

对氟苯甲醛水杨酰肼镍(II)配合物的合成、表征及其晶体结构

张淑萍 刘昭第 陈水生 魏 影 邵思常*

(阜阳师范学院化学系, 阜阳 236041)

关键词: 对氟苯甲醛水杨酰肼; 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(2007)06-1069-03

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Bis(*p*-fluorobenzaldehyde salicylhydrazone) Nickel(II)

ZHANG Shu-Ping LIU Zhao-Di CHEN Shui-Sheng WEI Ying SHAO Si-Chang*

(Department of Chemistry, Fuyang Normal College, Fuyang, Anhui 236041)

Abstract: A nickel(II) complex $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{F})_2$ was synthesized from *p*-fluorobenzaldehyde salicylhydrazone and $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and crystallized by diffusion, the structure of which was characterized by IR spectrum, ^1H NMR, and X-ray single-crystal diffraction. The complex crystallizes in monoclinic space group $C2/c$ with $a=2.460\ 6(2)$ nm, $b=0.774\ 1(1)$ nm, $c=1.534\ 9(1)$ nm, $\beta=122.300(1)^\circ$, and $V=2.471\ 1(4)$, $Z=8$, $D_c=1.541\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. We reported the IR, ^1H NMR, crystal structure. CCDC: 638652.

Key words: *p*-fluorobenzaldehyde salicylhydrazone; nickel(II) complex; crystal structure; synthesis

镍是生物中必要的微量元素, 自从 1995 年 Jabri 等^[1]从植物 *Klebsilla aerogenes* 中提取脲酶并测定其结构后, 对它的活性中心结构的小分子模型化合物的模拟研究已成为国际生物无机化学领域最热门的课题之一^[2,3]。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、抗菌等多种生物活性^[4,5]。因此, 长期以来含 *N*-取代水杨基的 Schiff 碱配体和镍配合物的研究一直受到人们的广泛关注。本文报道了对氟苯甲醛水杨酰肼镍(II)配合物的合成、表征、及晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为市售分析纯, 未经进一步处理。

收稿日期: 2006-11-27。收修改稿日期: 2007-02-27。

安徽省高校自然科学基金项目(No.2005kj137)。

*通讯联系人。E-mail: shaosic@fync.edu.cn

第一作者: 张淑萍, 51 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

Nicolet MAGNA-IR 750 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Bruker Smart CCD 衍射仪; Bruker AVANCE AV 400 型超导核磁共振波谱仪, 溶剂 CDCl_3 。

1.2 配体及配合物的合成

1.2.1 配体的合成

将等物质的量的对氟苯甲醛和水杨酰肼分别溶于适量无水乙醇, 搅拌下, 将两液混和, 室温搅拌 2~3 h, 出现大量白色沉淀。抽滤, 用无水乙醇洗涤 2~3 次。粗产物用丙酮重结晶。3 d 后析出可供 X-射线衍射使用的无色晶体。产率 86%。

1.2.2 配合物的合成

三腔扩散池的左右两池中按物质的量之比 2:1 分别放置对氟苯甲醛水杨酰肼和乙酸镍的甲醇溶液。2 月后, 析出棕黄色针状晶体。

以甲醇作溶剂,通过溶剂热法可得到结构相同的相应配合物。

1.3 晶体结构的测定

单晶衍射数据在 Bruker Smart CCD 衍射仪上收集,使用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm),温度为 298(2) K。采用 ω -2 θ 扫描方式在 $1.96^\circ\sim 28.28^\circ$ 范围内收集,数据还原用 SAINT 程序进行。结

构用直接法解出,首先确定重原子,非氢原子坐标在以后的数轮差值 Fourier 合成中确定。氢原子的位置用理论加氢的方法确定。对全部的非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。结构解析和精修分别采用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序。标题化合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:638652。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex

Formula	Ni(C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ F) ₂	V / nm^3	2.471 1(4)
Formula weight	573.19	Z	4
Crystal system	Monoclinic	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.541
Space group	$C2/c$	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.844
a / nm	2.460 6(2)	No. unique reflections	2 986
b / nm	0.774 1(1)	No. observed reflections [$I>2\sigma(I)$]	2 018
c / nm	1.534 9(1)	$R_1 [I>2\sigma(I)]$	0.0449
$\beta / (^\circ)$	122.300 0(10)	wR_2 (all data)	0.088 7

$$R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|, wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}, w = \{\sigma^2 F_o^2 + [0.05(F_o^2 + 2F_c^2)/3]\}^{-1}.$$

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配体与配合物的 IR 中主要吸收峰见表 2。

比较配体与配合物的红外光谱可以清楚地看

出,在配合物中,配体是以烯醇式(脱氢共轭式)与中心离子配位的。由于配合物中 $3\ 437\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了酚羟基的伸缩振动吸收峰,故可判定酚羟基并未参与配位而处于游离状态。

表 2 配体与配合物的主要 IR 吸收峰

Table 2 Main IR absorption of the ligand and its complex (cm^{-1})

	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\delta_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-N}} + \delta_{\text{N-H}}$	$\gamma_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N=N=C}}$	$\nu_{\text{Ni-O}}$	$\nu_{\text{Ni-N}}$
Ligand	3 434	3 259	1 629	1 604	1 558	1 235	597	—	—	—
Complex	3 437	—	—	—	—	1 239 ($\nu_{\text{C=O}}$)	—	1 627	585	501

2.2 质子核磁共振

配体与配合物的 ^1H NMR 数据列于表 3 中。

与配体相比,配合物中次甲基(CH=N)上质子的吸收移向高场(δ 值由 8.21 变为 7.29);亚氨基上质子的吸收信号消失;酚羟基上质子的吸收也移向高场

(δ 值由 11.73 变为 11.21)。

芳环上质子的吸收也都或多或少地发生了改变。这一方面说明配体确实与中心离子结合生成了配合物,另一方面说明在配合物中,配体是以烯醇式参与配位的。

表 3 配体与配合物的 ^1H NMR 数据

Table 3 ^1H NMR data of the ligand and its complex (δ)

Ligand	6.92 (1H, t)	7.05 (1H, q)	7.13 (2H, m)	7.46 (2H, m)	7.79 (2H, t)	8.21 (1H, br)	9.32 (1H, br)	11.73 (1H, s)
Complex	6.89(2H, t)	6.93(2H, d)	7.21(4H, t)	7.29(2H, s)	7.36(2H, t)	7.73 (2H, dd)	7.98(4H, m)	11.21(2H, s)

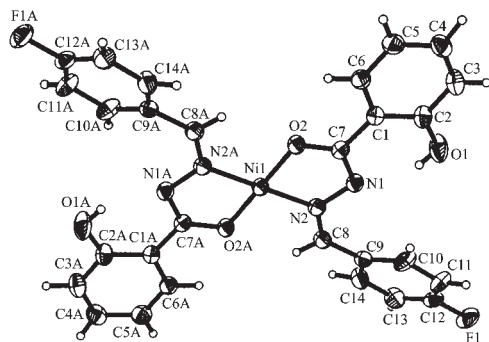
2.3 配体与配合物的晶体结构

配合物 $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{F})_2$ 是一个平面四边形中心对称的分子(图 1), Ni^{2+} 位于对称中心,对氟苯甲醛水杨酰肼 Schiff 碱配体的负一价离子提供 1 个氧原子和亚胺基上氮原子与 Ni^{2+} 离子配位,形成了 1 个以

Ni^{2+} 离子为中心的四配位的配合物。每个配体与镍原子配位形成 1 个五员螯合环平面,其最小二乘平面的平均偏差分别为 0.009 3 和 0.009 2 nm,2 个螯合环平面的二面角为 0° ,亦即 Ni^{2+} 离子与 4 个配位原子位于同一平面上;配位平面与苯环平面的二面角

为 6.2° , 可见, 配合物具有较好的共面性。 Ni^{2+} 离子与 Schiff 碱配体的形成的 $\text{Ni}^{2+}\text{-O2}$ 、 $\text{Ni}^{2+}\text{-N2}$ 键长值分别为 $0.1838\ 3(13)$ 、 $0.186\ 6(17)$ nm, 这与类似的配合物^[6]的键长基本一致; N2-Ni-O2A 、 N1-Ni-O1 的键角分别为 $95.92(7)^\circ$ 、 $84.08(7)^\circ$ (表 4), 这是由于 O 与 Ni 的配位能力比 N 与 Ni 的配位能力强, 因此, Ni-N 键也较 Ni-O 键长。 C7-O2 键长 $0.129\ 7(2)$ nm, 比典型的 C=O 双键稍长一些, 而 C7-N1 键长 $[0.131\ 5(3)$ nm], N2-

C8 键长 $[0.128\ 7(3)]$ nm] 介于 C-N 单键 (0.147 nm)、C=N 双键 (0.127 nm) 之间, 而在配体^[7]中 (图 2) C=O 双键的键长均为 $0.124\ 5(2)$, C7-N1 、 N3-C21 的键长分别为 $0.133\ 7(3)$ 、 $0.134\ 0(3)$, (表 5)。这些数据说明, 配体是用烯醇化脱氢方式与 Ni(II) 原子配位的。



Symmetry code: A: $-x+1/2, -y+1/2, -z$

图 1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

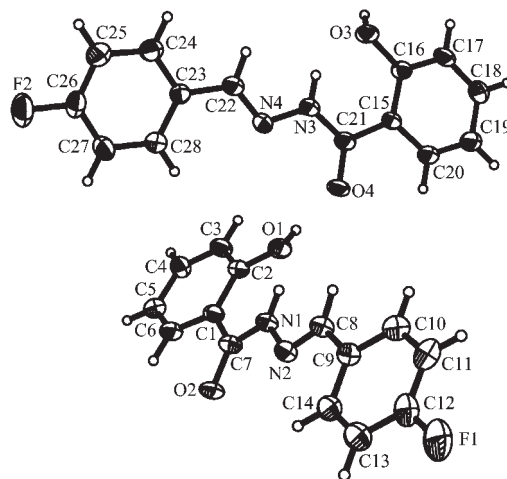


图 2 配体的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the ligand

表 4 配合物的主要键长和键角

Table 4 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the complex

Ni(1)-O(2)	0.183 83(13)	N(1)-C(7)	0.131 6(3)	N(1)-N(2)	0.139 8(2)
Ni(1)-N(2)	0.186 60(17)	O(2)-C(7)	0.129 8	N(2)-C(8)	0.128 7(3)
O(2)-Ni(1)-O(2A)	180.00(8)	O(2)-Ni(1)-N(2)	84.06(7)	C(7)-N(1)-N(2)	108.70(17)
O(2)-Ni(1)-N(2A)	95.94(7)	C(7)-O(2)-Ni(1)	110.98(12)	C(8)-N(2)-Ni(1)	126.72(17)

表 5 配体的主要键长和键角

Table 5 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the ligand

O(2)-C(7)	0.124 5(2)	N(2)-C(8)	0.126 5(3)	N(3)-C(21)	0.134 0(3)
O(4)-C(21)	0.124 5(2)	N(1)-N(2)	0.137 0(2)	N(4)-C(22)	0.127 3(3)
N(1)-C(7)	0.133 7(3)	N(3)-N(4)	0.138 2(2)		
C(7)-N(1)-N(2)	120.11(19)	O(2)-C(7)-N(1)	121.5(2)	O(4)-C(21)-N(3)	121.9(2)
C(21)-N(3)-N(4)	121.28(19)				

参考文献:

- [1] Jabri E, Carr M B, Hausinger R P, et al. *Science*, **1995**, **268**: 998~1004
- [2] Milios O. *J. Transition Met. Chem.*, **2002**, (27): 864~873
- [3] Barrios A M, Lippard S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**(50): 11751~11757
- [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] YIN Hua (尹 华), LIU Shi-Xiong (刘世雄). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**: 269~273
- [7] Zhang Y, Zhang S P, Wu Y Y, et al. *Acta Cryst.*, **2006**, **E62**: 119~120