



配合物 $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的合成和晶体结构

卢文贯^{*,1} 刘宏文¹ 冯小龙²

(¹ 韶关学院化学系, 韶关 512005)

(² 中山大学分析测试中心, 广州 510275)

关键词: 酞腈 Schiff 碱 镍(II)配合物 晶体结构 一维链状结构
分类号: O614.2

0 引 言

酞腈类配体是众多 Schiff 碱中的一种, 它是以氮和氧原子为配位原子, 与生物环境较接近, 形成配合物后的生物活性比配位前明显增加, 其配合物有着广泛的生物和药物活性^[1-6]。王积涛等^[7]利用水杨醛缩苯甲酰腈及其衍生物与二苯基二氯化锡(IV)合成了一系列具有抗癌活性的五配位金属有机锡(IV)化合物, 高山等^[8,9]利用水杨醛缩苯甲酰腈及其衍生物合成了五配位的钒氧酞腈配合物, 我们则已报道了铜(II)与水杨醛缩苯甲酰腈的配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的合成及结构表征^[10]。镍是生物体中必需的微量元素, 它能促进生物体内铁的吸收、红细胞的生长和氨基酶的合成, 镍也可能是 DNA 和 RNA 的一种结构稳定剂, 因此, 研究含酞腈配体的镍(II)配合物的合成、结构与性质的关系十分重要^[11]。本文报道了镍(II)与 2,4-二羟基苯甲醛缩苯甲酰腈的配合物 $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的合成及其结构表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,4-二羟基苯甲醛、苯甲酰肼、吡啶、醋酸镍及其它有机溶剂均为市售分析纯试剂, 直接使用。元素分析用 Vario EL CHNS-O 元素分析仪测定, 红外光谱用 Bruker EQUINOX-55 FT-IR 光谱仪记录(4000~400 cm^{-1} , KBr 压片法)。Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪。

1.2 2,4-二羟基苯甲醛缩苯甲酰腈($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$)配体的合成

将 1.38 g (10.0 mmol) 2,4-二羟基苯甲醛溶于无水乙醇中, 慢慢加入含 1.36 g (10.0 mmol) 苯甲酰肼的无水乙醇溶液, 室温下搅拌 2 h, 有白色沉淀生成, 过滤, 即得粗产品, 用冷的无水乙醇洗涤数次, 真空干燥, 得到 2,4-二羟基苯甲醛缩苯甲酰腈 Schiff 碱配体, 化学式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, 元素分析结果(括号内为计算值)/%: C 65.70(65.63), H 4.68(4.69), N 10.82(10.94)。

1.3 标题配合物的合成及单晶培养

将 0.26 g (1 mmol) 配体 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ 溶于 30 mL 无水甲醇中, 搅拌下慢慢加入至含 0.25 g (1 mmol) $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 10 mL 吡啶溶液中, 室温下搅拌 3 h, 将所得橙红色溶液静置, 2 周后析出棕红色微晶。将得到的晶体重新溶解于无水甲醇中, 低温下慢慢挥发, 1 周后得到菱柱状橙红色标题配合物单晶。配合物的化学式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{Ni}$, 元素分析结果(括号内为计算值)/%: C 58.35(58.20), H 4.02(3.83), N 10.82(10.72)。

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 0.38 mm × 0.29 mm × 0.21 mm 的单晶, 室温下[(20±2) °C]在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线(0.071 03 nm), 以 φ - ω 扫描方式在 2.34° < θ < 27.04° 范围内收集到 20 733 个衍射强度数据, 其中 3 810 个为独立衍射点($R_{\text{int}}=0.028 3$), 其中 $I>2\sigma(I)$

收稿日期: 2004-06-02。收修改稿日期: 2004-07-29。

* 通讯联系人。E-mail: lwg@sgu.edu.cn

第一作者: 卢文贯, 男, 39 岁, 副教授, 研究方向: 配位化学。

的可观测点为 2 772 个被用来进行结构分析和修正。对衍射数据进行了半经验吸收校正。晶体结构由直接法解出[SHELXS-97(Sheldrick, 1997)], 用全矩阵最小二乘法修正结构[SHELXL-97(Sheldrick, 1997)],

氢原子坐标由理论计算加入。表 1 给出标题配合物的晶体学数据。

CCDC:244668。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal Structure Parameters of the title Complex

crystal system	orthorhombic	$F(000)$	1 616
space group	$Pbca$	crystal size / mm	$0.38 \times 0.29 \times 0.21$
a / nm	1.580 20(19)	θ range for data collection	2.34° to 27.04°
b / nm	1.362 18(9)	limiting indices	$-20 \leq h \leq 20, -13 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 16$
c / nm	1.616 50(16)	reflections collected / unique	20 733/3 810 [$R_{int}=0.028$ 3]
$\alpha=\beta=\gamma$ / ($^\circ$)	90	data / restraints / parameters	3 810 / 0 / 236
volume / nm ³	3.4795(7)	goodness-of-fit on F^2	1.057
Z	8	final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.032$ 9, $wR_2=0.077$ 0
density (calculated) / (Mg·m ⁻³)	1.497	R indices (all data)	$R_1=0.053$ 9, $wR_2=0.087$ 5
absorption coefficient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm ⁻¹	1.139	largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	488 and -199

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

2,4-二羟基苯甲醛缩苯甲酰脲三齿 Schiff 碱配体在 $3\,422\text{ cm}^{-1}$ 处出现酚羟基中等强度而宽的 ν_{OH} 吸收峰, 在 $3\,250\text{ cm}^{-1}$ 处出现胍基($-\text{NH}-\text{N}=\text{C}-$)中强而尖锐的 ν_{NH} 吸收峰, 在 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处出现强而尖锐的吸收峰则归属为配体中 $-\text{CONH}-$ 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰^[4,10]。在标题配合物 $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 中, 这些吸收峰均消失, 在 $1\,606\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的强而尖锐的 $\nu_{\text{C=N-N=C}}$ 吸收峰^[7,10], 又在 $1\,224\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的强而尖锐的烯醇 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰。表明配体中的一个酚羟基氢直接被镍(II)取代, 而胍基氢($-\text{NH}-\text{N}=\text{C}-$)则是经过烯醇化后被镍(II)取代^[7-10]。可见, 2,4-二羟基苯甲醛缩苯甲酰脲三齿 Schiff 碱配体是失去两个质子后以负二价离子与镍(II)配位的。配体中 $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{C=N}}$ 吸收峰在生成配合物后向低波数方向移动了 78 cm^{-1} , 出现在 $1\,553\text{ cm}^{-1}$ 处, 表明 Schiff 碱配体中亚氨基上的氮原子也参与了与镍(II)的配位^[1,8-10]。配合物中 $\nu_{\text{Ni-N}}$ 和 $\nu_{\text{Ni-O}}$ 吸收峰分别出现在 576 cm^{-1} 和 453 cm^{-1} 附近^[4,12]。红外光谱分析与配合物的晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

配合物 $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的分子结构和在晶胞中的堆积示于图 1 和图 2, 部分键长及主要键角列于表 2。

在配合物 $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的分子结构中,

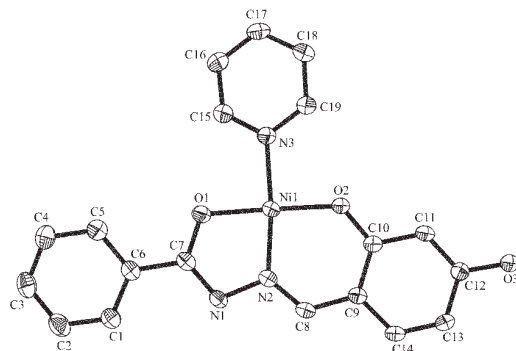


图 1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

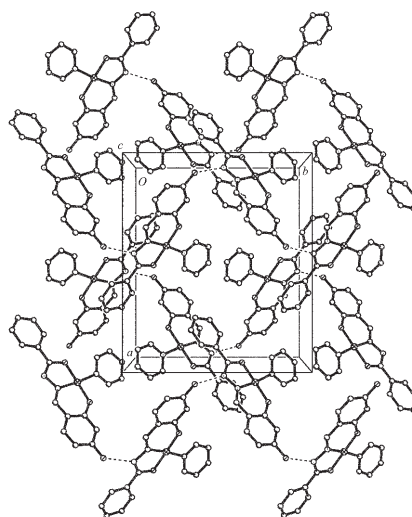


图 2 标题配合物分子在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex molecules in a unit cell

表 2 部分键长及主要键角

Table 2 Selected Bond Distances (nm) and Bond Angles ($^\circ$) of the Title Complex

Ni(1)-O(2)	0.182 99(16)	C(7)-O(1)	0.130 7(3)	C(19)-N(3)	0.133 1(3)
Ni(1)-N(2)	0.183 52(18)	C(8)-N(2)	0.129 2(3)	N(1)-N(2)	0.140 7(2)
Ni(1)-O(1)	0.183 89(15)	C(10)-O(2)	0.132 0(3)	H(3A)···N(1)#1	0.195
Ni(1)-N(3)	0.194 98(19)	C(12)-O(3)	0.135 4(3)	O(3)···N(1)#1	0.274 3(2)
C(7)-N(1)	0.130 3(3)	C(15)-N(3)	0.133 7(3)		
O(2)-Ni(1)-N(2)	95.40(7)	N(2)-C(8)-C(9)	124.3(2)	C(8)-N(2)-Ni(1)	127.55(15)
O(2)-Ni(1)-O(1)	178.31(7)	O(2)-C(10)-C(11)	118.63(19)	N(1)-N(2)-Ni(1)	115.19(14)
N(2)-Ni(1)-O(1)	83.08(7)	O(2)-C(10)-C(9)	123.2(2)	C(19)-N(3)-C(15)	117.0(2)
O(2)-Ni(1)-N(3)	90.84(7)	O(3)-C(12)-C(11)	123.3(2)	C(19)-N(3)-Ni(1)	122.13(17)
N(2)-Ni(1)-N(3)	173.76(8)	O(3)-C(12)-C(13)	116.0(2)	C(15)-N(3)-Ni(1)	120.84(16)
O(1)-Ni(1)-N(3)	90.68(7)	N(3)-C(15)-C(16)	123.0(2)	C(7)-O(1)-Ni(1)	111.98(14)
N(1)-C(7)-O(1)	121.7(2)	N(3)-C(19)-C(18)	123.1(2)	C(10)-O(2)-Ni(1)	127.28(14)
N(1)-C(7)-C(6)	121.0(2)	C(7)-N(1)-N(2)	108.00(17)	O(3)-H(3A)···N(1)#1	161.8
O(1)-C(7)-C(6)	117.2(2)	C(8)-N(2)-N(1)	117.26(18)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1/2, y-1/2, z$.

中心离子镍(II)具有 4 配位的几何结构, 其中 2,4-二羟基苯甲醛缩苯甲酰脲三齿 Schiff 碱配体的负二价离子提供 2 个配位氧原子和 1 个配位氮原子, 吡啶提供 1 个配位氮原子。配体与镍(II)所形成的 Ni(1)-O(1)、Ni(1)-O(2) 和 Ni(1)-N(2) 键长值分别为 0.183 89(15)、0.182 99(16) 和 0.183 52(18) nm, 吡啶氮原子与 Ni(1) 原子之间的 Ni(1)-N3 键长值为 0.194 98(19) nm。相应的 4 个键角 O(1)-Ni(1)-N(2)、O(2)-Ni(1)-N(2)、O(2)-Ni(1)-N(3) 和 O(1)-Ni(1)-N(3) 之和为 $360.00^\circ(83.08(7)+95.40(7)+90.84(7)+90.68(7)^\circ)$, 4 个配位原子 O(1)、O(2)、N(2) 和 N(3) 处于同一平面上(配位平面 1), 其最小二乘平面的平均偏差仅为 0.000 84 nm, Ni(1) 偏离该平面 0.000 34 nm。因此, 由相应的键长和键角数据可知, Ni(1) 具有扭曲的平面正方形配位结构, 与同为 4 配位的 Ni(II) 配合物 Ni(PMBP-sal)($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)^[13] 的结构极其相似, 而已报道的这类配合物多数具有 6 配位的八面体构型^[14,15]。由 Schiff 碱配体提供的 O(1)、C(7)、N(1) 和 N(2) 等配位原子和 Ni(1) 所形成的 5 元环处在同一平面上(螯合平面 2), 其最小二乘平面的平均偏差为 0.000 55 nm; 由 O(2)、C(10)、C(9)、C(8) 和 N(2) 等配位原子和 Ni(1) 所形成的 6 元环也处在同一平面上(螯合平面 3), 其最小二乘平面的平均偏差为 0.000 34 nm。两螯合平面间的二面角为 0.8° 。两螯合平面与配位平面 1 的二面角分别是 0.6° 和 0.8° 。C(1) 所在的苯环平面与配

位平面 1、螯合平面 2、螯合平面 3 和 C(12) 所在的苯环平面的二面角分别是 5.4° 、 5.9° 、 5.7° 和 6.1° 。N(3) 所在的吡啶环平面与配位平面 1、螯合平面 2、螯合平面 3、C(1) 所在的苯环平面和 C(12) 所在的苯环平面等的二面角分别是 15.3° 、 15.2° 、 15.8° 、 14.4° 和 17.9° 。可见, 在整个配合物分子基本处于同一平面上, 具有较好的共面性。

在标题配合物中, C(7)-O(1) 的键长为 0.130 7(3) nm, 介于正常的碳氧单键键长(0.143 0 nm) 和双键键长(0.122 4 nm) 之间。C(7)-N(1) 键长为 0.130 3(3) nm, 与 C-N 单键键长(0.147 nm) 和 C=N 双键键长(0.127 nm) 比较发现, C(7)-N(1) 键更接近于 C=N 双键, C(7)-N(1) 键长与 C(8)-N(2) 键长[0.129 2(3) nm] 相接近, N(1)-N(2) 键键长 0.140 7(2) nm, 属于 N-N 单键键长范围^[7-10]。这些数据进一步表明在标题配合物中 Schiff 碱配体是经过烯醇化脱氢方式与 Ni(1) 形成了 2 个共轭螯合环, 在 Schiff 碱配体中形成了 -C=N-N=C- 与 2 个苯环的大共轭体系, 它进一步说明了配合物分子具有很好的共面性。与文献^[14,15] 所报道的镍(II) 配合物相比, 由于在标题配合物和配合物 Ni(PMBP-sal)($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)^[13] 的 Schiff 碱配体中存在强吸电子基团并形成了 -C=N-N=C- 共轭双键与 2 个苯环的大共轭体系, 降低了配位原子的给电子能力, 使中心离子镍(II) 所处的配位场为弱场, 而文献^[14,15] 的配体则形成强场, 所以在标题配合物和配合物 Ni(PMBP-sal)

(C₅H₅N)^[13]中镍(II)为 4 配位的平面正方形几何结构, 而文献^[14,15]所报道的配合物为 6 配位的八面体几何结构。

从图 2 中还可以看出, 在标题配合物 Ni(C₁₄H₁₀N₂O₃)(C₅H₅N) 分子间存在着氢键的相互作用, 它是由 Schiff 碱配体中未参与配位的酚羟基上的氢原子与另一相邻的配合物分子中 Schiff 碱配体中未参与配位的胍基氮原子形成的[O(3)–H(3)···N(1)#1]。正是由于分子间氢键的存在, 使配合物分子形成了具有一维无限延伸的链状锯齿结构。

参 考 文 献

- [1] Ainscough E. W., Brodie A. M., Dobbs A. J. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **267**, 27.
- [2] Nimma R. S., Samudranil P. *J. Chem. Cryst.*, **1999**, **29**(3), 287.
- [3] Ranford J. D., Vittal J. J., Wang Y. M. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 1226.
- [4] Nawar N., Hosny N. M. *Trans Met. Chem.*, **2000**, **25**, 1.
- [5] XIAO Wen(肖文), ZHANG Hua-Xin(张华新), LU Zhong-Lin(卢忠林) et al. *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban (Acta Scientiarum Naturalium University Sunyatseni)*, **2001**, **40**(1), 39.
- [6] Thompson L. K., Matthews C. J., Zhao L. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2258.
- [7] Wang J. T., Liu F. Q., Zhang Y. W., Wang H. G., Wang R. J., Yao X. K. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **375**, 173.
- [8] Gao S., Weng Z. Q., Liu S. X. *Polyhedron*, **1998**, **17**(20), 3595.
- [9] (a) Liu S. X., Gao S. *Polyhedron*, **1998**, **17**(1), 81;
(b) GAO Shan(高山), LIU Shi-Xiong(刘世雄) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **2000**, **21**(5), 671.
- [10] LU Wen-Guan(卢文贯), FENG Xiao-Long(冯小龙), LIU Hong-Wen(刘宏文), WANG Shao-Ling(王少玲) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(2), 206.
- [11] DAI Yan(代燕), CHENG Peng(程鹏) *Huaxue Jinzhan (Progress in Chemistry)*, **2002**, **14**(1), 47.
- [12] WANG Hong(王红), LI Shu-Lan(李淑兰), LIU De-Xin(刘德信), CUI Xue-Jia(崔学佳), LI Xiao-Yan(李晓燕), YANG Zhao-He(杨兆荷) *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **1994**, **52**(6), 676.
- [13] JI Ya-Li(吉亚丽), LIU-Lang(刘浪), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Kai-Bei(郁开北) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(4), 345.
- [14] Chirantan R. C., Subrata K. D., Nijhuma M., Samiran M. S., Ozra G. M., Khalifa M. A. M. *J. Chem. Cryst.*, **2001**, **31**(1), 57.
- [15] CHEN Xiao-Hua(陈小华), LIU Shi-Xiong(刘世雄) *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**, **23**(1), 33.

Synthesis and Crystal Structure of Complex Ni(C₁₄H₁₀N₂O₃)(C₅H₅N)

LU Wen-Guan^{*1} LIU Hong-Wen¹ FENG Xiao-Long²

⁽¹⁾Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan 512005)

⁽²⁾Center of Analysis and Measurement, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

A novel nickel(II) complex with 2,4-dihydroxybenzalidene benzoylhydrazone and pyridine ligands, Ni(C₁₄H₁₀N₂O₃)(C₅H₅N), has been synthesized and characterized by elemental analysis and IR. The crystal structure of the title complex has been determined by single crystal X-ray diffraction techniques. The crystal belongs to orthorhombic, space group *Pbca*. The cell parameters are: *a*=1.580 20(19) nm, *b*=1.362 18(16) nm, *c*=1.616 50(19) nm, and *V*=3.479 5(7) nm³, *Z*=8, *D_c*=1.497 Mg·m⁻³, *μ*(MoK α)=1.139 mm⁻¹, *F*(000)=1 616, *R*=0.032 9 and *wR*=0.077 0 for 2 772 observed reflections (*I*>2 σ (*I*)) out of 3 810 unique ones. The nickel(II) ion lies in a distorted square-planar environment composed of two oxygen atoms, one nitrogen atom of tridentate acyhydrazone schiff base ligand and one nitrogen atom of the pyridine ligand. The analysis of the crystal structure indicates that the complex has a one-dimensional chain structure, which is formed by intermolecular hydrogen bonds. CCDC: 244668.

Keywords: Schiff base acyhydrazone nickel(II) complex crystal structure one-dimensional chain structure