

新型三齿含磷配体的 Ni(II)配合物的合成和晶体结构

程 林^{*,1} 欧阳超琴² 杨 玲²

(¹ 安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000)

(² 昆明理工大学生物与化学工程学院, 昆明 650224)

关键词: 三齿配体; 镍配合物; 晶体结构; 合成

中图分类号: O614.81^{†3}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0070-03

Synthesis and Crystal Structure of a New Tridentate Ni(II) Complex $\{Ni(H_2O)_3[Ph_2(o-Ph-N-C_7H_7N)]PO\}Cl_2$

CHENG Lin^{*,1} OUYANG Chao-Qin² YANG Ling²

(¹ School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

(² Institute College of Biological and Chemical Engineering in Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224)

Abstract: A new tridentate Ni(II) complex $\{Ni(H_2O)_3[Ph_2(o-Ph-N-C_7H_7N)]PO\}Cl_2$ was synthesized by the reaction of a new ligand $Ph_2(o-Ph-N-C_7H_7N)]PO$ with $NiCl_2$ in CH_3CH_2OH . The complex was characterized by X-ray single crystal diffraction. The crystal structure of the complex belongs to monoclinic space group $P2_1/n$, $a=1.259\ 28(9)$ nm, $b=1.201\ 24(8)$ nm, $c=2.039\ 03(14)$ nm, $V=3.016\ 8(4)$ nm³, $Z=4$, and $R_1=0.047\ 1$, $wR_2=0.120\ 5$. And a molecular CH_2Cl_2 is filled in the crystal structure. CCDC: 241832.

Key words: tridentate ligand; Ni complex; crystal structure; synthesis

有机磷配体在现代配位化学中有着重要的作用,如 PPh_3 、 PMe_3 、 $dppm(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 等,已经有比较充分的研究,大量含磷配体的配合物可作为各种重要反应的催化剂或催化剂前体^[1]。同样, Schiff 碱类配体也得到众多从事配位化学和有机合成化学专家的关注和研究^[2,3]。许多 Schiff 碱及其金属配合物因具有良好的抗肿瘤、抗病毒、杀菌抑霉等多种生物活性而得到了广泛应用^[4,5]。但含磷的 Schiff 碱类配体由于在合成上有一定困难,相对研究较少,也鲜见文献报道。本文报道了该类型三齿含磷配体及其 Ni(II)配合物的合成,并用单晶 X 射线衍射法测定了配合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

核磁谱用 Bruker AV-300 核磁共振仪,碳、氢、氮含量测定采用燃烧法,在 Yanaco MT-2 碳、氢、氮元素分析仪上进行测定,单晶结构由 Bruker Smart CCD 衍射仪测定。

所用试剂均为分析纯(A.R.)。

1.2 配体的合成

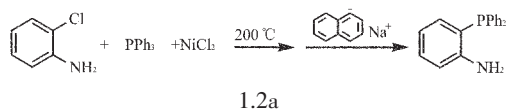
N_2 保护下,在 250 mL 三颈瓶中加入 53.8 g (0.42 mol) 邻氯苯胺和 110.0 g (0.42 mol) 三苯基磷,再加入 27.3 g (0.21 mol) 无水二氯化镍,混合均匀后,设定温度为 220 ℃,加热反应 4 h。处理反应制得氯

收稿日期:2004-04-06。收修改稿日期:2004-10-07。

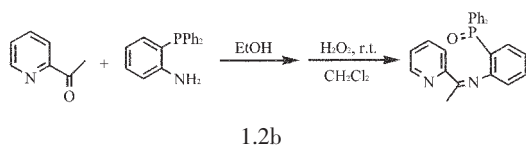
*通讯联系人。E-mail: chengl-asd@yahoo.com.cn

第一作者:程 林,男,30 岁,讲师,研究方向:金属有机和有机合成化学。

化三苯基邻氨基苯基膦。该化合物在萘钠的处理下,得到二苯基邻氨基苯基膦(反应见 1.2a)。



取 2-乙酰基吡啶 4.85 g (0.04 mol) 和上述二苯基邻氨基苯基膦 11.09 g (0.04 mol) 于无水乙醇中反应,再用 H_2O_2 在二氯甲烷中处理,得到配体 $\text{Ph}_2[\text{o-Ph-N-C}_7\text{H}_7\text{N}]\text{PO}$ 14.3 g (0.036 mol, 产率 90%) (反应见 1.2b)。



1.3 配合物的合成

在 100 mL 乙醇中,加入上述配体 0.79 g (0.002 mol) 和六水合二氯化镍 0.48 g (0.002 mol)。反应 3 h 后,除去溶剂,用二氯甲烷重结晶,得到标题 Ni(II) 配合物 1.06 g (0.0016 mol),产率 80%。

1.4 晶体结构测定

选取大小为 0.635 mm × 0.521 mm × 0.382 mm 的合适晶体,在 Bruker Smart CCD 衍射仪上,在 293(2) K 下用经过石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$) 收集衍射数据,采用 ω 扫描技术在 $1.75^\circ < 2\theta < 28.33^\circ$ 范围内共收集衍射点 17 840 个,其中用于结构解析和数据修正的独立衍射点为 6 971 个($R_{\text{int}} = 0.067\,2$),全部强度数据经 L_p 因子校正。晶体结构采用直接法解出,经多轮差值 Fourier 合成后得到全部非氢原子坐标参数。理论加氢法获得所有氢原子位置,对所有非氢原子坐标及各向异性热参数经全矩阵最小二乘法优化。晶体结构的解析和修正分别由 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序完成。

CCDC:241832。

2 结果与讨论

2.1 配体的表征

该配体($\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PO}$)经过 ^1H NMR 谱(0.9, s, 3H) 和 ^{31}P NMR 谱(30.66, s)表征,元素分析结果(%)为(括号中为计算值):C, 75.30 (75.74); H, 5.04 (5.34); N, 6.86(7.07)。

2.2 晶体结构描述

配合物晶体结构的 X-ray 衍射结果表明,该化合物的晶体属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶体结构

见图 1。

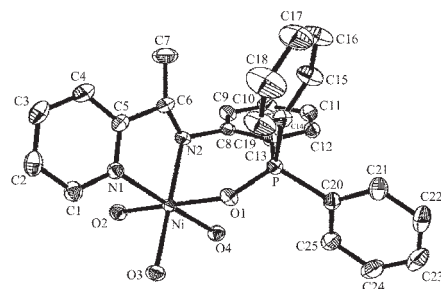


图 1 配合物的晶体结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

在该晶体结构中,中心原子 Ni 分别与配体中的 2 个 N 原子和 1 个 O 原子相键合,另外还有 3 个 H_2O 分子与 Ni 原子配位,这表明中心原子 Ni 为六配位结构。其中, Ni-N(1) 键键长为 0.204 7(2) nm, Ni-N(2) 键键长为 0.209 0(2) nm,比 Ni-N(酰肼)类键长^[6,7] 0.181 5~0.19 16 nm 要长。而 Ni-O(1) 键键长为 0.206 16(18) nm, Ni-O(2) 键键长为 0.209 4(2) nm, Ni-O(3) 键键长为 0.205 2(2) nm, Ni-O(4) 键键长为 0.208 3(2) nm,数值彼此相近。P-O(1) 键键长为 0.149 19(19) nm, N(2)-C(6) 键键长为 0.139 8(4) nm,表明它们都是双键类型。键角 N(1)-Ni-O(4) 为 $173.12(9)^\circ$, N(2)-Ni-O(3) 键角为 $174.29(10)^\circ$, O(1)-Ni-

表 1 配合物的主要晶体学参数

Table 1 Crystal data and structure refinement

Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}\text{Cl}_4\text{Ni}$
Formula weight	664.99
Temperature / K	293(2)
Wavelength / nm	0.071 073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a / nm	1.259 28(9)
b / nm	1.201 24(8)
c / nm	2.039 03(14)
V / nm^3	3.016 8(4)
Z	4
D_c / ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.464
Absorption coefficient / mm^{-1}	1.084
$F(000)$	1 368
Crystal size / mm	0.635 × 0.521 × 0.382
Reflections collected	17 840
Unique reflections	6 971
Number of parameters	396
Final r indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.047\,1$, $wR_2 = 0.120\,5$
R indices (all data)	$R_1 = 0.064\,8$, $wR_2 = 0.127\,6$

O(2)键角为 174.34(8)°,接近 180°,这表明原子 N(1)、N(2)、O(1)、O(2)、O(3)、O(4)、与中心原子 Ni 形成了八面体型的配位结构。

在该晶体晶格中,还填充有一个 CH₂Cl₂ 分子。该化合物晶体学参数见表 1,部分键长、部分键角数据见表 2。

表 2 配合物的部分键长、键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°)

Ni-N(1)	0.204 7(2)	Ni-O(3)	0.205 1(2)	Ni-O(1)	0.206 13(18)
Ni-O(4)	0.208 4(2)	Ni-N(2)	0.209 1(2)	Ni-O(2)	0.209 3(2)
P-O(1)	0.149 14(19)	P-C(14)	0.178 9(3)	P-C(20)	0.179 5(3)
P-C(13)	0.180 5(3)	N(1)-C(1)	0.134 2(4)	N(2)-C(6)	0.139 7(4)
N(2)-C(8)	0.143 4(3)	C(5)-C(6)	0.150 4(4)	C(6)-C(7)	0.148 2(4)
C(26)-Cl(4)	0.169 4(5)	C(26)-Cl(3)	0.170 8(5)		
N(1)-Ni-O(3)	97.12(9)	N(1)-Ni-O(1)	96.35(9)	O(3)-Ni-O(1)	91.38(8)
N(1)-Ni-O(4)	173.11(9)	O(3)-Ni-O(4)	87.79(9)	O(1)-Ni-O(4)	88.33(8)
N(1)-Ni-N(2)	79.17(9)	O(3)-Ni-N(2)	174.29(10)	O(1)-Ni-N(2)	84.76(8)
O(4)-Ni-N(2)	96.28(9)	N(1)-Ni-O(2)	88.12(9)	O(3)-Ni-O(2)	91.32(9)
O(1)-Ni-O(2)	174.46(8)	O(4)-Ni-O(2)	86.94(9)	N(2)-Ni-O(2)	92.89(9)
O(1)-P-C(14)	111.37(12)	O(1)-P-C(20)	111.45(12)	C(14)-P-C(20)	107.92(13)
O(1)-P-C(13)	112.14(11)	C(14)-P-C(13)	107.48(13)	C(20)-P-C(13)	106.20(12)
P-O(1)-Ni	128.70(11)	C(5)-N(1)-C(1)	118.9(2)	C(5)-N(1)-Ni	115.25(18)
C(1)-N(1)-Ni	125.7(2)	C(6)-N(2)-C(8)	116.5(2)	C(6)-N(2)-Ni	111.65(19)
C(8)-N(2)-Ni	117.37(16)	N(1)-C(1)-C(2)	122.4(3)	N(1)-C(5)-C(4)	120.9(3)
N(1)-C(5)-C(6)	115.8(2)	C(4)-C(5)-C(6)	123.3(3)	N(2)-C(6)-C(7)	119.1(3)
N(2)-C(6)-C(5)	111.3(2)	C(7)-C(6)-C(5)	117.6(3)		

参考文献:

[1] Contreras, Guillermo J, Silva, Tririon L. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**,**142**(1):51~55
[2] Liu Shixiong, Gao Shan. *Polyhedron*, **1998**,**17**:81~84
[3] Sangeetha N R, Pal C K, Ghosh P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**:3293~3296

[4] Mohammed M M A, Shoukry M M. *Polyhedron*, **2001**,**20**(3,4): 343~346
[5] Bhowon M E. *Indian J. Chem.*, **2000**,**A39**(11):1207~1209
[6] Arion V, Wieghardt K, Weyhermueller T, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:661~665
[7] Bogdanovic G A, Bire A S, Leovac V M, et al. *Acta Cryst.*, **1999**,**C55**:1656~1658