林贻基 林国栋 张鸿斌

(厦门大学化学系物理化学研究所, 厦门 361005)

在弱酸性介质中, 氯化镍和柠檬酸铵反应可得到镍水合离子与二聚柠檬酸镍配离子的加合配合物 $(\text{NH}_4)[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **1**。该配合物的晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 9.7273(9)$, $b = 12.034(2)$, $c = 13.348(2)$ Å, $\alpha = 63.54(2)$, $\beta = 88.45(1)$, $\gamma = 86.28(1)^\circ$; $V = 1395.9(3)$ Å³, $Z = 1$, 配合物的阳离子为两个铵离子和一个六水合镍离子, 阴离子由两个二聚柠檬酸镍 $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2^{2-}$ 组成。在不对称的配阴离子中, 两个柠檬酸分别以羟基、 α -羧基和一个 β -羧基同第一个镍配位, 剩下的 β -羧基作为桥基同另一个镍配位形成二聚体。

关键词: 柠檬酸 镍()配合物 柠檬酸法 电镀 晶体结构

柠檬酸镍的配合物不仅存在于生物体系中^[1], 而且在镍合金的电沉积过程和催化剂制备反应中有着广泛的应用^[2,3]。对于电沉积过程中产生的废液处理, Meada 和 Egawa 报道了利用三乙撑四胺螯合树脂处理和回收含硝酸镍和柠檬酸钠溶液的研究结果^[4]。Francis 等最近利用 *Pseudomonas fluorescens* 部分生物降解电镀过程中产生的废液^[5]。这些报道在不同程度上对体系的柠檬酸镍的配合物进行了表征, 但仍然缺乏足够的证据。

目前有关柠檬酸同镍()离子形成配合物的固体和溶液化学已有不少研究, 在弱碱性条件下, Strouse 等最早合成和测定了第一个八聚的柠檬酸镍配合物 $\{[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_5[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{H}_2\text{O}\}_2$ 的结构^[6], 随后的研究报道了溶液中可能物种是 $\text{Ni}_4(\text{OH})_4(\text{Hcit})_3^{5-}$ 和 $\text{Ni}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{cit})_3^{5-}$ 配离子^[7]; Reeves 等利用电位分析和光谱研究分析柠檬酸同镍离子在 $\text{pH} = 3-6$ 的条件下的反应, 推测多齿配位的柠檬酸同镍配位的可能物种为 NiHcit^- , NiH_2cit , NiH_3cit^+ 和 $\text{Ni}(\text{Hcit})_2^{4-}$ (柠檬酸 = H_4cit), 并在近中性的溶液中, 合成和测定了双核镍配合物 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构^[8]。本文报道柠檬酸与镍盐在酸性条件下的反应行为, 测定了镍水合离子与二聚柠檬酸镍配离子的加合配合物 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **1** 的晶体结构。

1 实验部分

1.1 镍水合离子与二聚柠檬酸镍加合配合物的合成

在柠檬酸二铵 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 ml) 与氯化镍 (20 mmol) 的等摩尔溶液中, 加入过量的柠檬酸调节 pH 值至 3, 搅拌反应液 7 小时, 深绿色反应液加入乙醇静置结晶得到在室温下易脱

收稿日期: 1996-09-09。 收修改稿日期: 1997-05-16。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 周朝晖, 男, 33 岁, 副研究员, 研究方向: 配位催化。

水的浅绿色产物 1.2 g, 产率: 20%。元素分析: C, 18.3; H, 4.8; N, 1.7; 计算值: C, 19.0; H, 5.0; N, 1.8。UV 光谱数据: λ_{\max} (nm, ϵ , $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 650(2.0), 389(4.9); Nicolet 740FT-IR 光谱测定的溴化钾压片红外光谱数据: $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1605_{vs}, 1586_{vs, sh.}, 1565_{vs, sh.}; $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1421_{vs}, 1400_{s, sh.}, 1357_m; $\nu(\text{Ni}=\text{O})$, 891_m, 824_m, 777_m, 735_m cm^{-1} 。

1.2 晶体结构分析

标题化合物($\text{C}_{24}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_{52}\text{Ni}_5$, $M_r = 1518.41$) 的单晶由产物的水溶液于室温下缓慢挥发获得。选择 $0.10 \times 0.10 \times 0.15$ mm 大小的晶体封于毛细管中用于衍射实验。使用 CAD4 四圆衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 石墨单色器), 在 $3^\circ \theta - 65^\circ$ 范围内收集 4746 个独立反射点, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的 2760 个反射点用于结构求解和最小二乘修正。强度数据经 LP 因子和经验吸收校正。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 9.7273(9)$, $b = 12.034(2)$, $c = 13.348(2)$ \AA , $\alpha = 63.54(2)$, $\beta = 88.45(1)$, $\gamma = 86.28(1)^\circ$; $V = 1395.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $D_c = 1.806 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 790$, $\mu = 29.686 \text{ cm}^{-1}$ 。在 PC 586/100 微机上运行 MOLEN 程序包, 以直接法求解, 从差分 Fourier 函数图求得全部非氢原子坐标和阴离子中的氢原子坐标, 并采用各向异性热参数对非氢原子进行全矩阵最小二乘修正。最后偏离因子 $R = 0.0729$, $R_w = 0.0798$, 最终差值电子密度图上最高峰为 $0.986 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

2 结果和讨论

2.1 柠檬酸镍配合物的合成

柠檬酸镍配合物的制备除同反应物的比例有关外, 主要取决于溶液的 pH 值的控制, 从 $(\text{H}^+)_p(\text{Ni}^{2+})_q(\text{cit})_r^{4-}$ 体系的电位和光谱分析研究可以看出, 在弱碱性介质中, 含镍离子和柠檬酸根离子溶液的主要物种是 $\text{Ni}_4(\text{OH})_4(\text{Hcit})_3^{5-}$ 和 $\text{Ni}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{cit})_3^{5-}$; 中性介质条件下的主要物种为 NiHcit^- 和 $\text{Ni}(\text{Hcit})_2^-$; 而在弱酸性中的主要物种为 NiH_2cit 和 NiH_3cit^+ 。表明 pH 值对体系物种的形成具有重要的决定作用。我们试图分离和表征最后的两种配合物, 但从溶液中分离

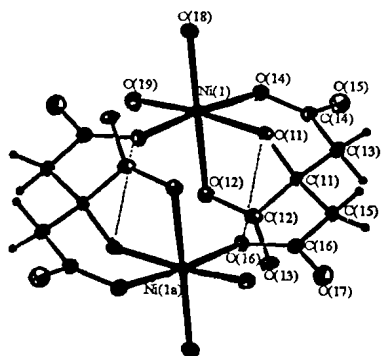


图 1 配合物中 $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2^{2-}$ 2 阴离子的构型

Fig. 1 Molecule structure of dimeric citratonickel(II) anion $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2^{2-}$ 2

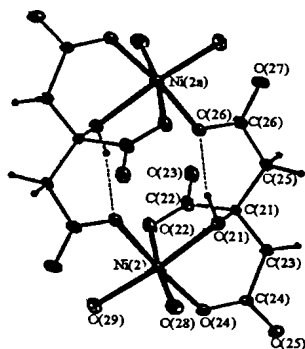


图 2 配合物中 $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2^{3-}$ 3 阴离子的构型

Fig. 2 Molecule structure of dimeric citratonickel(II) anion $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_2^{3-}$ 3

得到的产物是镍同柠檬酸的 5-4 配合物。经单晶衍射分析可见,配合物的阴离子由两个二聚柠檬酸镍 $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 组成,见图 1 和 2;阳离子为两个铵离子和一个六水合镍离子。配合物分子式可表示为 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。配合物的非氢原子座标及热参数见表 1,表 2 为重要的键长值。

表 1 非氢原子坐标与等效热参数(e. s. d.)

Table 1 Atomic Coordinates and Isotropic Thermal Parameters

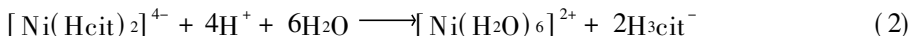
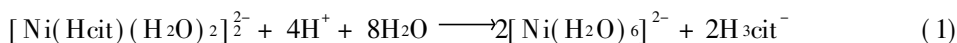
atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Ni(1)	0.0359(2)	-0.2666(1)	0.4731(1)	1.86(4)	O(29)	0.4916(8)	-0.1200(6)	-0.1839(6)	3.1(2)
Ni(2)	0.4319(2)	-0.2550(1)	-0.1221(1)	1.97(4)	O(1)	0.0294(9)	0.1759(6)	-0.0216(6)	3.1(2)
Ni(3)	0.000	0.000	0.000	2.20(6)	O(2)	0.1216(8)	-0.0682(7)	0.1412(6)	2.9(2)
N(1)	0.6564(8)	0.2413(7)	-0.1691(6)	1.6(2)	O(3)	0.1746(8)	-0.0018(7)	-0.0899(6)	3.3(2)
O(11)	0.1274(7)	-0.4242(6)	0.5987(5)	1.9(1)	O(4)	0.0139(8)	-0.3790(7)	0.2307(6)	3.1(2)
O(12)	0.1512(8)	-0.3312(6)	0.3781(5)	2.3(2)	O(5)	0.5828(9)	-0.1209(7)	0.1595(7)	3.8(2)
O(13)	0.3369(8)	-0.4514(6)	0.3860(5)	2.5(2)	O(6)	0.326(1)	0.0353(8)	-0.4425(8)	4.9(3)
O(14)	0.2049(7)	-0.1797(6)	0.4864(6)	2.4(2)	O(7)	0.750(1)	-0.0510(8)	-0.2977(8)	5.2(3)
O(15)	0.4223(8)	-0.1561(6)	0.5039(7)	3.4(2)	O(8)	0.7190(9)	-0.3744(7)	-0.3019(6)	3.3(2)
O(16)	-0.1206(7)	-0.3659(6)	0.4593(5)	2.1(2)	C(11)	0.261(1)	-0.4481(8)	0.5569(7)	1.5(2)
O(17)	-0.2658(9)	-0.2116(6)	0.3466(7)	3.4(2)	C(12)	0.246(1)	-0.4091(8)	0.4311(8)	2.0(2)
O(18)	-0.0835(8)	-0.2105(6)	0.5752(5)	2.4(2)	C(13)	0.361(1)	-0.3641(8)	0.5737(8)	2.0(2)
O(19)	-0.0305(8)	-0.1091(6)	0.3326(5)	2.2(2)	C(14)	0.326(1)	-0.2249(9)	0.5149(8)	2.2(2)
O(21)	0.3661(7)	-0.4051(6)	-0.1424(5)	1.9(1)	C(15)	0.311(1)	-0.5849(8)	0.6217(8)	2.0(2)
O(22)	0.3151(8)	-0.3363(6)	0.0188(5)	2.7(2)	C(16)	-0.223(1)	-0.3247(8)	0.3967(8)	1.9(2)
O(23)	0.1524(8)	-0.4710(6)	0.0938(5)	2.8(2)	C(21)	-0.221(1)	-0.178(8)	-0.0922(7)	1.7(2)
O(24)	0.2561(8)	-0.1555(6)	-0.2048(6)	2.5(2)	C(22)	-0.213(1)	-0.147(9)	0.0155(8)	2.3(2)
O(25)	0.0648(8)	-0.1270(6)	-0.3009(6)	2.9(2)	C(23)	-0.316(1)	-0.102(8)	-0.1767(8)	2.0(2)
O(26)	0.5949(8)	-0.3702(6)	-0.0325(6)	2.6(2)	C(24)	-0.286(1)	-0.043(8)	-0.2303(8)	1.7(2)
O(27)	0.7447(9)	-0.2292(7)	-0.0529(7)	3.8(2)	C(25)	-0.276(1)	-0.317(8)	-0.0671(8)	2.0(2)
O(28)	0.5367(8)	-0.1874(7)	-0.2715(6)	3.3(2)	C(26)	-0.187(1)	-0.405(9)	-0.0133(9)	2.3(2)

表 2 柠檬酸镍配合物的主要键长(Å)

Table 2 Selected Bond Distances(Å) of Citrato Nickel()

Ni(1)-O(11)	2.057(5)	Ni(1)-O(12)	2.039(8)	Ni(1)-O(14)	2.057(8)	Ni(1)-O(16)	2.055(8)
Ni(1)-O(18)	2.072(8)	Ni(1)-O(19)	2.066(6)	Ni(2)-O(21)	2.083(8)	Ni(2)-O(22)	2.043(7)
Ni(2)-O(24)	2.058(8)	Ni(2)-O(26)	2.051(2)	Ni(2)-O(28)	2.057(8)	Ni(2)-O(29)	2.028(9)
Ni(3)-O(1)	2.043(8)	Ni(3)-O(2)	2.059(7)	Ni(3)-O(3)	2.057(8)		

从 X-射线单晶衍射分析,在弱酸性介质下,二聚柠檬酸镍配阴离子和六合镍离子共沉淀得到五镍配合物。结合稀溶液的电位和光谱分析结果可见,尽管溶液中存在过量的柠檬酸可同水合镍离子反应得到 $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{Hcit})_2]^{4-}$,但数量可观的六水合镍离子的存在表明,溶液中柠檬酸镍配阴离子的稳定性降低并有显著的分解,具体的反应如下:



另一方面,以等摩尔的柠檬酸同醋酸镍反应,未能分离到反应产物,UV 光谱跟踪反应液

表明,溶液中的镍离子基本上以水合离子形式存在。

2.2 配合物的结构描述

在晶体中的四聚柠檬酸镍(Ⅱ)酸六水合镍铵配合物是由铵离子、六水合镍离子、两个二聚柠檬酸镍(Ⅱ)配阴离子和水分子组成。其中柠檬酸镍配离子同 Reeves 等报道 $K_2[Ni(Hcit)(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$ 中的配离子相似,结构中的两个二聚柠檬酸镍(Ⅱ)配阴离子都含对称心。每个阴离子内的两个柠檬酸分别以羟基、 α -羧基和一个 β -羧基同第一个镍配位,剩下的 β -羧基以桥基形式同另一个镍配位形成二聚体,每个镍离子再结合两个水分子形成畸变的八面体配位环境。其中柠檬酸的羟基同桥配位羟基形成分子内氢键,键长分别为 2.94(1) 和 2.85(1) Å。

对比弱碱性和中性条件下合成的镍柠檬酸配合物 $\{[N(CH_3)_4]_5[Ni(Ⅱ)_4(cit)_3(OH)(H_2O) \cdot 18H_2O]\}_2$ **4** 和 $K_2[Ni(Hcit)(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$ **5** 的结构^[6,8],三种配合物的羟基配位键平均键长分别为 2.070(8) **1**, 2.07(1) **4** 和 2.125(3) Å **5**,镍与柠檬酸的 α -羧基单齿配位键平均键长分别为 2.041(8) **1**, 1.99(1) **4** 和 2.054(3) Å **5**,其中弱碱性下合成的配合物的配位键键长较短;镍与柠檬酸的 β -羧基单齿配位键平均键长分别为 2.055(8) **1**, 2.07(1) **4** 和 2.065(3) Å **5**,镍柠檬酸配离子中配位水分子的平均键长分别为 2.056(8) **1**, 2.06(1) **4** 和 2.084(3) Å **5**,配合物中的六水合镍离子配位键平均键长为 2.053(8) **1**。尽管配合物的单晶衍射由于强度较弱和衰减,导致键长和键角的误差值有所增大,但总的看来,镍与羟基、羧基或水分子配位键平均键长变化较小,这同镍的一些模型配合物的表征结果一致^[9]。

参 考 文 献

- [1] Lee, J.; Reeves, R.D.; Brooks, R.R.; Jaffre, T. *Phytochem.*, **1977**, **16**, 1503.
- [2] (a) Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice* (Academic Press: New York, **1963**, Vol. , p. 219.
(b) 曾 跃、姚素薇、郭鹤桐, *物理化学学报*, **1955**, **11**(4), 351.
- [3] (a) Sato, S.; Nozaki, F.; Nakayama, T. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1996**, **139**, L1.
(b) Yoshimura, Y.; Sato, T.; Shimada, H.; Matsubayashi, N.; Imamura, M.; Nishijima, A.; Higo, M.; Yoshitomi, S. *Catal. Today*, **1996**, **29**, 22.
- [4] Maeda, H.; Egawa, H. *J. Appl. Poly. Sci.*, **1992**, **45**, 173.
- [5] (a) Joshi-Tope, G.A.; Francis, A.J. *J. Bacteriol.*, **1995**, **177**, 1989.
(b) Francis, A.J.; Joshi-Tope, G.A.; Dodge C.J. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, **30**, 562.
- [6] (a) Strouse, J.; Layten, S.W.; Strouse, C.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**, 562.
(b) Strouse, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**, 572.
- [7] Still, E.R.; Wikberg, P. *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, **46**, 153.
- [8] (a) Hedwig, G.R.; Liddle, J.R.; Reeves, R.D.; *Aus. J. Chem.*, **1980**, **33**, 1685.
(b) Bsker, E.N.; Baker, H.M.; Anderson, B.F.; Reeves, R.D. *Inorg Chim. Acta*, **1983**, **78**, 281.
- [9] Halcrow, M.A.; Christou G. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 2421.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF NICKEL(II) CITRATO COMPLEXES

Zhou Zhaohui Huang Youqing Jiang Yaqi Lin Yiji Lin Guodong Zhang Hongbin
(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

The complex $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **1** was separated from the reaction of nickel chloride and ammonium citrate at pH 3. Its crystal structure was determined by X-ray methods. Compound **1** is triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a = 9.7273(9)$, $b = 12.034(2)$, $c = 13.348(2)$ Å, $\alpha = 63.54(2)^\circ$, $\beta = 88.45(1)^\circ$, $\gamma = 86.28(1)^\circ$; $V = 1395.9(3)$ Å³, $Z = 1$, $R = 0.0729$, $R_w = 0.0798$ for 2760 observed reflections. The structure consists of ammonium cation, hexahydrate nickel(II) cation and two centrosymmetric tetradentate citrato nickel(II) dimers, $[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. The average principal Ni-O dimensions are: Ni-O(hydroxy), 2.070(8) Å, Ni-O(α -carboxy), 2.041(8) Å, Ni-O(β -carboxy), 2.055(8) Å, Ni-O(water), 2.053(8) Å. It is deduced that the complex is formed by the coprecipitation of dimeric citrato nickel(II) anion and hexahydrate nickel(II), in which the later is produced from the decomposition of dimeric citrato nickel(II) or dicitrato nickel(II) anion.

Keywords: citric acid nickel(II) complex citrate method electroplating
crystal structure