

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2021.05.014

# 对甲基苯磺酸镍的合成及催化性能研究

宋志国<sup>1</sup>, 蒋晓宇<sup>2</sup>, 张皓昊<sup>2</sup>, 赵润秋<sup>2</sup>, 王敏<sup>2</sup>

1. 渤海大学 实验中心, 辽宁 锦州 121013; 2. 渤海大学 化学化工学院, 辽宁 锦州 121013

**摘要:** 以对甲基苯磺酸和碱式碳酸镍为原料, 合成了对甲基苯磺酸镍, 采用溶剂挥发法, 得到了该配合物的晶体, 用红外光谱、热重分析和 X-射线单晶衍射等方法对其结构进行表征. 在对甲基苯磺酸镍  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$   $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$  的结构中, 金属镍离子和 6 个配位水配位, 形成畸形的八面体空间结构. 磺酸基团中的氧原子与配位水形成氢键, 对甲基苯磺酸基团以抗衡阴离子的形式存在. 该配合物属于单斜晶系,  $P2(1)/n$  空间群,  $a=0.695\ 64(14)\ \text{nm}$ ,  $b=0.629\ 68(13)\ \text{nm}$ ,  $c=2.517\ 6(5)\ \text{nm}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=91.420(4)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=110.24(4)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=2$ . 以 Biginelli 反应为探针, 考察了对甲基苯磺酸镍的催化性能, 证明其具有较高的催化活性.

**关键词:** 对甲基苯磺酸镍; 晶体结构; 催化性能; Biginelli 反应

**中图分类号:** O614.81<sup>+</sup>3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9868(2021)05-0104-06

过渡金属配合物具有优秀的催化活性和良好的反应选择性, 广泛应用于天然产物、药物以及功能材料合成等诸多领域<sup>[1-3]</sup>. 镍配合物相对于同族钯配合物具有低毒性和廉价的特点, 且具有氧化态多变、强配位、易与亲电试剂反应等独特的化学活性, 在过去几十年中引起了科研工作者的广泛关注. 功能性官能团取代的有机羧酸配体和金属配位组装合成的金属羧酸配位化合物, 作为一类新兴多孔材料, 因其在能源气体吸附分离、不对称催化、磁学、荧光和化学传感等众多领域有潜在应用, 其设计合成、晶体结构和性质研究成为国际国内研究热点<sup>[4]</sup>. 磺酸与羧酸较为相似, 且磺酸基相比于其他基团最突出的优点在于: 磺酸基的氧原子与金属离子的配位方式灵活多样, 配位结构丰富多变, 容易形成高维结构, 而且磺酸基的氧原子也是较好的氢键的受体, 可以通过氢键形成一维链状、二维层状和三维网状结构. 近年来的研究发现, 含磺酸基配合物具有卓越的催化性能<sup>[5-9]</sup>.

金属磺酸盐作为一种新型的耐水性催化剂, 具有较高的 Lewis 酸性, 在 Biginelli 反应中, 酸催化剂能够激活芳醛中亲电性不强的羰基, 使其亲电性增强, 从而与脒中亲和性较弱的氨基反应. 由此, 金属磺酸盐配合物具有良好的催化活性, 例如王敏等<sup>[10]</sup>采用对甲基苯磺酸铝为催化剂, 高效合成了一系列 4,6-二芳基-3,4-二氢嘧啶-2(1H)-酮, 反应时间短, 产率高, 催化剂廉价易得且可重复使用. 此外, 金属磺酸盐配合物在电镀<sup>[11-12]</sup>和电化学<sup>[13-14]</sup>等方面也有着广泛的应用. 因此, 对金属磺酸盐配合物的结构及催化性能的研究

收稿日期: 2020-02-27

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(2019-MS-005); 辽宁省教育厅资助项目(LJ2019007).

作者简介: 宋志国, 高级实验师, 主要从事绿色催化研究.

究是很有必要的.

本研究合成了对甲基苯磺酸镍, 采用溶剂挥发法得到配合物晶体后对其结构进行了表征, 并以 Biginelli 反应为探针研究了其催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

熔点用 RD-II 型熔点仪(天津市天光仪器公司)测定, 温度计未校正; 红外光谱用 Scimitar 2000 Near FTIR Spectrometer 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Agilent 公司)测定, KBr 压片, 测试范围为  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ; 美国 Perkin-Elmer 公司 PYRIS DIAMOND TG/DTA 热分析仪, 温度范围为  $30 \sim 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 程序升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 流速为  $20\text{ mL}/\text{min}$ ; 德国 Bruker 公司 Bruker SMART APEX II 型单晶 X-射线衍射仪, 以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集数据, Mo-K $\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ )为辐射源, 所有数据经  $Lp$  因子校正.

所有试剂均为市售分析纯或化学纯.

### 1.2 对甲基苯磺酸镍配合物的合成

称取对甲基苯磺酸  $120\text{ mmol}$ , 用  $50\text{ mL}$  水溶解后加入到反应瓶中, 缓慢加入  $65\text{ mmol}$  的碱式碳酸镍, 在搅拌条件下加热回流  $1\text{ h}$ . 趁热过滤, 然后将滤液蒸干, 干燥得到绿色的对甲基苯磺酸镍, 分离产率为  $91.8\%$ . 将对甲基苯磺酸镍在室温下溶解在水中, 采用溶剂挥发法, 静置数天后得到绿色块状的对甲基苯磺酸镍晶体.

### 1.3 配合物的单晶结构检测

选取尺寸大小合适的晶体, 置于单晶衍射仪上, 采用 Mo-K $\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ )作为辐射源, 在  $296(2)\text{ K}$  以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集衍射数据. 所有数据经  $Lp$  因子校正, 未作吸收校正. 数据还原和结构分析采用 SHELXS-97 程序完成, 由直接法进行结构解析, 非氢原子由差值 Fourier 法指认, 氢原子由差值 Fourier 法和理论加氢法联用确定, 氢原子参与结构因子的计算, 但不参与修正. 经解析后的配合物的晶体学数据、部分键长键角和氢键数据展示在表 1 和表 2 中. 详细数据已存储于英国剑桥晶体学数据库(CCDC 编号为 1986376).

表 1 对甲基苯磺酸镍的晶体学数据

化合物	晶体学数据	化合物	晶体学数据
Formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NiO}_{12}\text{S}_2$	$\beta/^\circ$	$91.420(4)$
Formula weight	509.18	$\gamma/^\circ$	90
Crystal system	Monoclinic	$V/\text{nm}^3$	$1\,102.4(4)$
Space group	$P2(1)/n$	$Z$	2
$a/\text{nm}$	$6.956\,4(14)$	$D_c(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.534
$b/\text{nm}$	$6.296\,8(13)$	Goodness-of-fit $F_2$	1.078
$c/\text{nm}$	$25.176(5)$	$R_1, \omega R_2$	0.071 5 0.248 6
$\alpha/^\circ$	90	$R_1, \omega R_2(\text{all data})$	0.079 9 0.254 7

注:  $^a R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ .  $^b \omega R_2 = \{ \sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [\omega(F_o^2)] \}^{1/2}$ .

表 2 对甲基苯磺酸镍的部分键长和键角

键或键角	键长/nm	键	键长/nm 或键角/°
Ni(1)—O(1W)	0.204 3(5)	Ni(1)—O(1W) # 1	0.204 3(5)
Ni(1)—O(2W)	0.202 4(4)	Ni(1)—O(2W) # 1	0.202 4(4)
Ni(1)—O(3W)	0.204 9(5)	Ni(1)—O(3W) # 1	0.204 9(5)
S(1)—O(1)	0.145 6(5)	S(1)—O(2)	0.145 6(4)
S(1)—O(3)	0.145 1(5)	S(1)—C(1)	0.177 5(6)
O(2W) # 1—Ni(1)—O(2W)	180.000(1)	O(3)—S(1)—O(2)	112.1(3)
O(2W) # 1—Ni(1)—O(1W) # 1	90.9(2)	O(1)—S(1)—O(2)	112.1(3)
O(2W)—Ni(1)—O(1W) # 1	89.1(2)	O(3)—S(1)—C(1)	106.4(3)
O(2W) # 1—Ni(1)—O(1W)	89.1(2)	O(1)—S(1)—C(1)	106.7(3)
O(2W)—Ni(1)—O(1W)	90.9(2)	O(2)—S(1)—C(1)	106.7(3)
O(1W) # 1—Ni(1)—O(1W)	180.000(1)	O(2W) # 1—Ni(1)—O(3W)	89.44(19)
O(2W) # 1—Ni(1)—O(3W) # 1	90.56(19)	O(2W)—Ni(1)—O(3W)	90.56(19)
O(2W)—Ni(1)—O(3W) # 1	89.44(19)	O(1W) # 1—Ni(1)—O(3W)	88.6(3)
O(1W) # 1—Ni(1)—O(3W) # 1	91.4(3)	O(1W)—Ni(1)—O(3W)	91.4(3)
O(1W)—Ni(1)—O(3W) # 1	88.6(3)	O(3W) # 1—Ni(1)—O(3W)	180.000(2)

注: 对称码为 #1-x-1, -y+1, -z+1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 对甲基苯磺酸镍的红外光谱表征

对甲基苯磺酸镍的红外光谱见图 1. 苯环的骨架振动特征峰在  $1\ 671\ \text{cm}^{-1}$  处;  $3\ 042\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为苯环上的 C—H 伸缩振动的特征峰;  $1\ 192\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$  的峰为磺酸基的硫氧双键的特征峰;  $1\ 192\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰是磺酸基的硫氧双键的不对称伸缩振动; 甲基中 C—H 的伸缩振动特征峰在  $2\ 953\ \text{cm}^{-1}$  处; Ni—O 的特征峰在  $567\ \text{cm}^{-1}$  处; 在  $3\ 405\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 648\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为 O—H 键的伸缩振动和弯曲振动的特征峰, 说明对甲基苯磺酸镍中存在水分子.

### 2.2 对甲基苯磺酸镍的热重表征

对甲基苯磺酸镍的热重谱图见图 2, 对其进行热稳定性检测. 测试结果表明, 对甲基苯磺酸镍在  $30\sim 880\ ^\circ\text{C}$  内的失重分为两个阶段, 第一阶段的失重是在  $88\sim 218\ ^\circ\text{C}$  范围内完成的, 该段是由失去配位水引起的失重. 对甲基苯磺酸镍的失水率为  $21.22\%$ , 理论值为  $21.21\%$ , 理论值与实验值基本一致. 推断对甲基苯磺酸镍含有 6 个结晶水. 第二阶段的失重发生在  $466\ ^\circ\text{C}$  后, 这一阶段失重较大, 可能是因为对甲基苯磺酸镍中的苯磺酸分子骨架坍塌引起的失重.

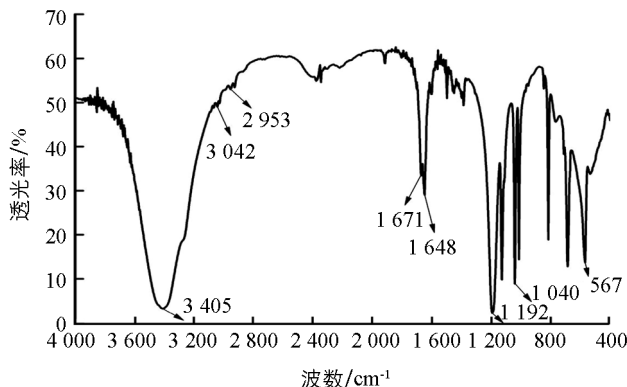


图 1 对甲基苯磺酸镍的红外光谱

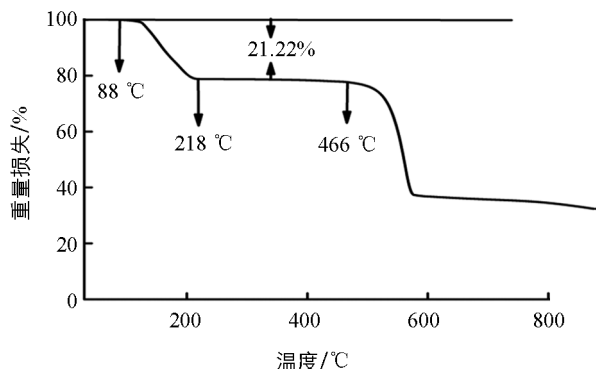


图 2 对甲基苯磺酸镍的热重曲线图

### 2.3 对甲基苯磺酸镍的晶体结构

采用 X-射线单晶衍射法对其配位方式和空间结构进行测试, 测试结果表明对甲基苯磺酸镍属于单斜晶系  $P21/n$  空间群. 如图 3 所示, 在配合物  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$  的分子结构中,  $\text{Ni}^{2+}$  离子分别与 6 个配位  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 O 原子配位, 其中  $\text{NiO}$  的键长(表 2),  $\text{Ni}(1)\text{—O}(1\text{W})$  与  $\text{Ni}(1)\text{—O}(1\text{W}')$  键长相等为 0.204 3 (5) nm,  $\text{Ni}(1)\text{—O}(2\text{W})$  与  $\text{Ni}(1)\text{—O}(2\text{W}')$  键长相等为 0.202 4 (4) nm,  $\text{Ni}(1)\text{—O}(3\text{W})$  与  $\text{Ni}(1)\text{—O}(3\text{W}')$  键长相等为 0.204 9 (5) nm. 轴向的键角  $\text{O}(1\text{W})'\text{—Ni}(1)\text{—O}(1\text{W})$ 、 $\text{O}(2\text{W})\text{—Ni}(1)\text{—O}(2\text{W})'$ 、 $\text{O}(3\text{W})'\text{—Ni}(1)\text{—O}(3\text{W})$  ( $\#1$ :  $-x-1, -y+1, -z+1$ ) 均为  $180^\circ$ . 但是这 3 个轴向之间的夹角均不为  $90^\circ$ , 这些数据表明  $\text{Ni}^{2+}$  与 6 个配位水所形成的阳离子基团为六配位的畸形八面体结构. 对甲基苯磺酸基团仅以抗衡阴离子的形式存在, 并未与中心金属离子发生配位, 由分子内氢键进行连接( $\text{O1W—H1WA}\cdots\text{O1}$ , 0.205 00 (2) nm;  $\text{O1W—H1WB}\cdots\text{O1}$ , 0.317 94 (4) nm;  $\text{O1W—H1WA}\cdots\text{O1}$ , 0.205 00 (2) nm;  $\text{O1W—H1WB}\cdots\text{O1}$ , 0.317 94 (4) nm). 在对甲基苯磺酸镍分子层与层之间以水为氢键供体, 磺酸基作为氢键受体, 在氢键和  $\pi\text{—}\pi$  共同作用下堆砌成的三维层状结构(图 4).

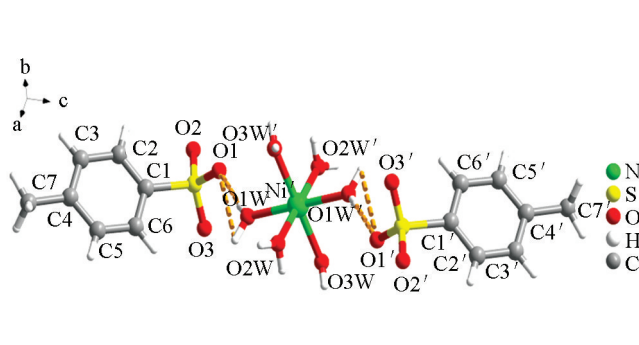


图 3 对甲基苯磺酸镍的分子结构图

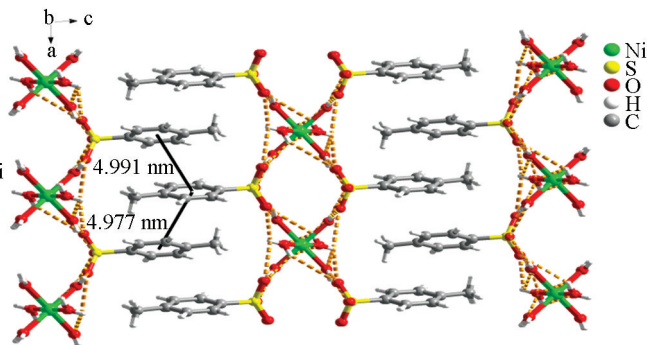
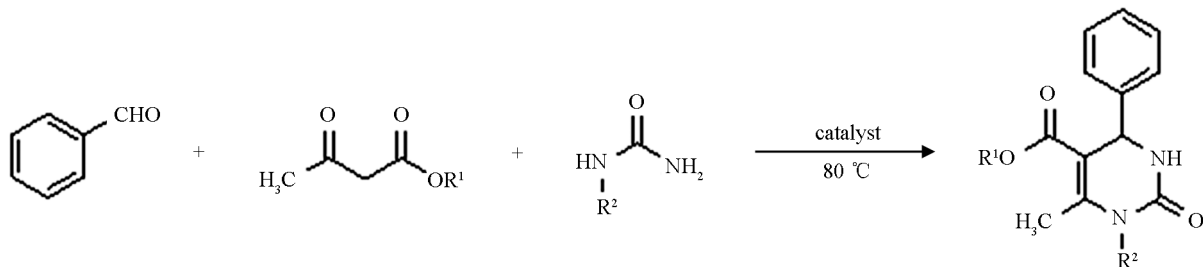


图 4 对甲基苯磺酸镍的分子堆积图

### 2.4 对甲基苯磺酸镍的催化性能研究

以 Biginelli 反应为探针, 考察对甲基苯磺酸镍的催化性能, 在  $80^\circ\text{C}$ 、无溶剂条件下, 以对甲基苯磺酸镍 (0.5 mmol) 为催化剂, 苯甲醛 (10 mmol)、1,3-二羰基化合物 (乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯) (10 mmol) 和脒 (甲基脒、尿素) (13 mmol) 通过三组分“一锅法”合成了 3,4-二氢嘧啶-2-(1H)-酮衍生物, 反应方程式为



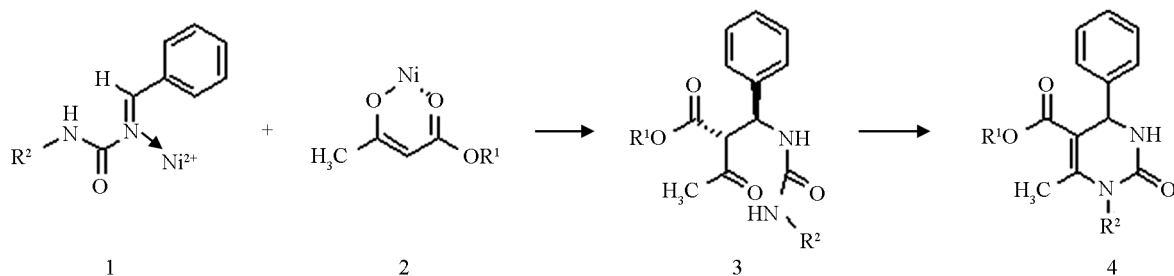
由表 3 可知, 对甲基苯磺酸镍对 Biginelli 反应具有较好的催化性能(表 3, 序号 1-3), 推测催化剂结构对催化活性有一定影响. 从图 3 可以看出, 对甲基苯磺酸镍的金属离子与水配位后以水合阳离子形式存在, 相比于其他金属配合物中金属离子与磺酸配体直接配位空间位阻小, 所以更易参与到反应中; 同时, 磺酸基团有较强的氢键形成能力, 与配位水形成氢键, 从而削弱中心离子与水的配位能力, 增强 Lewis 酸性, 提高催化能力. 实验还考察了苯甲醛、乙酰乙酸乙酯和甲基脒在无催化剂条件下的反应, 5 h 后才得到较少的产品(表 3, 序号 4).

表 3 对甲基苯磺酸镍的催化性能

序号	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	时间/min	产率/%	$\text{Mp}/^\circ\text{C}$	
					实验值	文献值
1	Et	$\text{CH}_3$	43	90.2	177~179	178~180 <sup>[6]</sup>
2	Et	H	11	81.2	205~207	206~208 <sup>[15]</sup>
3	Me	H	29	74.9	213~214	211~213 <sup>[15]</sup>
4	Et	$\text{CH}_3$	300	55.0a	176~178	178~180 <sup>[6]</sup>

注: a 表示无催化剂.

关于催化机理,笔者认为首先醛和脲在催化剂的作用下进行缩合反应生成 N-酰基亚胺中间体 1,该中间体进一步与酯 2 进行加成反应得到开链的酰脲 3,3 再环化、脱水得到相应的目标产物 4<sup>[16-17]</sup>,可能的催化作用机理为



### 3 结 论

合成了对甲基苯磺酸镍配合物,通过红外光谱、热重和 X-射线单晶衍射明确了其结构和热稳定性.该配合物属于单斜晶系, $P2(1)/n$  空间群,中心镍离子和 6 个配位水所形成的阳离子基团,是畸形的八面体空间结构,对甲基苯磺酸基团仅以抗衡阴离子的形式存在,并未与中心金属离子发生配位,由分子内氢键进行连接.以 Biginelli 反应为探针,证明对甲基苯磺酸镍的催化性能较好,并对催化剂结构与催化活性间的关系进行了推测.

### 参考文献:

- [1] WILKE G. Contributions to Organo-Nickel Chemistry [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, 27(1): 185-206.
- [2] MONTGOMERY J. Nickel-Catalyzed Reductive Cyclizations and Couplings [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(30): 3890-3908.
- [3] TASKER S Z, STANDLEY E A, JAMISON T F. Recent Advances in Homogeneous Nickel Catalysis [J]. *Nature*, 2014, 509(7500): 299-309.
- [4] 李会端. 具有开放骨架双核羧酸配合物的设计合成与结构表征 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(11): 102-106.
- [5] WANG M, ZHANG S, JIANG H X, et al. Green Synthesis and Structural Characterization of Novel N1-Substituted 3, 4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones [J]. *Green Processing and Synthesis*, 2019, 8(1): 230-234.
- [6] WANG M, JIANG H X, ZHANG S, et al. Cerous P-Toluenesulfonate as an Efficient and Recyclable Catalyst for the Synthesis of N1-Substituted-4-Aryl-3, 4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones [J]. *Organic Preparations and Procedures International*, 2018, 50(5): 482-492.
- [7] WANG M, SONG Z G, LIANG Y. Zinc Benzenesulfonate-Promoted Eco-Friendly and Efficient Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols [J]. *Synthetic Communications*, 2012, 42(4): 582-588.
- [8] SONG Z G, LIU L L, WANG Y, et al. Efficient Synthesis of Mono- and Disubstituted 2, 3-Dihydroquinazolin-4(1H)-Ones Using Aluminum Methanesulfonate as a Reusable Catalyst [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2012, 38(3): 1091-1099.
- [9] SONG Z G, SUN X H, LIU L L, et al. Efficient One-Pot Synthesis of 1-Carbamatoalkyl-2-Naphthols Using Aluminum Methanesulfonate as a Reusable Catalyst [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(5): 2123-2131.
- [10] 王 敏, 宋吉磊, 潘 鹤, 等. 无溶剂条件下对甲基磺酸铝高效催化合成 4, 6-二芳基-3, 4-二氢嘧啶-2(1H)-酮 [J]. *化学通报*, 2015, 78(10): 949-952.
- [11] MARTYAK N M, SEEFELDT R. Additive-Effects during Plating in Acid Tin Methanesulfonate Electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(25): 4303-4311.
- [12] DANILOV F I, SKNAR I V, SKNAR Y E. Electroplating of Ni-Fe Alloys from Methanesulfonate Electrolytes [J].

Russian Journal of Electrochemistry, 2014, 50(3): 293-296.

- [13] SKNAR Y E, AMIRULLOEVA N V, SKNAR I V, et al. Electrodeposition of Ni-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites from Methanesulfonate Electrolytes [J]. Materials Science, 2016, 51(6): 877-884.
- [14] NIKIFORIDIS G, DAOUD W A. Indium Modified Graphite Electrodes on Highly Zinc Containing Methanesulfonate Electrolyte for Zinc-Cerium Redox Flow Battery [J]. Electrochimica Acta, 2015, 168: 394-402.
- [15] WANG M, JIANG H, SONG Z G, et al. Copper Nitrate Catalyzed Three-Component One-Pot Synthesis of 3, 4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones [J]. Preparative Biochemistry & Biotechnology, 2009, 39(4): 372-379.
- [16] 宋志国, 张皓昊, 蒋晓宇. 一种绿色合成 N<sub>1</sub>-取代的 3, 4-二氢嘧啶酮的简便方法 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2019, 41(9): 101-105.
- [17] KAPPE C O. A Reexamination of the Mechanism of the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis. Support for an N-Acyliminium Ion Intermediate [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(21): 7201-7204.

## Studies on the Synthesis and Catalytic Property of Nickel *p*-Toluenesulfonate

SONG Zhi-guo<sup>1</sup>, JIANG Xiao-yu<sup>2</sup>, ZHANG Hao-hao<sup>2</sup>,  
ZHAO Run-qiu<sup>2</sup>, WANG Min<sup>2</sup>

1. Experimental Center, Bohai University, Jinzhou Liaoning 121013, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou Liaoning 121013, China

**Abstract:** Nickel *p*-toluenesulfonate was synthesized from *p*-toluenesulfonic acid and basic nickel (II) carbonate. The crystal of the complex was obtained with the solvent evaporation method. Its structure was characterized with IR, TG analysis and the X-ray single crystal diffraction methods. In the crystal structure of [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni<sup>2+</sup> coordinates with six H<sub>2</sub>O molecules, forming a deformed octahedral spatial structure. The O of SO<sub>3</sub><sup>3-</sup> forms hydrogen bonds with H<sub>2</sub>O. The *p*-Toluenesulfonate groups exist as counter anions. The complex belongs to the monoclinic crystal system, *P*2(1)/*n* space group, *a* = 0.695 64(14) nm, *b* = 0.629 68(13) nm, *c* = 2.517 6(5) nm, *α* = 90°, *β* = 91.420 (4)°, *γ* = 90°, *V* = 110.24(4) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2. The catalytic property of nickel *p*-toluenesulfonate complex was investigated using Biginelli reaction as a probe, and the results showed that nickel *p*-toluenesulfonate has high catalytic activity.

**Key words:** nickel *p*-toluenesulfonate; crystal structure; catalytic property; Biginelli reaction

责任编辑 潘春燕