



2'-(4-氟基苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼 Ni(II)配合物的合成、表征、晶体结构及光谱性质

贾文平¹ 杨健国² 李 芳¹ 潘富友^{*,1}

(¹ 台州学院医药化工学院, 台州 317000)

(² 台州学院设备管理处, 台州 317000)

关键词: 镍配合物; 2'-(4-氟基苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼; 晶体结构; 光谱性质

中图分类号: O614.81+3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)04-0627-04

Synthesis and Crystal Structure of Ni(II) Complex of 2'-(4-fluorobenzylidene)-3,5-dihydroxybenzoylhydrazide and Its Spectral Properties

JIA Wen-Ping¹ YANG Jian-Guo² LI Fang¹ PAN Fu-You^{*,1}

(¹ Department of Chemistry, Taizhou University, Taizhou, Zhejiang 317000)

(² Office of Assets Administration, Taizhou University, Taizhou, Zhejiang 317000)

Abstract: In ethanol, a new mononuclear nickel(II) complex incorporating Schiff base ligands, $[\text{NiL}_2](\text{DMF})_4$ (HL=2'-(4-fluorobenzylidene)-3,5-dihydroxybenzoylhydrazide) has been synthesized and characterized by IR, UV-Vis, elemental analysis and X-ray crystal structure analysis. The single crystal structure has been determined by single-crystal X-ray diffraction structure analysis. The crystal belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a=1.617\ 3(2)$ nm, $b=1.798\ 5(2)$ nm, $c=0.737\ 61(10)$ nm, $\beta=91.953(3)^\circ$, $V=2.144\ 3(5)$ nm³, $Z=2$, $\mu=0.526$ mm⁻¹, $D_c=1.390$ g·cm⁻³, $F(000)=940$, $R_{\text{int}}=0.105\ 3$. In the compound nickel(II) atom is four-coordinated with two nitrogen atoms from amide and two oxygen atoms from keto group. The complex has the centrosymmetry and the nickel(II) ion is located in the center. CCDC: 675522.

Key words: nickel(II) complex; 2'-(4-fluorobenzylidene)-3,5-dihydroxybenzoylhydrazide; crystal structure; spectral properties

镍是生物中必要的微量元素,能促进体内铁的吸收、红细胞的生长、氨基酶的合成,镍可能是 DNA 和 RNA 的一种结构稳定剂^[1,2]。大多数席夫碱化合物具有抗肿瘤、抗菌等生物活性,而脲类化合物因具有优良的生物活性、强配位能力和多样的配位形式,在农药、医药及分析等方面的应用受到广泛的关注^[3-9]。我们实验室长期以来从事席夫碱及其金属配合物的合成和生物活性研究,我们曾报道过水杨酰

脲 Schiff 碱配体与 Cu(II)配合的结构和生物活性^[10],为了进一步研究镍配合物的配位构型及其性能,本文报道了标题化合物镍的四配位结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸镍、二甲基甲酰胺和无水乙醇为分析纯,水合肼(工业用,80%),其他原料为市售试剂,未作进一

收稿日期:2007-07-06。收修改稿日期:2008-01-14。

浙江省自然科学基金资助项目(No.Y406049)和浙江省教育厅科研资助项目(No.20060079)。

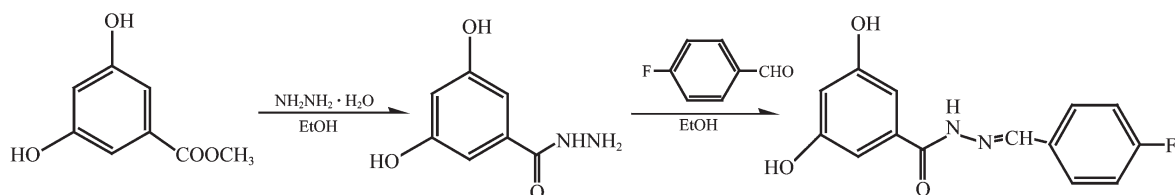
*通讯联系人。E-mail: panfy@tzc.edu.cn

第一作者:贾文平,男,44岁,副教授;研究方向:金属配合物合成及光谱研究。

步的纯化处理。PE-2400C 型元素分析仪; Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪 ($4000\sim 370\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片法); GBC-916 紫外-可见分光光度计 (DMF 为溶剂); BRUKER CCD smart 1000 X-射线单晶衍射仪; X-6 显微熔点测定仪 (温度未校正); VARIAN CARY Eclipse 荧光光度计。

1.2 配体 2'-(4-氟苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼的合成

3,5-二羟基苯甲酸甲酯与水合肼在无水乙醇中反应得到 3,5-二羟基苯甲酰肼, 然后将制得的 3,5-二羟基苯甲酰肼在无水乙醇溶液中与 4-氟苯甲醛



Scheme 1 Reaction equation for the compound

1.3 配合物的合成、表征及单晶培养

称取乙酸镍 1 mmol, 溶解到 20 mL 无水乙醇溶液中, 溶液呈草绿色, 然后称取配体 HL 2 mmol, 加到 25 mL 圆底烧瓶中, 滴加少量 DMF 使其溶解, 将上述乙醇溶液加入到圆底烧瓶中, 溶液即出现淡黄色浑浊现象。将溶液加热回流 1.5 h, 出现黄褐色沉淀, 继续回流 2 h 后, 沉淀变为黄绿色。抽滤, 得到深绿色粉状固体, 用蒸馏水洗涤 ($3\times 10\text{ mL}$), 放入 P_2O_5 干燥器中干燥 24 h, 得到 0.58 g 粉状配合物, 产率约 65%。取少量该粉状固体溶于 DMF 中, 过滤, 母液置于洁净的烧杯中, 通过自然挥发法, 室温放置 3 周后析出深红色粒状晶体。配合物的元素分析结果如下(%, 括号内为 $[\text{NiL}_2](\text{DMF})_4$ 计算值): C 53.59(53.52), H 5.46(5.39), N 12.41(12.49)。

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 $0.417\text{ mm}\times 0.296\text{ mm}\times 0.205\text{ mm}$ 的配合物单晶, 在 293(2) K 温度下, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$); 在 $1.69^\circ\leq\theta\leq 26.00^\circ$ ($-16\leq h\leq 19$, $-22\leq k\leq 22$, $-9\leq l\leq 8$) 范围内, 以 ω -2 θ 扫描方式, 收集到 11 536 个衍射数据, 其中独立衍射 4 197 个, 其等效衍射的一致性因子 $R_{\text{int}}=0.105\,3$, 2 501 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察点用于结构解析和修正。晶体结构用直接法解出, 并继而用差值 Fourier 合成得到非氢原子坐标。对非氢原子坐标及各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。

反应得到 2'-(4-氟苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼^[11]。其合成路线见 Scheme 1。

所得产物 2'-(4-氟苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼为黄色粉状固体, 产率为 84%, 在 $246\sim 247^\circ\text{C}$ 熔化分解, 其元素分析结果(%, 括号内为计算值): C 64.39(61.31), H 4.20(4.04), N 10.17(10.22), $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, DMSO, ppm) δ : 11.68 (s, 1H, NH), 9.56 (s, 2H, OH), 8.42 (s, 1H, CH), 7.75 (m, 2H, ArH), 7.28 (m, 2H, ArH), 6.89 (s, 2H, ArH), 6.42 (s, 1H, ArH)。该配体在乙醇中溶解度较小, 易溶于 DMF 和 DMSO。

全部氢原子的坐标由差值 Fourier 合成及理论加氢得到。290 个变量参数参加结构修正, 最后非权重和权重一致性因子 (R 和 wR) 分别为 0.096 6 和 0.179 4。 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.097\,5P)^2]$, 其中 $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.068$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=0.658$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-0.347$, $S=0.997$ 。结构解析和修正采用 SHELX-97 程序完成^[12]。

CCDC: 675522。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

比较配体与配合物的 IR 光谱可知, 2'-(4-氟苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼配体在 $3\,463\text{ cm}^{-1}$ 有一中等强度的 $\nu_{\text{N-H}}$ 吸收峰, 形成配合物后由于失去该质子后, 该吸收峰消失。配体于 $1\,674\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰在生成配合物后红移至 $1\,665\text{ cm}^{-1}$ 出现, $\Delta\nu$ 为 9 cm^{-1} 左右, 表明羰基中的氧参与配位, 配体于 $1\,612\text{ cm}^{-1}$ 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 15 cm^{-1} , 出现在 $1\,597\text{ cm}^{-1}$ 处, 是配体的席夫碱亚胺-C=N-里的氮原子参与了配位的有力证据。配合物中 $\nu_{\text{Ni=N}}$ 和 $\nu_{\text{Ni=O}}$ 吸收峰分别出现在 448 cm^{-1} 和 415 cm^{-1} 处^[13]。

2.2 紫外-可见光谱

在配体与配合物的紫外-可见光谱图中, 246 nm 的吸收带是配体中苯环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁, 可归属为 E2 带, 由于形成配合物后体系的共轭体系程度增

强,所以红移到 251 nm。配体中 294 nm 吸收是苯环的 B 带,形成配合物后红移到 318 nm,左右,这条吸收带配位后发生红移,证明配体是以烯醇式参与配位。配合物里存在着螯合环体系,这与红外光谱的结论也是一致的。

2.3 荧光光谱

我们对标题化合物及配体的荧光性质进行了研究,结果显示,室温下在 DMF 溶液中没有观察到配体的荧光发射现象,而在室温下,以 275 nm 为激发波长,配合物的 DMF 溶液在 438 nm 处有一较强的发射峰(图 1)。这种荧光发射可能是由于配合物的形成引起或者是由于配体到金属的电荷转移(LMCT)引起的^[14,15]。

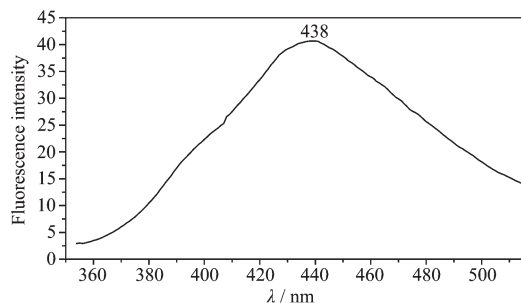


图 1 配合物在 DMF 溶液中的荧光发射光谱

Fig.1 Emission spectra of $[\text{NiL}_2](\text{DMF})_4$ in DMF

2.4 晶体结构

配合物的分子结构示于图 2, 分子晶胞堆积于图 3, 部分键长及主要键角列于表 1, 分子氢键列于表 2。

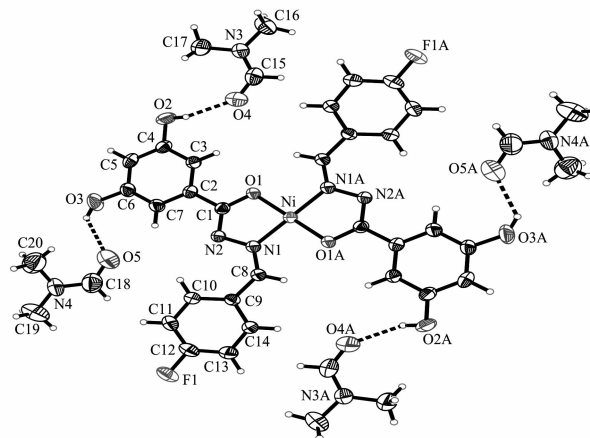


图 2 标题化合物分子结构

Fig.2 Molecular structure of the title compound

在配合物的分子结构中, 二齿配体 2'-(4-氟苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼负一价离子提供 1 个羰基氧配位原子和胺链上的 1 个氮配位原子与 Ni(II)离子配位, 形成了 1 个以 Ni(II)离子为中心的配合物结构。2 个相同配体与镍原子配位形成的 2 个

表 1 标题化合物主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of title compound

Ni-O(1)#1	0.182 8(2)	O(3)-C(6)	0.136 7(5)	N(2)-C(1)	0.129 8(4)
Ni-O(1)	0.182 8(2)	O(3)-H(2)	0.082(2)	N(3)-C(15)	0.130 5(6)
Ni-N(1)	0.185 9(3)	O(4)-C(15)	0.122 3(6)	N(3)-C(17)	0.142 1(6)
Ni-N(1)#1	0.185 9(3)	O(4)-H(1)	0.194(3)	N(3)-C(16)	0.143 6(6)
O(1)-C(1)	0.130 3(4)	O(5)-C(18)	0.127 1(7)	N(4)-C(18)	0.129 2(7)
O(2)-C(4)	0.134 8(5)	O(5)-H(2)	0.211(10)	N(4)-C(19)	0.141 7(6)
O(1)#1-Ni-O(1)	180.0	C(1)-O(1)-Ni	110.7(2)	C(17)-N(3)-C(16)	119.8(4)
O(1)#1-Ni-N(1)	96.75(11)	C(4)-O(2)-H(1)	93(3)	C(18)-N(4)-C(19)	126.3(6)
O(1)-Ni-N(1)	83.25(11)	C(6)-O(3)-H(2)	139(9)	C(18)-N(4)-C(20)	115.2(6)
(1)#1-Ni-N(1)#1	83.25(11)	C(1)-N(2)-N(1)	107.0(3)	C(19)-N(4)-C(20)	118.4(5)
O(1)-Ni-N(1)#1	96.75(11)	C(15)-N(3)-C(17)	120.0(4)	N(2)-C(1)-O(1)	124.1(3)
N(1)-Ni-N(1)#1	180.0	C(15)-N(3)-C(16)	120.2(4)	O(5)-C(18)-N(4)	123.6(7)

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

表 2 标题化合物氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths and angles for title compound

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
O(3)-H(2)⋯O(5)	0.082(2)	0.211(10)	0.274 9(7)	134(12)
O(2)-H(1)⋯O(4)	0.081 4(19)	0.194(3)	0.265 8(5)	147(5)

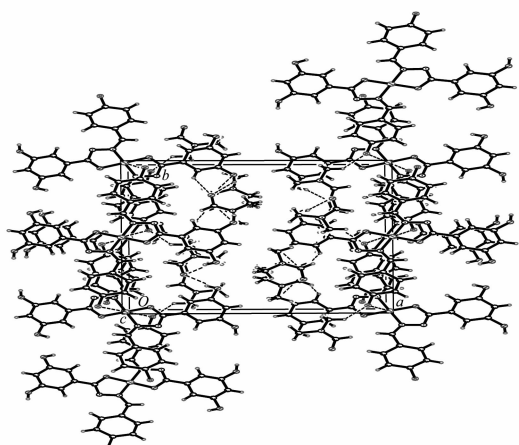


图 3 标题化合物晶胞堆积图

Fig.3 Packing of the title compound

五员螯合环平面分别由 (Ni、O1、C1、N1、N2) 和(Ni、O1A、C1A、N1A、N2A) 组成, 配合物中 N1-Ni-O1A、O1-Ni-N1A、O1A-Ni-N1A、N1-Ni-O1 的键角分别为 96.75° 、 96.75° 、 83.25° 、 83.25° , 4 个键角总和为 360° , 表明 2 个五员螯合环是共平面结构。五员螯合环与配体中苯酚环和苯氨环形成二面角分别为 3.17° 、 14.39° , 可见整个化合物分子的共面性较好, 螯合环与苯酚环几乎共平面。Ni(II)离子与配体的形成的 Ni-O1、Ni-N2 键长值分别为 0.182 8(2)、0.185 9(3) nm, 这是由于 N 与 Ni 的配位能力比 O 与 Ni 的配位能力弱, 由此 Ni-N 键也较 Ni-O 键长^[16], 这 2 个键与类似四边形结构的镍与席夫碱配合物的键长基本一致^[14,17-19], 但比八面体结构的镍与席夫碱配合物的键长短^[20,21]。C1-O1 键长 0.130 3(4) nm 是典型的 C=O 双键结构, 而 C1-N1 键长 0.129 8(4) nm 是介于 C-N 单键 0.147 nm、C=N 双键 0.127 nm 之间, 这是由于羰基与碳氮键共轭所致。

在配合物分子结构(图 2)中, 存在苯酚环中的氢原子与相邻 DMF 分子中的氧原子形成分子间的氢键连接, 这种分子间的氢键连接对化合物的稳定起到一定的作用。

参考文献:

- [1] Alexiou M, Tsivikas I, Dendrinou-Samara C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, *93*:256~264
- [2] Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *267*:27~38
- [3] Reiter J, Somoral T, Dvortsak P. *Heterocyclic Chem.*, **1985**, *22*:385~394
- [4] Labouta I M, Hassom A M, Aboulwafa O M, et al. *Monatshefte Fur Chim.*, **1989**, *120*:571~573
- [5] Molina P, Almendros O, Fresneda P M. *Tetrahedron*, **1994**, *50*:2241~2243
- [6] Sato H, Tsuda M, Watanabe K. *Tetrahedron*, **1998**, *54*:8687~8689
- [7] Edwards E I, Epton R, Marr G. *J. Organomet Chem.*, **1975**, *85*:23~25
- [8] Yang J G, Pan F Y, Shao H. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2005**, *24*(11):1286~1289
- [9] Yang J G, Pan F Y. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2005**, *24*(12):1403~1407
- [10] YANG Jian-Guo(杨健国), PAN Fu-You(潘富友), LI Jun-Ming(李钧敏). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, *21*(10):1593~1596
- [11] LIN Cai-Ping(林彩萍), GE Chang-Hua(葛昌华), PAN Fu-You(潘富友). *J. Taizhou University(Taizhou Xueyuan Xuebao)*, **2006**, *6*:59~62
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany. **1997**.
- [13] Akitsu T, Einaga T. *Polyhedron*, **2005**, *24*:1869~1877
- [14] Lacroix P G, Averseng F, Malfant I, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*:3825~3835
- [15] Bertoncello R, Bettinelli M, Cassrin M, et al. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*:1558~1565
- [16] CHEN Xiao-Hua(陈小华), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, *21*(1):15~21
- [17] Prabhakar M, Zacharias P S, Das S K. *Inorg. Chem. Comm.*, **2006**, *9*:899~902
- [18] Chattopadhyay S, Ray M S, Chaudhuri S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*:1367~1375
- [19] Taylor M K, Reglinski J, Wallace D. *Polyhedron*, **2004**, *23*:3201~3209
- [20] Khandar A A, Hosseini-Yazdi S A, Khatamian M, et al. *Polyhedron*, **2007**, *26*:33~38
- [21] Ali M A, Mirza A H, Bujang F H, et al. *Polyhedron*, **2006**, *25*:3245~3252
- [1] Alexiou M, Tsivikas I, Dendrinou-Samara C, et al. *J. Inorg.*