

多元混配合物 $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构

匡云飞 陈志敏 李东平* 邝代治
(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 镍(II)配合物; *N*-苯基代邻氨基苯甲酸; 晶体结构; π - π 堆积作用
中图分类号: O614.81+3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)10-1777-04

Synthesis, Crystal Structure of Mixed-ligand Complexes $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

KUNG Yun-Fei CHEN Zhi-Min LI Dong-Ping* KUANG Dai-Zhi
(Department of Chemistry, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: A Nickel(II) complex $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized (NPA=*N*-phenylanthranilic acid, Phen=1,10-phenanthroline and Ac=acetate) and characterized by IR, elemental analysis and X-ray crystal structure determination. It crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a=0.891\ 25(2)$ nm, $b=1.451\ 85(3)$ nm, $c=1.485\ 54(3)$ nm, $\alpha=67.384(1)^\circ$, $\beta=82.932(1)^\circ$, $\gamma=85.168(1)^\circ$, $V=1.759\ 50(6)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.405$ g·cm⁻³, $F(000)=778$, $R_1=0.032\ 3$, $wR=0.084\ 7$. The crystal structure shows that the Nickel(II) ion is coordinated with two oxygen atoms from two *N*-phenylanthranilic acid, two nitrogen atoms from one 1,10-phenanthroline, two oxygen atoms from one acetate and one water respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. CCDC: 657265.

Key words: nickel(II) complex; *N*-phenylanthranilic acid; crystal structure; π - π aromatic interactions

0 引言

镍是生物体中必须的微量元素,常成为一些酶的活性中心,因而模拟镍酶并研究其结构,一直是生物无机化学等领域的重要研究课题,近年来镍配合物在分子磁体,超氧歧化物,生物活性和催化等方面的研究也有比较多的报道^[1-4]。有机芳香羧酸与过渡金属镍配合物在材料、药物、分子电化、生物化学及生物制药等许多领域中表现出了潜在的应用价值,一直是人们关注的热点课题之一^[5-10]。

本文利用 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸、邻菲咯啉和醋酸镍设计合成了一个新颖的六配位的多元混配配合物 $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$,测定了该配合物的晶体结构,进一步探讨了 *N*-苯基代邻氨基苯

甲酸的配位模式。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

红外光谱使用日本岛津 FTIR8700 红外光谱仪(KBr 压片);元素分析使用 PE2004 元素分析仪;晶体结构测定使用 Rigaku RAXIS-RAPID 单晶衍射仪。*N*-苯基代邻氨基苯甲酸,醋酸镍皆为市售,分析纯。

1.2 配合物的合成

称取 1.0 mmol (0.213 2 g) *N*-苯基代邻氨基苯甲酸和 0.5 mmol (0.099 0 g) 邻菲咯啉溶于 20 mL 甲醇中,在搅拌下缓慢加入 10 mL(甲醇:水=1:1)含醋酸镍 0.5 mmol (0.124 4 g)的甲醇溶液,调节 pH 值为

收稿日期:2007-04-23。收修改稿日期:2007-07-26。

湖南省教育厅资助项目(No.05C646);衡阳市科技局资助项目(No.2005KG01-08);衡阳师范学院科研启动基金资助项目(No.2004D18)。

*通讯联系人。E-mail:nculdp@126.com

第一作者:匡云飞,男,43岁,副教授;研究方向:有机合成、配位化学及电化学分析。

6~7, 在 60 °C 下搅拌 4.0 h 后过滤, 旋转蒸发部分滤液。室温放置一周后析出绿色针状晶体。配合物 $C_{20}H_{18.50}N_2Ni_{0.50}O_{3.50}$ 的元素分析计算值 (%): C, 64.54, H, 5.01, N, 7.53。测定值 (%): C 64.55, H 5.06, N 7.56。红外光谱主要吸收峰: 3 434.8, 3 140.2, 1 610.4, 1 595.0, 1 577.7, 1 521.7, 1 421.7, 1 390.8, 1 070.4, 845.8, 726.2, 653.8 cm^{-1} 。

1.3 晶体结构的测定

选一颗大小为 0.32 mm × 0.15 mm × 0.12 mm 的晶体在 Rigaku RAXIS-RAPID 单晶衍射仪上, 采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm), 于 153(2) K, 以 ω -2 θ 扫描方式收集数据。在

3.02° ≤ θ ≤ 27.49° 范围内, 共收集 17 322 个衍射点, 其中独立衍射点为 7 989 个 ($R_{int}=0.017\ 6$), 可观察点 [$I > 2\sigma(I)$] 6 825 个用于结构解析和精修。全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正。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。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修正。最终结构偏离因子 $R_1=0.032\ 3$, $wR=0.084\ 7$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 657265。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the title complex

Empirical formula	$C_{20}H_{18.50}N_2Ni_{0.50}O_{3.50}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.609
Formula weight	372.22	$F(000)$	778
Temperature / K	153(2)	Crystal size / mm	0.32 × 0.15 × 0.12
Crystal system	Triclinic	Range of θ / (°)	3.02~27.48
Space group	$P\bar{1}$	Limiting indices	$-11 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 18, -19 \leq l \leq 19$
a / nm	0.891 25(2)	Reflections collected / unique	17 322 / 7 989 ($R_{int}=0.0151$)
b / nm	1.451 85(3)	Data / restraints / parameters	7 989 / 4 / 795
c / nm	1.485 54(3)	Goodness-of-fit on F^2	0.995
D_c / ($g \cdot cm^{-3}$)	1.405	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.032\ 3, wR_2=0.084\ 7$
Z	2	Largest diff. peak and hole / ($e \cdot nm^{-3}$)	622, -521

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物在 3 434.8 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰, 它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰。在 1 610.4 cm^{-1} 和 1 390.8 cm^{-1} 处出现的吸收峰, 可归属于配位羧基的 ν_{as} 和 ν_s 伸缩振动, 而游离 N -苯基代邻氨基苯甲酸的 $\nu_{as}=1\ 654.8\ cm^{-1}$ 则在配合物中消失。配合物的 $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$ 为 219.6 cm^{-1} 大于 200 cm^{-1} , 说明羧基以单齿与镍离子发生配位。在配合物中出现了 phen 的骨架振动峰 $\nu_{C=N}(1\ 421.7\ cm^{-1})$, 苯环上的氢原子的面外弯曲振动由 δ_{C-H} 848 cm^{-1} 和 734 cm^{-1} 移向低频率的 845.8 cm^{-1} 和 726.2 cm^{-1} 。这表明杂环配体 phen 与镍离子之间形成了配位。这些与 X 射线衍射分析所得结果一致。

2.2 晶体结构描述

图 1 是配合物 $[Ni(NPA)_2(Phen)(Ac)(H_2O)] \cdot H_2O$ 的分子结构图, 为清晰起见省略了 H 原子。图 2 是配合物的晶胞堆积图。表 2 分别列出主要键长和键

角值, 表 3 为分子中存在的氢键。

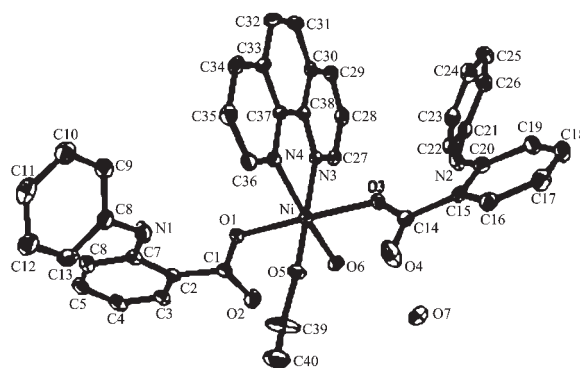


图 1 配合物 $[Ni(NPA)_2(Phen)(Ac)(H_2O)] \cdot H_2O$ 的分子结构

Fig.1 Crystal structure of the complex $[Ni(NPA)_2(Phen)(Ac)(H_2O)] \cdot H_2O$

由分子结构图 1 可见, 标题配合物中 Ni(II) 与 2 个 N -苯基代邻氨基苯甲酸的 2 个氧原子、1 个 Phen 的 2 个 N 原子, 以及单个醋酸根和水分子中的各 1 个氧原子形成六配位的变形八面体结构。其中来自 Phen 的 N(3), N(4) 和来自醋酸根和水分子中的 O(5),

表 2 配合物的主要键长与键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$)

Ni-O(1)	0.206 63(12)	Ni-O(3)	0.206 80(12)	Ni-O(5)	0.207 48(12)
Ni-O(6)	0.204 49(13)	Ni-N(3)	0.208 85(14)	Ni-N(4)	0.208 54(14)
C(1)-O(1)	0.127 6(2)	C(1)-O(2)	0.124 8(2)	C(14)-O(3)	0.126 6(2)
C(14)-O(4)	0.124 5(2)				
O(1)-Ni-N(4)	88.51(5)	O(1)-Ni-O(6)	91.29(5)	O(1)-Ni-N(3)	96.36(5)
O(1)-Ni-O(5)	89.14(5)	O(1)-Ni-O(3)	178.81(5)	O(3)-Ni-O(6)	88.08(5)
O(3)-Ni-N(3)	84.67(5)	O(3)-Ni-O(5)	89.95(5)	O(3)-Ni-N(4)	92.27(5)
O(6)-Ni-N(4)	171.21(6)	O(6)-Ni-O(5)	98.77(5)	O(6)-Ni-N(3)	91.88(5)
O(5)-Ni-N(4)	90.01(5)	O(5)-Ni-N(3)	167.91(5)	N(3)-Ni-N(4)	79.42(6)

表 3 氢键参数

Table 3 Hydrogen bonds

D-H...A	D-H	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
O(6)-H(6B)...O(2)	0.082 0(10)	0.184 8(14)	0.263 2(2)	159.32(3)
O(6)-H(6A)...O(7)	0.082 7(10)	0.189 1(12)	0.270 4(19)	167.61(3)
N(1)-H(1N)...O(1)	0.083 6(3)	0.203 2(3)	0.268 7(2)	134.79(2)
N(2)-H(2N)...O(3)	0.082 5(2)	0.199 4(2)	0.265 1(2)	136.20(2)
O(7)-H(7A)...O(2)'	0.083 0(10)	0.204 8(15)	0.284 6(2)	161.26(3)
O(7)-H(7B)...O(4)'	0.083 1(10)	0.198 3(18)	0.277 9(2)	159.96(4)

O(6)处于赤道位置,而 2 个羧酸中的 O(1)、O(2)则处于轴向位置。N(3)-Ni-N(4),N(3)-Ni-O(6),O(5)-Ni-O(6),N(4)-Ni-O(5)的键角分别为:79.42°,91.88°,98.77°,90.01°总键角为 360.08°(非常接近 360°),表明 N(3)、N(4)、O(5)、O(6)原子几乎在同一平面;轴向的 O(1)-Ni-O(3)键角为 178.81°接近 180°,表明配合物的畸变程度较小。Ni-O(5),Ni-O(6),Ni-O(1),Ni-O(3)的键长分别为 0.207 48,0.204 49,0.206 63,0.206 80 nm,其平均键长为 0.206 35 nm 稍长于同类配合物的 Ni-O 平均键长 0.206 15 nm^[9]。此外,配合物所有的 Ni-O 键中,水分子中的氧原子配位能力强于 N-苯基代邻氨基苯甲酸中的氧原子,而乙酸根中的氧原子配位能力最弱。这是因为此 3 个配体都是用氧原子与 Ni(II)中心离子配位,但水分子的位阻最小,因此配位能力最强。根据配位化学理论,配体碱性强度与配合物稳定性之间存在定性的关系,即配体的碱性越强,生成的配合物越稳定^[11]。N-苯基代邻氨基苯甲酸的酸性比乙酸弱,其相应的共轭碱性就比乙酸根要强,因此 Ni-O(1),Ni-O(3)键长比 Ni-O(6)短,前者比后者配位能力强。虽然 NPA 具有较大的位阻作用,但从图 1 中可以看见,为使配合物更稳定,NPA 的苯基伸展方向正好相反,同时从 C(7)-N(1)-C(8)的键角 126.12°和 C(20)-N(2)-C(21)的

键角 129.91°可知,苯环取代基还发生了不同程度的偏转,且 Phen 环平面近似垂直于八面体的轴,这些都有效的降低了配体的位阻。同时,可能是由于标题配合物中 phen 环的张力作用使轴向的 O(1)-Ni-O(3)键角稍微偏离了 180°。配位羧基的 O(1)-C(1)键长 0.127 6 nm,O(2)-C(1)键长 0.124 8 nm 也有差异($\Delta=0.002 8 \text{ nm}$),表明配体脱去羧基 H 后以单齿方式与镍配位^[12],但配位羧基的 O(3)-C(14)键长 0.126 6 nm、O(4)-C(14)键长 0.124 5 nm 与前者稍有不同,这可能是由于羧酸本身的位阻引起。

Ni-N(3)和 Ni-N(4)的键长分别为 0.208 8 nm,

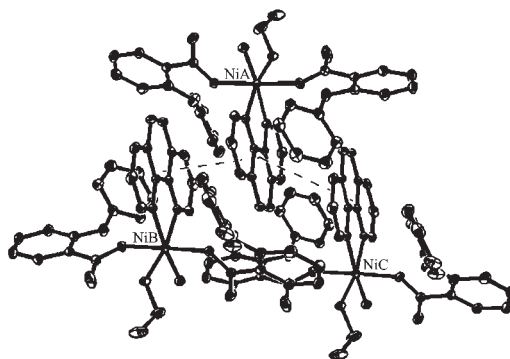


图 2 配合物 $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的堆积图
Fig.2 Packing diagram of the complex
 $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

0.208 5 nm, 平均键长为 0.208 65 nm 大于 Ni-O 平均键长 0.206 35 nm, 说明在标题配合物中 N 原子的配位能力弱于氧原子的配位能力。此外, 由于 NPA 较大的位阻作用, 标题配合物中的 Ni-N 平均键长也要小于同类配合物的 Ni-N 平均键长 0.207 05 nm^[10]。

由表 3 可看出, 分子间存在大量的氢键, 其中既有分子间氢键又有分子内氢键。参与分子间氢键的主要是 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸根中未配位的氧原子与配合物中游离的水分子, 分子内氢键包括氨基苯甲酸本身存在的 N(1)-H(1N)···O(1) 氢键, 以及 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸根中未配位的氧原子与配合物中配位水分子间的氢键(O(6)-H(6B)···O(2)) 键长 0.184 8(14), 键角 159.32°, 后者氢键强度较大。这些氢键的存在使配合物更加稳定。从相邻 3 个分子的晶胞堆积图 2 可以看出, 配合物的 phen 环与相邻分子中的 phen 环之间都存在着 π - π 堆积作用。3 个相邻分子分别为 NiA, NiB, NiC。NiA 与 NiB 邻菲咯啉环面之间重叠相对较多、约 1/2, NiB 邻菲咯啉环面质心到 NiA 邻菲咯啉环面的垂直距离为 0.326 5 nm, NiA 邻菲咯啉环面质心到 NiB 邻菲咯啉环面质心距离为 0.466 3 nm。NiA 与 NiC 分子间邻菲咯啉环面之间重叠很少、约 1/5, NiC 邻菲咯啉环面质心到 NiA 邻菲咯啉环面的垂直距离为 0.326 4 nm。NiA 邻菲咯啉环面质心到 NiC 邻菲咯啉环面质心距离为 0.462 9 nm。由于氢键和 π - π 堆积作用使配合物形成了复杂的三维网状结构, 同时增加了配合物分子的稳定性。

参考文献:

- [1] David P B, Carey J K, Cami K B, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(17):5981~5983
- [2] Simon M H, Richard A M, Mary McPartlin, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(3):551~558
- [3] DING Yu(丁瑜), ZHANG Zhong-Hai(张忠海), HU Zong-Qiu(胡宗球), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(7):1187~1190
- [4] BAI Yan(柏隽), DANG Dong-Bin(党东宾), DUAN Chun-Ying(段春迎). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(8):1155~1160
- [5] ZHANG Wei(张炜), JIANG Tao(江涛), REN Su-Mei(任素梅), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2005**, **63**(6):555~558
- [6] Simon M E, Valderrama M, Arancibia V, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**(8):1650~1654
- [7] Chen Y G, Liao Z R, Li W K, et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2000**, **58**:1191~1193
- [8] Wolodkiewicz W, Brzyska W, Glowiak T. *Pol. J. Chem.*, **1996**, **70**:409-411
- [9] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), et al. *Jiegou Huaxue Xuebao(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2006**, **25**(4):387~391
- [10] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(3):555~558
- [11] ZHU Sheng-Yu(朱声逾), ZHOU Yong-Qia(周永洽), SHEN Pan-Wen(申泮文). *A Concise Coordination Chemistry(配位化学简明教程)*. Tianjin: Science and Technology Press, **1990**.118~119
- [12] Chang S H, Young S Y. *Polyhedron*, **2004**, **23**:3043~3050