

0619.813

研究简报

一种新型 β -二亚胺镍(II)配合物的合成及其结构研究

魏学红 郭建平 刘滇生*

(山西大学化学系, 太原 030006)

关键词: 二亚胺镍配合物 合成 晶体结构
分类号: O614.81

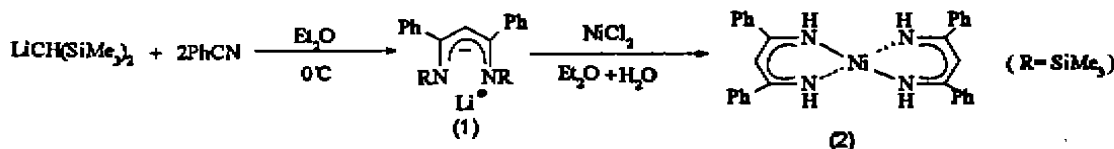
镍配合物

共轭的含氮配体,特别是其过渡金属配合物作为模拟生命体系中的一些现象而被人们广泛研究和重视^[1]。我们在用二(三甲基硅基)甲基锂与两摩尔的不含 α -H 的腈进行加成反应时,由于三甲基硅基的 1,3-迁移反应得到了一类非常有趣的五元共轭二亚胺配合物^[2]。在本工作中,我们合成了两种新型的五元共轭二亚胺镍(II)配合物: $\text{Ni}[\text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{NH}]_2$ (2) 和 $\text{Ni}[\text{HNC}(\text{t-Bu})\text{CHC}(\text{Ph})\text{NH}]_2$ (4),并对配合物(2)做了 X-射线单晶结构分析,其性能的研究正在进行中。

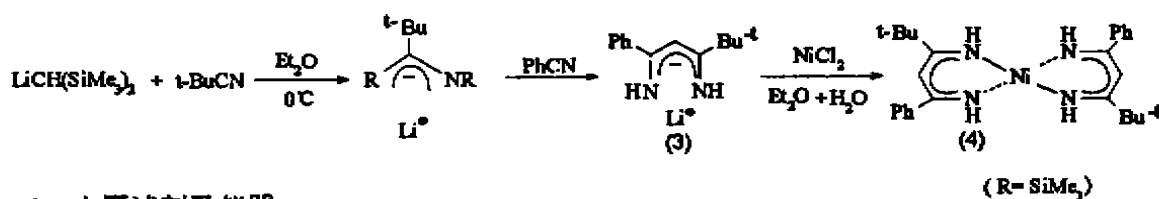
1 实验部分

1.1 合成路线

Scheme 1



Scheme 2



1.2 主要试剂及仪器

收稿日期:1998-10-23。 收修改稿日期:1998-12-11。

国家自然科学基金资助项目(No. 29872024)。

* 通讯联系人。

第一作者:魏学红,男,32岁,讲师;研究方向:金属有机化合物的合成、表征及其在催化反应中的应用。

乙醚、石油醚、苯甲腈、叔丁腈(在使用前均进行无水无氧处理)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R.)、 $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ 按文献方法^[3]合成。

Bruck-DPR-300 核磁共振仪。Rigaku AFC7R X-射线单晶衍射仪。

1.3 实验步骤

1.3.1 对称 β -二亚胺锂配合物(1)的合成

在无水无氧和冰浴冷却条件下,将 0.5 g (3.0 mmol) $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ 慢慢加到盛有 0.62 mL (6.0 mmol) 苯甲腈的 25 mL 乙醚溶液中,搅拌 30 分钟,慢慢升至室温,再反应 60 分钟,真空除去溶剂,固体用 2~5 mL 石油醚洗涤,得浅黄色晶体 $\text{Li}[\text{RNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{NR}](\text{R}=\text{SiMe}_3)$ (1) 0.96 g,产率 85.7%。

1.3.2 对称 β -二亚胺镍(I)配合物 $\text{Ni}[\text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{NH}]_2$ (2) 的合成

在盛有 0.5 g (1.3 mmol) β -二亚胺锂(1)的 20 mL 乙醚溶液中,加入 0.35 g (1.4 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 20 mL 脱气 H_2O 溶液,搅拌 24 小时,乙醚溶液由黄色变为紫红色,分去水层,有机相用无水硫酸镁干燥,抽真空除去溶剂,得紫红色晶体 $\text{Ni}[\text{HN}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{NH}]_2$ (2) 0.32 g,产率 49.2%,单晶培养,二氯甲烷:乙醚=20:1,温度为 -30°C ,X-射线单晶衍射结构见图 1。

1.3.3 不对称 β -二亚胺锂配合物(3)的合成

在无水无氧和冰浴冷却条件下,将 0.5 g (3.0 mmol) $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ 加到盛有 0.33 mL (3.0 mmol) 叔丁腈的 25 mL 乙醚溶液中,继续搅拌 30 分钟,慢慢升至室温,再反应 60 分钟。0.31 mL (3.0 mmol) 的苯甲腈加入到上述反应溶液中,再搅拌 60 分钟,真空除去溶剂,固体用 2~5 mL 石油醚洗涤,得浅黄色晶体 $\text{Li}[\text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{t-Bu})\text{NH}]$ (3) 0.85 g,产率 79.4%。

1.3.4 不对称 β -二亚胺镍(I)配合物 $\text{Ni}[\text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{t-Bu})\text{NH}]_2$ (4) 的合成

操作步骤类似 1.3.2,产率 35.6%。

1.4 结构测定

切取 $0.38 \times 0.28 \times 0.26$ mm 的晶体封装在毛细管中进行 X-射线衍射, $\text{Mo-K}\alpha$ ($0.71073 \text{ \AA}$) 射线,扫描速度 $8.00 \sim 32.0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (可变),以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $4.4^\circ < 2\theta < 52^\circ$ 范围内共收集 4542 个独立衍射数据,其中 3398 个为可观测点 [$I > 2.0\sigma(I)$]。最终偏差因子 $R=0.0297$, $wR=0.0826$ 。计算工作用 SHELXTL-PLUS 程序完成,分子式为 $\text{NiC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4$ · $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)$,正交晶系,空间群 $Pbcn$,晶胞参数 $a=11.2243 \text{ \AA}$, $b=17.236(2) \text{ \AA}$, $c=18.429(2) \text{ \AA}$, $V=3565.2(7) \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。

2 结果与讨论

用二(三甲基硅基)甲基锂与不含 $\alpha\text{-H}$ 的腈进行加成反应时,由于三甲基硅基的 1,3-迁移反应使得 1 mol 二(三甲基硅基)甲基锂可以和 2 mol

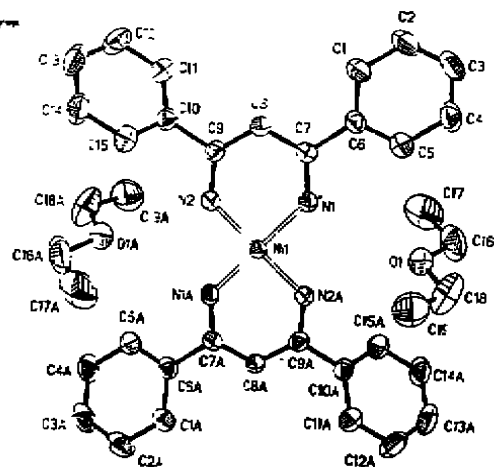


图 1 配合物 $\text{Ni}[\text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{NH}]_2$ (2) 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of complex $\text{Ni}[\text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{NH}]_2$ (2)

腈进行加成,从而合成了一类结构独特的含有两个氮原子的五元共轭二亚胺镍配合物,当其水解时可与氯化镍反应形成四配位的有机镍^{II}配合物,分析与测试结果列于表1。X-射线单晶衍射结构分析表明,配合物(2)呈中心对称结构,镍离子处于对称中心。苯环和Ni-N-C-C-C-N平面成66.3°夹角。N(1)-C(7)键长与N(2)-C(9)键长相等。C(7)-C(8)和C(8)-C(9)键长相近[1.399(3) Å, 1.399(3) Å],较单键键长1.54 Å短,而较双键键长1.34 Å长,以上数据表明 β -二亚胺配体具有良好的共轭结构。在培养 β -二亚胺镍配合物的单晶过程中,我们发现,溶液中只有在具有氧原子的分子(如,乙醚或丙酮等)存在时才能得到较好的晶体,其X-射线单晶衍射结构表明结构中含有两分子的乙醚,抽真空很容易除去。经计算表明Ni...O(1)相距4.3389 Å,大于一般的Ni-O配位键键长,O(1)...H(N1)相距3.2285 Å,大于一般的氢键键长,因此,我们认为乙醚分子没有和镍离子形成配位,和亚胺配体中氮原子上的氢原子形成的氢键也非常弱,只是一种晶格配位,而使得配合物容易结晶,其结构及主要参数见图1及表2。

表1 配合物(1)、(2)、(3)和(4)的核磁共振及元素分析数据

Table 1 ¹H NMR and Element Analysis Data of Complexes (1), (2), (3) and (4)

complex	yield/%	¹ H NMR/ δ ppm	elem. anal. /%
Li[RNC(Ph)CHC(Ph)NR] ₂ (1) ^a	85.7	-0.1(s, 18H, R) 5.5(s, 1H) 7.1~7.5(m, 10H, Ph)	C, 66.1(67.7) H, 8.32(7.85) N, 7.49(7.52)
Ni[HNC(Ph)CHC(Ph)NH] ₂ (2) ^b	49.2	4.3(s, 2H, NH) 5.3(s, 1H, CH) 7.3~7.7(m, 10H, Ph)	C, 71.7(71.9) H, 5.0(5.2) N, 11.0(11.2)
Li[RNC(Ph)CHC(ⁱ Bu)NR] (3) ^a	79.4	1.1(s, 9H, ⁱ Bu) 3.9(d, 1H, NH) 4.3(d, 1H, NH) 5.1(s, 1H, CH) 7.3~7.7(m, 5H, Ph)	
Ni[HNC(Ph)CHC(ⁱ Bu)NH] (4) ^b	35.6	1.2(s, 9H, ⁱ Bu) 3.9(d, 1H, NH) 4.3(d, 1H, NH) 5.0(s, 1H, CH) 7.3~7.6(m, 5H, Ph)	C, 67.1(67.7) H, 6.8(7.4) N, 11.4(12.1)

Notes: R=SiMe₃; ¹H NMR: The sample was put into the lengthened sample-tube, vacuumized for 15 min, adding the solvent in the tube and sealed it for determination. a: C₆D₆; b: CDCl₃.

表2 Ni[HNC(Ph)CHC(Ph)NH]₂(2)的一些主要键长与键角

Table 2 Some Selected Bond Distances (Å) and Angles(°) in Complex (2)

bond	dist.	angle	(°)
Ni(1)-N(2)	1.858(2)	N(2)-Ni(1)-N(1)	90.74(9)
N(1)-C(7)	1.324(3)	C(7)-N(1)-Ni(1)	130.8(2)
C(6)-C(7)	1.489(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.4(2)
C(8)-C(9)	1.392(3)	N(1)-C(7)-C(8)	122.1(2)
Ni(1)-N(1)	1.860(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.9(2)
N(2)-C(9)	1.324(3)	N(2)-C(9)-C(8)	123.2(2)
C(7)-C(8)	1.399(3)	N(2)-Ni(1)-Ni(1A)	89.26(9)
C(9)-C(10)	1.495(3)	C(9)-N(2)-Ni(1)	130.0(2)
		C(1)-C(6)-C(7)	121.1(2)
		N(1)-C(7)-C(6)	118.9(2)
		C(9)-C(8)-C(7)	123.0(2)
		N(2)-C(9)-C(10)	117.7(2)

参 考 文 献

- [1] a) Dodd D. , Johnson M. D. *J. Organomet. Chem.* , 1973, 52, 1.
 b) Dzuga S. J. , Busch D. H. *Inorg. Chem.* , 1990, 29, 2528.
 c) Brothers P. J. , Collman J. P. *Acc. Chem. Res.* , 1986, 19, 209.
- [2] a) Hitchcock P. B. , Lappert M. F. , Liu D. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1994, 2637.
 b) Hitchcock P. B. , Lappert M. F. , Liu D. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1994, 1699.
 c) Hitchcock P. B. , Lappert M. F. , Liu D. S. *J. Organometall. Chem.* , 1995, 500, 2.
- [3] Sanger A. R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* , 1973, 9, 351.

SYNTHESIS AND STRUCTURE STUDIES OF β -DIKETINIMATONICKEL COMPLEXES

WEI Xue-Hong GUO Jian-Ping LIU Dian-Sheng

(Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Two novel β -Diketinimatonickel complexes $[\text{NiL}_2]$ ($\text{L} = \text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{NH}$) (2) and $[\text{NiL}'_2]$ ($\text{L}' = \text{HNC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{tBu})\text{NH}$) (4) were synthesised and the crystal structure of complexes (2) was determined by single crystal X-ray structure analysis. The crystal data are as follows: $\text{NiC}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{FW} = 649.50$, orthorhombic, space group Pbca , $a = 11.2243(14)$, $b = 17.236(2)$, $c = 18.429(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 33565.2(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.210 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 5.81 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1384$, $T = 294(2) \text{ K}$, 4542 unique reflections [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.0297$, $wR = 0.0826$.

Keywords: diketinimatonickel complex synthesis crystal structure