

二个含 *N*-取代水杨基 Schiff 碱配体的镍配合物的合成和晶体结构

陈小华 刘世雄*

(福州大学中心实验室, 福州 350002)

摘要: 合成了二个 *N*-取代水杨基 Schiff 碱的 Ni(II) 配合物 $[\text{Ni}_2(\text{dsh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($\text{H}_4\text{dsh}=1,2\text{-disalicyloylhydrazine}$) (**1**) 和 $\text{Ni}(\text{spmbh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ($\text{H}_2\text{spmbh}=N\text{-salicylaldehyde-}N'(4\text{-methoxybenzoyl})\text{ hydrazone}$) (**2**)。化合物 **1**: 单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.274\,74(5)$ nm, $b=1.646\,31(7)$ nm, $c=1.199\,59(5)$ nm, $\beta=103.344(1)^\circ$, $V=2.449\,5(2)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.381$ g·cm⁻³, $M_r=1\,018.44$, $\mu=0.826$ mm⁻¹, $F(000)=1\,060$, $R=0.033\,1$, $wR=0.073\,3$; 化合物 **2**: 单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.096\,74(8)$ nm, $b=0.946\,44(6)$ nm, $c=1.725\,7(1)$ nm, $\beta=91.006(4)^\circ$, $V=1.791\,0(2)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.506$ g·cm⁻³, $M_r=406.08$, $\mu=1.109$ mm⁻¹, $F(000)=840$, $R=0.031\,7$, $wR=0.049\,0$ 。具有晶体学中心对称性的双核镍化合物 **1** 中, 1,2-二水杨酰基肼通过肼基 N-N 单键桥联二个 Ni(II) 原子, Ni...Ni 原子间距为 0.468 83(4) nm, 每个 Ni(II) 原子具有轴向伸长的八面体配位构型。化合物 **2** 中, Ni(II) 原子具有平面正方形的配位构型。

关键词: 镍配合物; *N*-取代水杨基配体; Schiff 碱 晶体结构

中图分类号: O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0015-06

Syntheses and Crystal Structures of Two Nickel Complexes with *N*-Substituted-Salicyl Ligand

CHEN Xiao-Hua LIU Shi-Xiong*

(Central Laboratory, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: Two nickel complexes, $[\text{Ni}_2(\text{dsh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**1**) and $\text{Ni}(\text{spmbh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (**2**), have been synthesized and characterized, where H_4dsh and H_2spmbh are 1,2-disalicyloylhydrazine and *N*-salicylaldehyde-*N'*-(4-methoxybenzoyl) hydrazone, respectively. The complex **1** crystallizes in monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=1.274\,74(5)$ nm, $b=1.646\,31(7)$ nm, $c=1.199\,59(5)$ nm, $\beta=103.344(1)^\circ$, $V=2.449\,5(2)$ nm³, $Z=2$, $F(000)=1\,060$, $D_c=1.381$ g·cm⁻³, $M_r=1\,018.44$, $\mu=0.826$ mm⁻¹, $R=0.033\,1$, $wR=0.073\,3$. The complex **2** crystallizes in monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=1.096\,74(8)$ nm, $b=0.946\,44(6)$ nm, $c=1.725\,7(1)$ nm, $\beta=91.006(4)^\circ$, $V=1.791\,0(2)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.506$ g·cm⁻³, $M_r=406.08$, $\mu=1.109$ mm⁻¹, $F(000)=840$, $R=0.031\,7$, $wR=0.049\,0$. The two nickel centers in the centrosymmetric binuclear complex molecule **1** are linked by the N-N single bond of the dsh^{4-} ligand, Ni...Ni distance being 0.468 83(4) nm. All the 20 non-hydrogen atoms in the dsh^{4-} ligand are in the same plane. Every nickel(II) ion in **1** has an elongated octahedral Ni(ONO)(N)(N)(N) coordination. The two phenolate oxygen atoms, two carbonyl oxygen atoms and two diazine nitrogen atoms of one ligand dsh^{4-} coordinate to two nickel ions, respectively. The nickel(II) atom in complex **2** is coordinated by three donors (phenolate oxygen, diazine nitrogen and carbonyl oxygen) in ligand spmbh^{2-} and one pyridine nitrogen atom, forming a square geometry. CCDC: 241833, 241834.

Key words: nickel complex; *N*-substituted-salicyl ligand; Schiff base; crystal structure

收稿日期: 2004-04-06. 收修改稿日期: 2004-08-26.

福建省自然科学基金资助项目(No.E0110010)和国家自然科学基金资助项目(No.20171012).

*通讯联系人. E-mail: shixiongliu@yahoo.com

第一作者: 陈小华, 女, 25 岁, 硕士; 研究方向: 配合物结构化学.

0 引言

镍是生物中必要的痕量元素,自从 1995 年 Jabri 等^[1]从植物 *Klebsilla aerogenes* 中提取脲酶并测定其晶体结构后,模拟脲酶的工作成为一个相当活跃的研究领域^[2,3]。

镍能促进体内铁的吸收、红细胞的增长、氨基酶的合成,镍可能是 DNA 和 RNA 的一种结构稳定剂。而含 *N*-取代水杨基的 Schiff 碱配体含有 C=N 结构,与生物环境接近,是一类很有意义的生物配体,其过渡金属配合物具有抗肿瘤、抗细菌、抗癌等多种生物活性^[4,5]。因此,长期以来含 *N*-取代水杨基 Schiff 碱配体和镍配合物的研究一直受到人们的广泛关注。本文报道了以胍基 *N*-*N* 单键桥联金属原子的双核镍配合物 $[\text{Ni}_2(\text{dsh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**1**) 和单核 Ni(II) 的 Schiff 碱配合物 $\text{Ni}(\text{spmbh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (**2**) 的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂

金属盐和有机试剂均为市售分析纯试剂,未作进一步提纯。

1.2 配体和配合物的合成

1.2.1 配体的合成

1,2-二水杨酰基胍的合成:

在 250 mL 的圆底烧瓶中,加入 10 g (约 0.07 mol) 的水杨酸固体和 100 mL 的氯化亚砷,直接加热回流。4 h 后,改回流装置为蒸馏装置,蒸出过量的氯化亚砷,得到水杨酰氯。

在 250 mL 圆底烧瓶中,加入 2.02 g (约 13.25 mmol) 水杨酰基胍的 21 mL 的三氯甲烷溶液,冰盐浴冷却至 8 °C 以下,并控制温度不大于 8 °C。在搅拌下,缓慢滴加上述得到的水杨酰氯溶液。然后使混合溶液的温度慢慢上升到 25 °C,搅拌 2 h,得到棕黄色的悬浊液。冷却,过滤,并用无水乙醚洗涤,得到棕黄色的 1,2-二水杨酰基胍固体,约 1.6 g,产率为 44.4%。置于干燥器保存。 M_r : 272.26。

水杨醛缩对甲氧基苯甲酰脲的合成:

搅拌下,将水杨醛(0.1 mol)的乙醇溶液滴加到对甲氧基苯甲酰脲(0.1 mol)的乙醇溶液中,回流 3 h,得到大量白色沉淀。过滤,先后用 95%乙醇和乙醚分别冲洗,干燥,得水杨醛缩对甲氧基苯甲酰脲固体粉末。置于干燥器中保存。产率为 91%, M_r :

270.29, m.p.: 195~198 °C。

1.2.2 配合物的合成

$[\text{Ni}_2(\text{dsh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**1**) 0.054 4 g (0.200 mmol) 的 1,2-二水杨酰基胍溶于 5 mL 甲醇溶液中,搅拌几分钟后,加入 0.051 8 g (0.208 mmol) 的固体 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,溶液变成棕黄色的浑浊液,然后滴加 5 mL 的吡啶,溶液的颜色变成棕红色,在室温下继续搅拌 5 h,室温放置。7 d 后溶液中析出红色柱状的晶体。元素分析值(括号内为计算值, %): C 63.11(63.68); H 4.42(4.75); N 13.44(13.75)。

$\text{Ni}(\text{spmbh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (**2**) 0.039 0 g (0.144 mmol) 的水杨醛缩对甲氧基苯甲酰脲溶于 5 mL 的 DMF 和 5 mL 的吡啶的混合液,搅拌几分钟后,加入 0.036 9 g (0.148 mmol) 的固体 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在室温下继续搅拌 5 h,溶液的颜色变为深红色,过滤,室温下放置。1 个月后溶液中析出红色柱状的晶体。元素分析值(括号内为计算值, %): C 58.86(59.16); H 4.01(4.22); N 10.03(10.35)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小合适的两个配合物的晶体在带有石墨单色器的 Rigaku RAPID Weissenberg IP 衍射仪上进行衍射实验。用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)和 ω 扫描方式,在一定的 θ 范围内收集独立衍射点,其中 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测点用于结构修正。衍射数据用 TEXSAN 程序进行还原处理^[6],衍射强度经 L_p 因子校正。晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出,对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。二个配合物的所有氢原子坐标由理论计算或差 Fourier 分析找出。氢原子的坐标和各向同性温度因子参加最小二乘法修正。配合物 **1** 和 **2** 采用的权重方案分别为 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.038\,8P)^2]$ 和 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.013\,3P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。所有的计算均采用 SHELX-97 程序^[7]在 Pentium III PC 计算机上进行。二个标题化合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC: 241833, 241834。

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Ni}_2(\text{dsh})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**1**) 的晶体结构

化合物 **1** 的分子结构绘于图 1,主要键长和键角列于表 2。在配合物 **1** 中,负四价的 1,2-二水杨酰基胍配体(dsh^{4-})提供 6 个配位原子(2 个酚氧原子(O(1)和 O(1A))、2 个酰氧原子(O(2)和 O(2A)) 和 2 个

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data for Complexes 1 and 2

Complex	1	2
Formula	C ₅₄ H ₄₈ N ₁₀ Ni ₂ O ₄	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ NiO ₃
Molecular weight	1 018.44	406.08
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.274 74(5)	1.096 74(8)
<i>b</i> / nm	1.646 31(7)	0.946 44(6)
<i>c</i> / nm	1.199 59(5)	1.725 7(1)
β / (°)	103.344(1)	91.006(4)
<i>V</i> / nm ³	2.449 5(2)	1.791 0(2)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.381	1.506
μ / mm ⁻¹	0.826	1.109
<i>F</i> (000)	1 060	840
θ_{min} θ_{max} / (°)	2.06, 27.48	2.36, 27.48
Index range <i>h</i>	-16~16	0~14
<i>k</i>	-21~0	0~12
<i>l</i>	0~15	-23~22
No. of independent reflections	5 618	4 170
No. of observed reflections	3 939	2 503
Parameters	316	246
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.916	0.909
<i>R</i>	0.033 1	0.031 7
<i>wR</i>	0.0733	0.0490
(Δ / σ) _{max}	0.001	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}$ $\Delta\rho_{\text{min}}$ / (e·nm ⁻³)	236, -264	329, -386

$$R=\sum|F_o|-|F_c|/|F_o|; wR=[\sum\{w(F_o^2-F_c^2)^2\}/[\sum w(F_o^2)^2]]^{1/2}$$

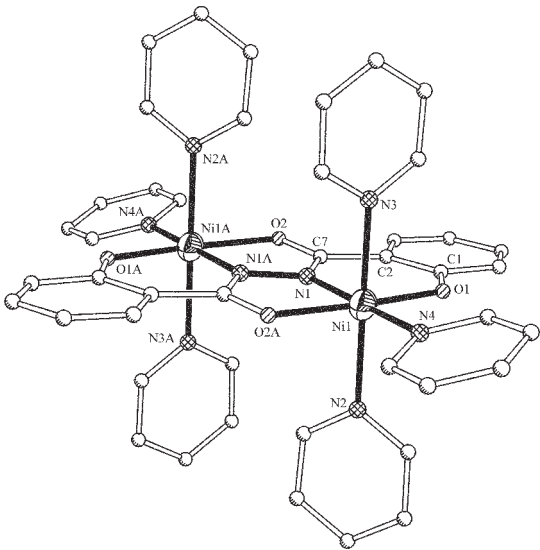


图 1 化合物 Ni₂(dsh)(C₅H₅N)₆ 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of complex Ni₂(dsh)(C₅H₅N)₆

胍基氮原子(N(1)和 N(1A)))分别与两个镍原子(Ni(1)和 Ni(1A))配位,以胍基 N-N 单键桥联两个镍原子,形成含有[-Ni-N-N-Ni-]核心的双核镍配合物结构。

双核镍配合物分子[Ni₂(dsh)(C₅H₅N)₆]·2C₅H₅N (**1**)具有晶体学中心对称性,对称中心位于 N(1)-N(1A)单键(symmetry code:A, -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1)的中点,即(1/2, 1/2, 1/2)。Ni(1)···Ni(1A)原子间距为 0.468 83(4) nm, Torsion 角 Ni(1)-N(1)-N(1A)-Ni(1A)为 180°。以 N-N 键为桥的多核金属配合物中,金属原子 M···M 间距不同。由胍基 N-N 键联结形成的含{Ni-[N-N]₃-Ni}核心的螺旋状双核镍配合物 [Ni₂(pzhpz)₃](ClO₄)₄·4H₂O^[8]中, Ni···Ni 原子间距为 0.373 9(1) nm, Torsion 角 Ni-N-N-Ni 介于 39.8°~42.8°。又如以胍基 N-N 键为桥,含{Cu-[N-N]₂-Cu}核心环状的双核铜配合物 [Cu₂(pahap)₂(NO₃)(H₂O)₂][NO₃]₂·H₂O^[9]中, Cu···Cu 原子间距为 0.387 94(5) nm, Torsion 角 Cu-N-N-Cu 介于

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths (nm) and Angles (°) for Complex 1

Ni(1)-N(1)	0.197 1(1)	Ni(1)-O(1)	0.200 4(1)	Ni(1)-O(2A)	0.205 9(1)
Ni(1)-N(4)	0.209 8(2)	Ni(1)-N(2)	0.218 5(1)	Ni(1)-N(3)	0.219 4(2)
N(1)-C(7)	0.131 8(2)	N(1)-N(1A)	0.140 8(3)	N(2)-C(12)	0.132 7(2)
N(2)-C(8)	0.133 2(2)	N(3)-C(17)	0.132 7(2)	N(3)-C(13)	0.133 1(2)
N(4)-C(18)	0.132 2(3)	N(4)-C(22)	0.132 9(3)	O(1)-C(1)	0.131 2(2)
O(2)-C(7)	0.128 9(2)	C(1)-C(2)	0.143 0(2)	C(2)-C(7)	0.148 7(2)
N(5)-C(27)	0.131 5(6)	N(5)-C(23)	0.134 1(5)	Ni(1)···Ni(1A)	0.468 83(4)
N(1)-Ni(1)-O(1)	90.82(5)	N(1)-Ni(1)-O(2A)	79.65(5)	O(1)-Ni(1)-O(2A)	170.43(5)
N(1)-Ni(1)-N(4)	173.98(6)	O(1)-Ni(1)-N(4)	94.26(6)	O(2A)-Ni(1)-N(4)	95.30(5)
N(1)-Ni(1)-N(2)	94.46(6)	O(1)-Ni(1)-N(2)	92.15(5)	O(2A)-Ni(1)-N(2)	87.76(5)
N(4)-Ni(1)-N(2)	88.58(6)	N(1)-Ni(1)-N(3)	90.78(6)	O(1)-Ni(1)-N(3)	91.26(5)
O(2A)-Ni(1)-N(3)	89.75(5)	N(4)-Ni(1)-N(3)	85.89(6)	N(2)-Ni(1)-N(3)	173.70(5)
C(7)-N(1)-Ni(1)	133.0(1)	N(1A)-N(1)-Ni(1)	113.7(1)	C(12)-N(2)-Ni(1)	121.3(1)
C(8)-N(2)-Ni(1)	122.0(1)	C(17)-N(3)-Ni(1)	121.4(1)	C(13)-N(3)-Ni(1)	121.9(1)
C(18)-N(4)-Ni(1)	121.5(2)	C(22)-N(4)-Ni(1)	120.8(2)	C(1)-O(1)-Ni(1)	125.8(1)
C(7)-O(2)-Ni(1A)	110.4(1)				

Symmetry code: A: $-x+1, -y+1, -z+1$.

55.8°~56.4°。而在含{Cu-[N-N]₃-Cu}螺旋状双核铜配合物[Cu₂(pzhpz)₃(ClO₄)₄·5H₂O]^[8]中,Cu···Cu 原子间距为 0.371 9(1) nm,Torsion 角 Cu-N-N-Cu 介于 32.3°~43.2°。由酰肼 N-N 键联结的线性三核镍配合物[Ni₃(C₁₁H₁₁N₂O₃)₂(py)₄]^[10]中,Ni···Ni 原子间距为 0.459 38(9)和 0.460 15(8) nm;在线性三核铜配合物[Cu₃(2poap-2H)(CH₃CO₂)₄·5H₂O]^[11]中,Torsion 角 Cu-N-N-Cu 为 160.7°~168.4°,Cu···Cu 原子间距为 0.489 2(3)~0.496 2(3) nm。

配合物 1 中,每个 Ni 原子由配体 dsh⁴⁺的 3 个配位原子(酚氧(O(1))、肼氮(N(1))、酰氧(O(2A)))和 3 个配位吡啶分子的 3 个氮原子(N(2)、N(3)、N(4))配位,形成轴向伸长的 Ni(ONO)(N)(N)(N)八面体配体构型。其中,O(1)、O(2A)、N(1)和 N(4) 4 个原子位于赤道平面,其最小二乘平面的平均偏差为 0.003 39 nm,Ni(II)原子偏离赤道平面 0.002 37(7) nm;而 N(2)和 N(3)分别位于配位平面两侧的 0.220 4(2)和 0.216 7(2) nm 处。Ni(II)原子与 Schiff 碱配体所形成的 Ni(1)-O(1)、Ni(1)-O(2A)和 Ni(1)-N(1)键长值分别为 0.200 4(1) nm、0.205 9(1) nm 和 0.197 1(1) nm。这与具有类似八面体配位构型的化合物[Ni(ps)(NO₃)(2-pic)]₂^[12]、[Ni₃(C₁₁H₁₁N₂O₃)₂(py)₄]^[10]和[Ni₂(H₂daps)₂·CH₂Cl₂]^[13]中相应的键长相近。在配合物 1 中,赤道 Ni-N(吡啶)键长为 0.209 8(2) nm。而轴向 Ni-N(吡啶)键长为 0.218 5(1)和

0.219 4(2) nm。这与配合物[Ni₃(C₁₁H₁₁N₂O₃)₂(py)₄]^[10]中轴向 Ni-N(吡啶)键长(0.214 9(3) nm)基本一致。配合物 1 中,配位平面上的 4 个键角 O(1)-Ni(1)-N(1)、O(2A)-Ni(1)-N(4)、N(4)-Ni(1)-O(1)和 N(1)-Ni(1)-O(2A)分别为 90.82(5)°、95.30(5)°、94.26(6)°和 79.65(5)°,轴向 N(2)-Ni(1)-N(3)键角 173.70(5)°。可见,双核 Ni(II)配合物 1 中,Ni(II)原子处于扭曲的八面体配位环境中。

配合物 1 的六啮配体 1,2-二水杨酰基肼配体(dsh⁴⁺)上的 6 个配位原子均参与配位。六啮配体与每个镍原子都形成一个五员和一个六员螯合环平面,这 2 个螯合环上各原子偏离其最小二乘平面的距离分别为 0.002 45 和 0.001 28 nm。2 个螯合环平面的二面角为 1.41(3)°。1,2-二水杨酰基肼配体(dsh⁴⁺)的所有 20 个非氢原子基本共面,这些原子与其最小二乘平面的平均距离为 0.003 19 nm。3 个配位吡啶环均具有较好的共面性,其平均偏差分别为 0.000 48(含 N(2)的平面)、0.000 17(含 N(3)的平面)和 0.000 28 nm(含 N(4)的平面)。轴向 2 个吡啶环平面的二面角为 55.22(6)°,它们与配体 dsh⁴⁺平面趋向垂直,二面角分别为 83.83(5)°和 89.99(5)°。而赤道配位吡啶环平面与配体 dsh⁴⁺平面的夹角为 20.31(5)°。配体 dsh⁴⁺中,N(1)-N(1A)键长为 0.140 8(2)nm,属于 N-N 单键键长范围^[14-16];C(1)-O(1)和 C(7)-O(2)的键长分别为 0.131 2(2) nm 和 0.128 9(2) nm,比报道的 C-O 单

键键长 0.143 nm^[17]略短,但比报道的 C=O 双键键长 0.122 nm^[17]略长;C(7)-N(1)键键长为 0.131 8(2) nm,接近于化合物[Ni(PMBP-sal)(py)]^[18]中 C=N 双键的键长(0.130 9(4) nm)。这些数据表明,化合物 **1** 中,1,2-二水杨酰基肼配体是用烯醇化脱氢方式与 Ni(II)原子配位。

2.2 Ni(spmbh)(C₅H₅N) (**2**)的晶体结构和红外光谱

化合物 **2** 的分子结构绘于图 2,主要键长和键角列于表 3。在化合物 **2** 的分子结构中,1 个负二价的水杨醛缩对甲氧基苯甲酰肼(spmbh²⁻)配体中的 3 个电子给予体(酚氧 O(1)、肼氮 N(1)、酰氧 O(2)) 和 1 个配位吡啶分子的氮原子(N(3))位于镍原子的周围,形成 Ni(ONO)(N)平面正方形的配位构型。O(1)、N(1)、O(2)和 N(3) 4 个原子基本共面,4 个原子与其最小二乘平面的平均偏差为 0.001 59 nm, Ni(II)原子偏离该平面 0.000 49(8) nm。Ni-O(1)键长为 0.182 1(1) nm,与配合物[Ni(tmtss)]^[19]的 Ni-O(酚氧)键长(0.185 1(3) nm)基本一致;Ni-O(2)键长为 0.184 5(1) nm,与配合物[Ni(C₁₀H₁₆N₄O₅)]^[20]Ni-O(酰氧)键长(0.185 0(2) nm)基本相同;Ni-N(肼氮)键长为 0.183 4(2) nm,落在文献^[21,22]的 Ni-N(肼氮)键长(0.181 5~0.191 6 nm)范围内;Ni-N(吡啶)的键长为 0.195 1(2) nm,与具有平面正方形配位构型的镍配合物 [Ni(PMBP-sal)(py)]^[18]和[Ni₃(C₁₁H₁₁N₂O₃)₂(py)₄]^[10]中 Ni-N(吡啶)键长(分别为 0.192 0(3)和 0.194 2(3) nm)基本一致,但比配合物 **1** 中赤道 Ni-N(吡啶)键长(0.209 8(2) nm)约短 0.015 nm。配合物 **2** 中相应的 4 个键角 O(1)-Ni(1)-N(1)、N(1)-Ni(1)-O(2)、O(1)-Ni(1)-N(3)和 O(2)-Ni(1)-N(3)分别为 94.80(6)°、83.48(6)°、89.89(6)°和 91.84(6)°。

分子 **2** 中,每个配体与镍原子配位形成一个五员螯合环平面(由 Ni(1)、O(2)、C(8)、N(2)和 N(1)组成)

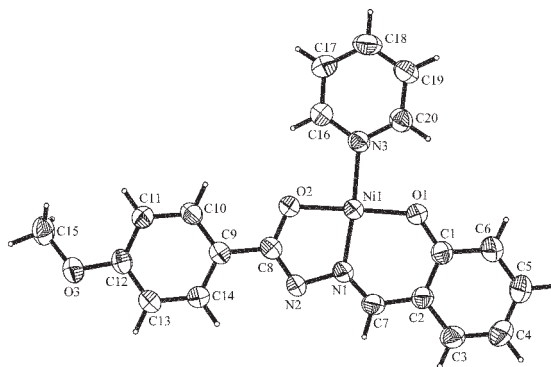


图 2 化合物 Ni(spmbh)(C₅H₅N)的分子结构

Fig.2 Molecular structure of complex Ni(spmbh)(C₅H₅N)

和一个六员螯合环平面(由 Ni(1)、O(1)、C(1)、C(2)、C(7)和 N(1)组成),其最小二乘平面的平均偏差分别为 0.001 45 和 0.003 78 nm,2 个螯合环平面的二面角为 3.86(9)°。而配位平面与 2 个苯环平面的二面角分别为 9.8(1)°和 11.7(1)°。配体 spmbh²⁻中的 2 个苯环平面的二面角为 18.0(1)°,可见整个化合物分子的共面性较差。在化合物[Cu(C₁₄H₅NO₄)₂·2H₂O]^[23]中,整个分子的共面性也较差,配位平面与每个配体的 2 个苯环平面的二面角分别为 43.0°和 31.0°。

螯合环内 N(1)-N(2)、C(1)-O(1)、C(8)-O(2)、C(8)-N(2)和 C(7)-N(1)的键长分别为 0.140 8(2)、0.131 6(2)、0.131 0(2)、0.131 0(2)和 0.129 5(2) nm。这与化合物 **1** 中相应的键长相近。因此,在配合物 **2** 中,水杨醛缩对甲氧基苯甲酰肼配体以烯醇化脱氢方式与 Ni(II)原子配位。

红外光谱在 Perkin Elmer Spectrum 2000 傅立叶红外光谱仪上测定,波数在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内。配合物 **2** 在~1 600 cm⁻¹ 处出现归属于共轭体系>C=N-N=C<^[24]骨架伸缩振动的吸收谱带,且在

表 3 配合物 **2** 的主要键长和键角

Table 3 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles (°) for Complex **2**

Ni(1)-O(1)	0.182 1(1)	Ni(1)-N(1)	0.183 4(2)	Ni(1)-O(2)	0.184 5(1)
Ni(1)-N(3)	0.195 1(2)	O(1)-C(1)	0.131 6(2)	O(2)-C(8)	0.131 0(2)
O(3)-C(12)	0.137 5(2)	O(3)-C(15)	0.143 1(2)	N(1)-C(7)	0.129 5(2)
N(1)-N(2)	0.140 8(2)	N(2)-C(8)	0.131 0(2)	N(3)-C(16)	0.134 0(2)
N(3)-C(20)	0.134 1(2)	C(1)-C(2)	0.142 2(2)	C(2)-C(7)	0.143 1(2)
O(1)-Ni(1)-N(1)	94.80(6)	O(1)-Ni(1)-O(2)	178.15(6)	N(1)-Ni(1)-O(2)	83.48(6)
O(1)-Ni(1)-N(3)	89.89(6)	N(1)-Ni(1)-N(3)	175.15(7)	O(2)-Ni(1)-N(3)	91.84(6)
C(1)-O(1)-Ni(1)	127.4(1)	C(8)-O(2)-Ni(1)	110.9(1)	C(7)-N(1)-Ni(1)	128.3(1)
N(2)-N(1)-Ni(1)	115.5(1)	C(16)-N(3)-Ni(1)	121.6(1)	C(20)-N(3)-Ni(1)	121.4(1)

~1 420 cm^{-1} 处出现一尖锐的强吸收带, 归属于烯醇式的 $\nu_{(\text{C-O})\text{enolic}}$ 。酚羟基的 $\nu_{(\text{C-O})}$ 出现在~1 255 cm^{-1} [24]。在 690~590 cm^{-1} 之间出现 M-O(酚氧)、M-O(烯醇氧)键振动吸收峰, 在 410~560 cm^{-1} 之间出现 M-N 振动吸收峰[25]。在~1 216 cm^{-1} 处的伸缩振动, 归属于溶剂吡啶分子的 $\nu_{(\text{C-N})}$ [26]。

参考文献:

- [1] Jabri E, Carr M B, Hausinger R P, et al. *Science*, **1995**, **268**: 998~1004
- [2] Volkmer D, Hommerich B, Griesar K, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**: 3792~3803
- [3] Arnold M, Brown D A, Deeg O, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**: 2920~2925
- [4] Alexiou M, Tsivikas I, Dendrinou-Samara C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, **93**: 256~264
- [5] Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **267**: 27~38
- [6] Rigaku Molecular Structure Corporation, **1999**, *TEXAN*, Version 1.10. MSC, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX 77381-5209, U.S.A.
- [7] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [8] Xu Z Q, Thompson L K, Black D A, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**: 2042~2048
- [9] Xu Z Q, Thompson L K, Matthews C J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**: 69~77
- [10] YANG Ming-Xing(杨明星), LIN Shen(林 深), CHEN Li-Juan(陈丽娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**: 433~436
- [11] Zhao L, Thompson L K, Xu Z Q, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**: 1706~1710
- [12] Butcher R J, O'Connor C J, Sinn E. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**: 3486~3493
- [13] Bermejo M R, Fondo M, Gonzalez A M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**: 2211~2218
- [14] Lagrenee M, Sueur S, Wignacourt J P. *Acta Cryst.*, **1991**, **C47**: 1158~1160
- [15] Gabel J, Hasemann V, Henriksen H, et al. *Inorg. Chem.*, **1979**, **18**: 1088~1097
- [16] Arion V, Wieghardt K, Weyhermueller T, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**: 661~669
- [17] Benoist E, Gestin J F, Blanchard P, et al. *Transition Met. Chem.*, **1999**, **24**: 42~48
- [18] JI Ya-Li(吉亚丽), LIU Lang(刘 浪), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**: 345~349
- [19] Lu Z, White C, Rheingold A L, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**: 3991~3994
- [20] YIN Hua(尹 华), LIU Shi-Xiong(刘世雄) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**: 269~274
- [21] Bogdanovic G A, Spasojevic-de Bire A., Prelesnik B V, Leovac V M. *Acta Cryst.*, **1998**, **C54**: 766~768
- [22] Bogdanovic G A, Spasojevic-de Bire A, Leovac V M, et al. *Acta Cryst.*, **1999**, **C55**: 1656~1658
- [23] LU Wen-Guan(卢文贯), PENG Cui-Hong(彭翠红), LIU Hong-Wen(刘宏文), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**: 1222~1226
- [24] Rao S N, Munshi K N, Rao N N, et al. *Polyhedron*, **1999**, **18**: 2491~2497
- [25] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [26] Janczak J, Kubiak R. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **342**: 64~76