

配合物 $\text{Ni}(\text{DPBP-SAH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的合成和晶体结构

张丽¹ 刘浪¹ 刘广飞¹ 贾殿赠^{*,1} 郁开北²

(¹新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

(²中科院成都有机化学研究所, 成都 610012)

关键词: 镍配合物; 吡唑啉酮; 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)02-0291-04

Synthesis and Structure of Complex $\text{Ni}(\text{DPBP-SAH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

ZHANG Li¹ LIU Lang¹ LIU Guang-Fei¹ JIA Dian-Zeng^{*,1} YU Kai-Bei²

(¹Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046)

(²Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610012)

Abstract: A nickel(II) complex $\text{Ni}(\text{DPBP-SAH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (DPBP-SAH=*N*-(1,3-diphenyl-4-benzylidene-5-pyrazolone)-salicylidene hydrazone), has been synthesized and characterized by elemental analyses, IR spectra and single crystal X-ray diffraction. It belongs to monoclinic, space group *C2/c* with $a=2.737\ 9(4)$ nm, $b=1.249\ 2(2)$ nm, $c=1.760\ 8(2)$ nm, $\beta=120.212(9)^\circ$, $M_r=1\ 065.84$, $V=5.204(1)$ nm³, $Z=4$. The X-ray diffraction reveals that the nickel (II) ion in the title complex is in a slightly distorted octahedral arrangement of the ON donor atoms of two DPBP-SAH and two O-donor atoms in ethanol. CCDC: 249394.

Key words: crystal structure; nickel(II) complex; pyrazolone

由于4-酰基吡唑啉酮类衍生物配体可提供萃取过程结构信息,且此类配体中存在多个配位活性中心如羰基氧原子、环内氮原子、4-位取代基上配位原子,具有多种配位方式^[1-3],因此可与金属离子形成单核、同双核和异双核配合物^[4-9]。研究表明该类化合物的配合物具有一定的传递电子的作用、磁交换作用、载氧功能和抗菌、抗病毒等生物活性,并可作为激光物质和核磁位移试剂^[10-13]。同时,含酰肼或醛肟类化合物及其配合物具有一定的生物活性,尤其是可以作为多种酶的抑制剂^[14,15],因此研究4-酰基吡唑啉酮缩醛肟类化合物及其配合物有着重要的意义。本文报道了*N*-(1,3-二苯基-4-苯亚甲基-5-吡唑啉

酮)水杨醛肟(DPBP-SAH)的镍配合物 $\text{Ni}(\text{DPBP-SAH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE-2400 型元素分析仪;BRUKER EQUINOX55 型红外光谱仪(KBr 压片);Siemens P4 型 X-射线四圆衍射仪。

1,3-二苯基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(HDPBP)、水杨醛肟(SAH)按文献方法合成^[16],其它试剂均为市售分析纯试剂。

收稿日期:2004-09-27。收修改稿日期:2004-11-11。

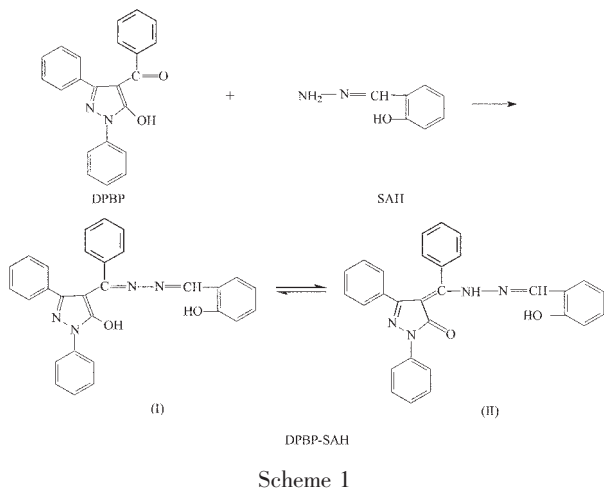
国家自然科学基金资助项目(No.20262005,20366005)。

*通讯联系人。E-mail: jdz@xju.edu.cn

第一作者:张丽,女,26岁,讲师;研究方向:功能配合物合成及性质研究。

1.2 *N*-(1,3-二苯基-4-苯亚甲基-5-吡唑啉酮)水杨醛肼的合成

将水杨醛肼的乙醇溶液缓慢滴加到含等物质的量的 1,3-二苯基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮的乙醇溶液中,滴加适量冰醋酸,搅拌回流 4 h。静置冷却,抽滤,乙醇洗涤,得黄色产物。产率:83%, m.p.:252~253 °C。C₂₉H₂₂N₄O₂ 元素分析值(计算值%):C 75.93(75.97);H 4.71(4.84);N 12.09(12.22)。其反应方程式如 Scheme 1 所示:



1.3 配合物 Ni(DPBP-SAH)₂·2CH₃CH₂OH 的合成

称取配体 1 mmol 于圆底烧瓶中,加入 100 mL 乙醇使之溶解,滴加 3 mol·L⁻¹ NaOH 溶液使 pH 值至 7 左右,溶液呈亮黄色透明状,再向其中滴加含有 1 mmol Ni(CH₃COO)₂·4H₂O 的 5 mL 水溶液,于 80 °C 下搅拌回流 3 h。冷却后析出大量沉淀,过滤,洗涤,干燥后得淡绿色产物。配制适量粉末状配合物的饱和乙醇溶液于室温下缓慢挥发数天后,淡绿色片状晶体从溶液中析出。C₆₂H₅₄N₈O₆Ni, 元素分析值(计算值%):C 69.78(69.87);H 5.02(5.11);N 10.34(10.51)。

1.4 晶体结构的测定

选取一粒大小为 0.48 mm × 0.46 mm × 0.42 mm 的配合物单晶在 Siemens P4 型四圆衍射仪上,使用石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 ω / 2θ 扫描方式在 1.72° ≤ θ ≤ 25.25° 范围内,室温下共收集 5 235 个衍射点,其中独立衍射点 4 710(*R*_{int}=0.0109)个。全部数据均经 *L*_p 因子校正和经验吸收校正,晶体结构由直接法解出。全部非氢原子坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。全部氢原子坐标由差值 Fourier 合成及理论加氢得到。所有计算均由 SHELXTL 程序完成。最终偏离因子 *R*=0.036 6, *ωR*=0.080 6, *GOF*(*F*)=0.872。

CCDC: 249394。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱解析

配合物的红外光谱与配体的红外光谱有明显的不同。自由配体在 3 649 cm⁻¹ 和 3 141 cm⁻¹ 附近有两个中等强度的吸收峰,可归属为自由 ν(OH) 的伸缩振动和 ν(NH) 振动吸收峰^[17],其峰型较宽,说明分子内有氢键作用;在 1 626 cm⁻¹ 和 1 585 cm⁻¹ 处出现两个吸收峰,可分别归属为配体分子内吡唑啉酮环上的 ν(C=O)^[18,19] 伸缩振动和 ν(C=N)^[15] 的伸缩振动,说明配体在固态下以酮式 Schiff 碱的另一种异构体形式即 Scheme 1 中(II)式存在。

形成配合物后,ν(C=O) 吸收峰消失,1 310 cm⁻¹ 处出现 ν(C-O⁻) 伸缩振动吸收峰^[20],且 1 569~1 605 cm⁻¹ 处出现肼式 ν(C=N-N=C) 的伸缩振动的吸收峰^[11],同时 489 cm⁻¹ 左右出现的 ν(M-N) 振动峰^[21] 进一步说明 N 与金属离子配位;说明配体在形成配合物的过程中,分子内存在质子转移,使之构型由 Scheme 1 中(II)式转化为(I)式,吡唑啉酮环上的 C=O 基由酮式转化为烯醇式(C-O⁻),失去质子后与金属离子配位,同时 440 cm⁻¹ 左右出现的 ν(M-O) 振动峰^[21] 进一步说明 O 与金属离子配位;且 3 100~3 400 cm⁻¹ 处缔合峰存在,可能由于侧链上的原子间形成分子内氢键,与晶体结构分析结果相一致。

2.2 晶体结构描述

N-(1,3-二苯基-4-苯亚甲基-5-吡唑啉酮)水杨醛肼(DPBP-SAH)的晶体结构(待发表)表明,固态下配体以酮式 Schiff 碱的另一种异构体形式即 Scheme 1 中(II)式存在,且存在[N(3)-H...O(1), 0.269 9(3) nm, 143(3)°]和[O(2)-H...N(4), 0.264 1(4) nm, 147(4)°]两种分子内氢键。

配合物 Ni(DPBP-SAH)₂·2CH₃CH₂OH 晶体结构如图 1 所示,中心金属离子 Ni(II) 的配位构型为略畸变的八面体构型, Ni(II) 分别与两个二齿配体上的 O1, N3 原子及两个乙醇分子中的 O 原子配位。Ni(II) 位于八面体的中心,吡唑啉酮环上的两个 O 原子位于八面体的轴向位置,赤道平面则分别由亚胺基的两个 N 原子和两个乙醇中的配位 O 原子所占据。键长数据(表 1)表明,轴向 Ni-O1 键长皆为 0.199 65(13) nm,而赤道平面上 Ni-N3 和 Ni-O3 键长分别为 0.211 50(18) nm 和 0.214 93(17) nm,轴向键长短于赤道平面各键的键长,因而中心金属离子的空间配位

表 1 配体及配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of the ligand and complex

$\text{Ni}(\text{DPBP-SA})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$					
Ni-O(1)#1	0.199 65(13)	N(1)-C(7)	0.137 0(3)	O(1)-C(7)	0.127 6(2)
Ni-O(1)	0.199 65(13)	N(1)-N(2)	0.139 5(2)	O(2)-C(29)	0.134 7(3)
Ni-N(3)#1	0.211 50(18)	N(1)-C(6)	0.142 4(3)	O(3)-C(30)	0.145 2(3)
Ni-N(3)	0.211 50(18)	N(2)-C(9)	0.131 1(3)	O(3)-C(30')	0.145 9(3)
Ni-O(3)	0.214 93(17)	N(3)-C(16)	0.132 7(3)	C(8)-C(9)	0.143 2(3)
Ni-O(3)#1	0.214 93(17)	N(3)-N(4)	0.140 7(2)	C(8)-C(16)	0.143 4(3)
C(7)-C(8)	0.141 8(3)	N(4)-C(23)	0.127 9(3)		
O(1)#1-Ni-O(1)	168.54(8)	N(3)#1-Ni-N(3)	87.61(10)	O(1)#1-Ni-O(3)#1	84.35(6)
O(1)#1-Ni-N(3)#1	89.42(6)	O(1)#1-Ni-O(3)	87.27(6)	O(1)-Ni-O(3)#1	87.27(6)
O(1)-Ni-N(3)#1	98.87(6)	O(1)-Ni-O(3)	84.35(6)	N(3)#1-Ni-O(3)#1	93.29(6)
O(1)#1-Ni-N(3)	98.87(6)	N(3)#1-Ni-O(3)	176.67(7)	N(3)-Ni-O(3)#1	176.67(7)
O(1)-Ni-N(3)	89.42(6)	N(3)-Ni-O(3)	93.29(6)	O(3)-Ni-O(3)#1	85.99(10)
DPBP-SA					
C7-O1	0.125 2(3)	N2-C9	0.130 4(3)	C9-C10	0.147 4(4)
C7-N1	0.137 3(4)	C9-C8	0.144 3(4)	C16-N3	0.134 4(3)
N1-N6	0.141 6(4)	C7-C8	0.144 8(4)	N3-N4	0.136 9(3)
N1-N2	0.141 4(3)	C8-C16	0.138 0(4)	N4-C23	0.128 4(3)
C23-C24	0.144 5(4)	C29-O2	0.136 9(4)		

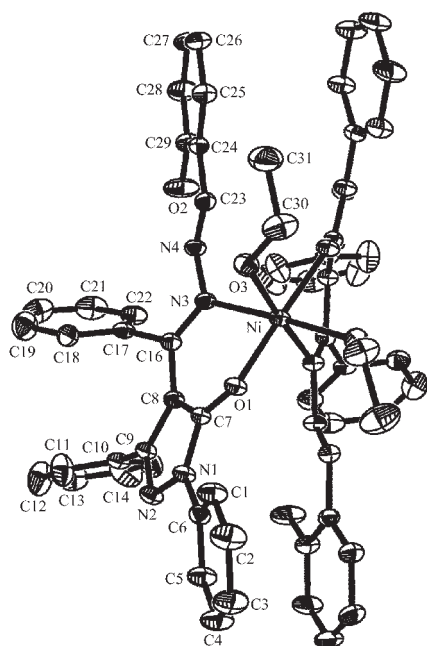


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

构型为压扁八面体。由二面角数据可知,中心金属离子 $\text{Ni}(\text{II})$ 位于赤道平面 $\{\text{N3A}, \text{N3B}, \text{O3A}, \text{O3B}\}$ (各原子与其最小二乘平面距离的平均偏差为 0.006 01 nm) 的中心,该平面与平面 $\{\text{O1A}, \text{N3A}, \text{O1B}, \text{N3B}\}$ 的

二面角夹角为 93.2° , 而不是 90° 夹角。

比较配体 DPBP-SA 和配合物 $\text{Ni}(\text{DPBP-SA})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的键长数据可以得到配体 DPBP-SA 在配位过程中的结构变化等信息。固态下 DPBP-SA 以酮式 Schiff 碱的互变异构体形式存在,而在配合物 $\text{Ni}(\text{DPBP-SA})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中,配体以烯醇式双 Schiff 碱形式配位,说明在配合物的形成过程中,配体自身经历了分子内质子转移,吡唑啉酮由酮式转变成烯醇式并失去一个质子与金属离子配位。

自由配体主体平面即吡唑啉酮环平面 $\{\text{N1}, \text{N2}, \text{C9}, \text{C8}, \text{C7}\}$ 、平面 $\{\text{C1} \sim \text{C6}\}$ 、 $\{\text{O1}, \text{C7}, \text{C8}, \text{C16}, \text{N3}, \text{H}\}$ 、 $\{\text{N4}, \text{C23}, \text{C24}, \text{C29}, \text{O2}, \text{H}\}$ 、 $\{\text{C24} \sim \text{C29}\}$ 间二面角夹角在 $2^\circ \sim 11^\circ$ 之间,配合物中吡唑啉酮环平面 $\{\text{C7A}, \text{C8A}, \text{C9A}, \text{N2A}, \text{N1A}\}$ 与 $\text{O1}, \text{N3}$ 所在平面 $\{\text{O1A}, \text{C7A}, \text{C8A}, \text{C16A}, \text{N3A}\}$ 间夹角为 4.9° , 略大于自由配体中相应二面角 (2.5°), 说明 $\text{O1}, \text{N3}$ 参与配位后分子内仍然存在共轭作用,但其共轭程度较配体中的小;同时,配合物中侧链上仍然存在分子内氢键 $[\text{O2}-\text{H} \cdots \text{N4}, 0.260 3 \text{ nm}]$, 六元环平面 $\{\text{N4A}, \text{C23A}, \text{C24A}, \text{C29A}, \text{O2A}\}$ (各原子与其最小二乘平面距离的平均偏差为 0.002 29 nm) 与 C29 所在平面 $\{\text{C24A} \sim \text{C29A}\}$ (各原子与其最小二乘平面距离的平均偏差为

0.000 29 nm)间的二面角为 2.8° , 其共面性稍小于配体分子(配体中平面{N4, C23, C24, C29, O2, H₂O}与平面{C24~C29}间二面角夹角为 2.0°), 说明配位反应发生后, 分子内氢键的存在使得配合物分子在该状态下稳定存在。

参考文献:

- [1] Uzoukwu B A, Adiukwu P U, Al-Juaid S S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, **250**:173~176
- [2] Adhikari N, Chaudhuri S, Butcher R J, et al. *Polyhedron*, **1999**, **18**:1323~1328
- [3] Raman N, Kulandaisamy A, Shunmugasundaram A, et al. *Transit. Met. Chem.*, **2001**, **26**:131~135
- [4] LIU Lang, JIA Dian-Zeng, QIAO Yong-Ming, et al. *Chin. J. Chem.*, **2002**, **20**(3):286~291
- [5] JI Ya-Li(吉亚丽), LIU Lang(刘浪), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(3):345~349
- [6] Kuznetsov M L, Dement'ev A I, Zhornik V V. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2001**, **557**:45~57
- [7] Uzoukwu B A, Al-Juaid S S, Hitchcock P B, et al. *Polyhedron*, **1993**, **12**:2719~2724
- [8] Louati A, Kuncaka A, Gross M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **486**:95~104
- [9] Pettinari C, Marchetti F, Santini C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **315**:88~95
- [10] Iskander M F, Sayed L, Hefny A F M, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, **38**:2209
- [11] Havanur G H, Mahale V B. *Indian J. Chem.*, **1987**, **26A**:1063~1065
- [12] Abbiati G, Arcadi A, Attanasi O A, et al. *Tetrahedron*, **2001**, **57**:2031~2038.
- [13] LI Jin-Zhou(李锦州), YU Wen-Jin(于文锦), JIANG Li(蒋礼). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(6):888~892
- [14] Adams H, Fenton D E, Minardi G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, **3**:4~28
- [15] Yang Z Y, Yang R D, Li F S, et al. *Polyhedron*, **2000**, **19**:2599~2604
- [16] Liu L, Jia D Z, Qiao Y M, et al. *J. Chem. Crystallogr.*, **2002**, **32**(8):255~259
- [17] Franco E, López-Torres E, Mendiola M A, et al. *Polyhedron*, **2000**, **19**:441~451
- [18] Akama Y, Tong A, Matsumoto N, et al. *Vib. Spectrosc.*, **1996**, **13**:113~115
- [19] Akama Y, Tong A. *Microchem. J.*, **1996**, **53**:34~41
- [20] Niu Y Y, Chen P K, Zhang H Y, et al. *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1998**, **28**:637~647
- [21] Soliman A A, Linert W. *Thermochim. Acta*, **1999**, **338**:67~75