

• 研究论文 •

## 双核 Ni(II)配合物 $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$ 的晶体结构及其 模板合成新配体

杜桂香<sup>a</sup> 郭 惠<sup>a</sup> 焦 华<sup>a</sup> 刘晶晶<sup>a</sup> 李 珺<sup>a</sup>  
张逢星<sup>\*a</sup> 王大奇<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069)

(<sup>b</sup> 聊城大学化学化工学院 聊城 252059)

**摘要** 采用“一锅煮”方法, 在金属 Ni(II)离子作用下, 以 2-乙酰吡啶和 1,2-丙二胺物质的量比为 2:1 进行反应, 得到了一种新的闭环单 Schiff 碱  $\text{N}_4$  四齿配体的配合物 $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$ . 配合物的晶体结构测定表明, 其配位单元为 N 桥连的双核配合物, 配位单元间再通过氢键连接成一维链状结构.

**关键词** 2-乙酰吡啶; 1,2-丙二胺; 晶体结构; 双核 Ni(II)配合物

## Crystal Structure of a Novel Dinuclear Nickel(II) Complex $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$ and the Template Synthesis of New Ligand

DU, Gui-Xiang<sup>a</sup> GUO, Hui<sup>a</sup> JIAO, Hua<sup>a</sup> LIU, Jing-Jing<sup>a</sup>  
LI, Jun<sup>a</sup> ZHANG, Feng-Xing<sup>\*a</sup> WANG, Da-Qi<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Shaanxi Key Laboratory of Physico-inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

**Abstract** A novel binuclear nickel(II) complex  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$  with organic ligands of 2-acetylpyridine and 1,2-propylenediamine has been one-pot synthesized and characterized by means of elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. The structure analysis reveals that each nickel(II) ion is coordinated in a distorted octahedral ( $\text{NiN}_4\text{OCl}$ ) fashion consisting of four nitrogen atoms from pyridine and 1,2-propylenediamine, respectively, one water molecule and one chloride ion. There are intermolecular hydrogen bonds, through which a one dimensional chain structure is formed. With the template action of nickel(II), a novel Schiff base ligand with four N donor atoms was obtained.

**Keywords** 2-acetylpyridine; 1,2-propylenediamine; crystal structure; dinuclear nickel(II) complex

Schiff 碱由于其合成方法简单、空间构型易于调控以及具有的光、电、催化等特性, 已成为配位化学领域一类非常重要的有机配体<sup>[1]</sup>. 它们可与金属形成各类结构多样的功能配合物, 甚至被用于构筑超分子结构<sup>[2~4]</sup>. 过渡金属(如铬, 锰, 镍, 钨等)与具有  $\text{N}_2\text{O}_2$  和  $\text{N}_4$  供电子

原子的 Schiff 碱形成的配合物是很好的羰基化、氢化、加氢甲酰化和环氧化反应的催化剂<sup>[5,6]</sup>. 而且, Schiff 碱配合物在光合作用、哺乳动物的氧运输方面体现了重要的生物活性<sup>[7,8]</sup>.

过去的研究主要集中在活性较大的醛如水杨醛、香

\* E-mail: zhangfx@nwnu.edu.cn

Received November 2, 2006; revised June 3, 2007; accepted August 2, 2007.

国家自然科学基金(No. 20271041)和陕西省自然科学基金(No. 2003B11)资助项目.

草醛、糠醛与胺形成的 Schiff 碱配合物上, 酮类 Schiff 碱及其配合物研究得相对较少. 近年来, 2-乙酰吡啶酮类 Schiff 碱与过渡金属配合物受到关注. Kasselouri 等<sup>[9]</sup>用 2-乙酰吡啶与邻苯二胺反应得到两种具有不同配位方式的 Schiff 碱: 双 2-乙酰吡啶缩邻苯二胺和环化配体 [2-(2'-pyridyl)quinoxaline: pqx]. Hadjiliadis 得到了后者的 Cu 单核四配位配合物<sup>[10]</sup>, 还合成了氯桥连的多个双核配合物, 如铁双核配合物<sup>[11]</sup>、锰双核配合物<sup>[12]</sup>、汞的氯桥连双核配合物<sup>[13]</sup>和碘桥连双核 Hg 配合物<sup>[14]</sup>. 在本文中, 我们采用“一锅煮”的方法, 直接将 2-乙酰吡啶、1,2-丙二胺与 Ni(II)盐按一定比例混合反应, 得到了一个新的双核 Ni(II)配合物, 并且惊奇地发现, 在金属离子的模板作用下, 简单配体发生了复杂的反应. 从配合物的结构分析表明, 该配体是一个新颖的 N<sub>4</sub> 四齿有机 Schiff 碱配体.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

2-乙酰吡啶、1,2-丙二胺、NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 及其它试剂均为分析纯. Vario EL-III CHNOS 元素分析仪, EQUI-NOX55 红外光谱仪(KBr 压片), BRUKER SMART APEX-1000 型 CCD 四圆单晶衍射仪, M283 电化学分析仪.

### 1.2 配合物制备

采用“一锅煮”的方法, 室温下将 2-乙酰吡啶(0.2422 g, 2.0 mmol)加入到 1,2-丙二胺(0.0740 g, 1.0 mmol)的 15 mL *V*(甲醇):*V*(乙醇)=1:1 的混合溶液中, 室温搅拌 24 h, 得到亮黄色溶液. 然后加入 15 mL 的 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.238 g, 1.0 mmol)同一混合溶剂溶液, 25 °C 搅拌 3 h, 溶液颜色变为棕黄色, 室温下静置缓慢挥发溶剂, 2 周后获得可测试用的棕黄色晶体. 化合物组成按 C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 计算: C 47.33, H 5.41, N 12.62, Ni 13.23; 元素分析测定值为 C 46.19, H 5.33, N 12.59, Ni 13.45, 与上述组成式相符. IR 特征吸收峰: 1638 cm<sup>-1</sup> 呈现强的吸收, 归属于 Schiff 碱片断的 ν(C=N)振动峰<sup>[15,16]</sup>, 1600, 644 和 576 cm<sup>-1</sup> 等 3 个强吸收峰归属于吡啶环, 3390, 435 cm<sup>-1</sup> 可分别归属为 ν(O—H)和 ν(M—N)振动峰.

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.35 mm×0.27 mm×0.21 mm 的单晶, 于 293(2) K 下置于 Bruker SMART APEX CCD 衍射仪上, 使用经过石墨单色器单色化的 Mo Kα (λ=0.071073 nm)作为入射辐射, 采用 φ-ω 扫描模式, 在 4.52°≤2θ≤50.20°范围内收集衍射数据, 数据进行半经验吸收校正. 晶体结构由直接法解出<sup>[17]</sup>, 全部非氢原子采用 SHELXTL-97 程序进行最小二乘法精修. 晶体数据、强

度采集条件以及某些结构精修参数列在表 1 中.

表 1 配合物的晶体结构和精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement of the complex

Empirical formular	C <sub>35</sub> H <sub>48</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
Formular weight	887.38
Crystal system	Triclinic
Crystal size	0.38 mm×0.34 mm×0.35 mm
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	10.2938(4)
<i>b</i> /Å	11.0632(4)
<i>c</i> /Å	11.0883(7)
<i>α</i> (°)	117.562(4)
<i>β</i> (°)	110.974(4)
<i>γ</i> (°)	96.880(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	981.18(8)
<i>Z</i>	1
<i>θ</i> range/(°)	2.26~25.10
<i>F</i> (000)	460
Reflections collected	7197
Independed reflections	3448
GOF( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.000
Data/restraints/parameters	3448/7/254
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0.0459
<i>R</i> indices (all data)	0.0680

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

配合物的配位单元结构和氢键方式堆积见图 1 和图 2, 部分原子坐标及等效各向同性热参数列于表 2, 部分键长和键角数据见表 3.

由配合物的配位单元结构(图 1)可以看出, 配合物的配体显然是由于 2-乙酰吡啶和 1,2-丙二胺发生复杂的反应, 形成了一个新的 N<sub>4</sub> 四齿配体. 配体中的 4 个 N 原子, 2 个来自其中的吡啶环, 另 2 个来自环胺上的亚胺 N 原子. 配位单元中含有 2 个 Ni(II)离子, 每个 Ni(II)离子与两个配体中同侧的吡啶环 N 原子和亚胺 N 原子以及水分子中的 O 原子和抗衡阴离子 Cl<sup>-</sup>配位, 形成八面体配位构型. Ni(II)的配位数为 6. N(1), N(3), N(4), Cl(1)和 Ni(1)原子处在八面体的赤道位置, 而 O(1)和 N(2)原子位于八面体的轴向位置. 另一个 Ni 原子配位情形也是如此, 整个配位单元具有对称中心. Ni(1)—N(1), Ni(1)—N(4)键距分别是 2.053(3)和 2.073(3) Å, 这一值接近于六配位镍络合物的理想 Ni—N 键距, 而 Ni(1)—N(3)键距[2.105(3) Å]则稍长于这一距离<sup>[19]</sup>. 轴向 Ni(1)—N(2)键距[2.199(3) Å]是 Ni—N 键距中最长的, Ni(1)—Cl(1)键距 2.4116(12) Å 长于另一络合物 [(dcpm)NiCl<sub>2</sub>]<sup>[20]</sup>的对应配位键键距

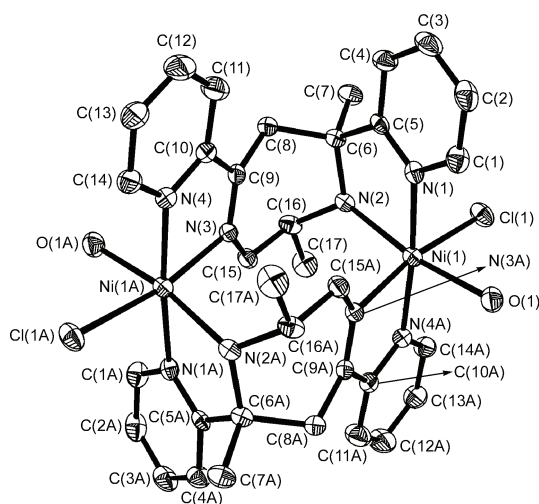


图1 配合物阳离子单元的结构

Figure 1 The crystal structure of cation of the complex

表2 配合物的非氢原子坐标和等效各向同性热参数

Table 2 Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^3 \times 10^3$ ) of the complex

Atom	X	Y	Z	U(eq)
Ni(1)	1395(1)	11506(1)	3143(1)	31(1)
Cl(1)	1803(1)	11677(1)	5506(1)	46(1)
Cl(2)	3628(2)	5283(2)	3065(2)	71(1)
N(1)	2834(3)	10383(4)	2927(4)	30(1)
N(2)	-71(3)	9281(3)	2039(4)	30(1)
N(3)	-982(3)	8292(3)	-1254(4)	29(1)
N(4)	166(4)	7471(4)	-3133(4)	34(1)
O(1)	3033(3)	13579(4)	4462(4)	45(1)
O(2)	4356(16)	5037(18)	9593(17)	145(6)
C(1)	4290(4)	11047(5)	3492(5)	43(1)
C(2)	5292(5)	10342(6)	3521(5)	50(1)
C(3)	4808(5)	8888(6)	2995(6)	52(1)
C(4)	3319(5)	8198(5)	2422(5)	41(1)
C(5)	2355(4)	8968(4)	2393(4)	29(1)
C(6)	709(4)	8190(4)	1744(5)	32(1)
C(7)	538(5)	7410(5)	2554(5)	42(1)
C(8)	58(4)	7036(4)	8(5)	34(1)
C(9)	-138(4)	7583(4)	-1043(4)	32(1)
C(10)	618(4)	7184(4)	-2036(5)	35(1)
C(11)	1699(5)	6551(5)	-1882(6)	54(1)
C(12)	2290(6)	6178(6)	-2887(6)	62(1)
C(13)	1790(5)	6446(5)	-4025(6)	50(1)
C(14)	731(5)	7088(5)	-4121(5)	42(1)
C(15)	-1926(4)	8685(4)	-509(5)	35(1)
C(16)	-1671(4)	8592(5)	872(5)	36(1)
C(17)	-2635(5)	9265(6)	1506(6)	54(1)
C(18)	3270(12)	4948(13)	9941(16)	72(4)

表3 配合物的部分键长(Å)和键角(°)

Table 3 The selected bond length (Å) and bond angles (°) of the complex

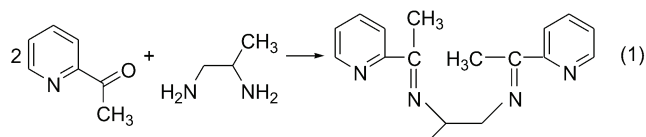
Ni(1)—N(1)	2.053(3)	Ni(1)—N(2)	2.199(3)
Ni(1)—N(4)	2.073(3)	Ni(1)—Cl(1)	2.411(12)
Ni(1)—N(3)	2.105(3)	Ni(1)—O(1)	2.109(3)
C(6)—C(8)	1.543(6)	C(8)—C(9)	1.510(5)
N(3)—C(9)	1.270(5)	N(2)—C(6)	1.504(5)
N(1)—Ni(1)—N(4)	174.54(13)	O(1)—Ni(1)—Cl(1)	88.74(10)
N(1)—Ni(1)—N(3)	98.18(12)	N(2)—Ni(1)—Cl(1)	84.12(9)
N(4)—Ni(1)—N(3)	77.42(13)	C(5)—N(1)—Ni(1)	118.7(2)
N(1)—Ni(1)—O(1)	95.22(13)	C(1)—N(1)—Ni(1)	122.5(3)
N(4)—Ni(1)—O(1)	87.69(13)	C(16)—N(2)—Ni(1)	127.4(2)
N(3)—Ni(1)—O(1)	85.36(12)	C(6)—N(2)—Ni(1)	113.1(2)
N(1)—Ni(1)—N(2)	78.85(12)	C(9)—N(3)—Ni(1)	116.6(3)
N(4)—Ni(1)—N(2)	98.83(12)	C(15)—N(3)—Ni(1)	117.7(2)
N(3)—Ni(1)—N(2)	102.55(12)	C(10)—N(4)—Ni(1)	115.3(3)
O(1)—Ni(1)—N(2)	170.64(12)	C(14)—N(4)—Ni(1)	125.5(3)
N(1)—Ni(1)—Cl(1)	90.42(9)	Ni(1)—O(1)—H(19)	120(4)
N(4)—Ni(1)—Cl(1)	94.27(10)	Ni(1)—O(1)—H(20)	117(3)
N(3)—Ni(1)—Cl(1)	169.96(10)		

(平均 2.209 Å), Ni(1)—O(1)键距是 2.109(3) Å, 也是这类配合物中较长的键距<sup>[21]</sup>. 显然, 配合物中的两个 Ni(II)原子均应是畸变的八面体配位. 键角也反映出这一特征,  $\angle \text{N}(1)\text{—Ni}(1)\text{—N}(3)$  98.18(12)°,  $\angle \text{N}(3)\text{—Ni}(1)\text{—N}(4)$  77.42(13)°,  $\angle \text{N}(4)\text{—Ni}(1)\text{—Cl}(1)$  94.27(10)°,  $\angle \text{Cl}(1)\text{—Ni}(1)\text{—O}(1)$  88.74(10)°, 这四个键角都接近于 90°, 赤道面 4 个键角之和接近 360°, 轴向键角  $\angle \text{O}(1)\text{—Ni}(1)\text{—N}(2)$  170.64(12)°, 也与理想的 180°有一定偏离.

观察图 2 所示的配合物结构图, 可以看出, 配位单元间通过配位阴离子 Cl<sup>-</sup>和配位水与相邻的配位单元形成 Cl $\cdots$ H—O 氢键, 连成一维链状结构.

## 2.2 新配体的模板形成机制

乙酰吡啶和丙二胺容易形成醛胺缩合的 Schiff 碱, 如 Eq. 1 式所示的双 Schiff 碱.



但配合物的晶体结构证实, 并没有形成 Eq. 1 所示的 Schiff 碱, 而是生成了一个全新的 N<sub>4</sub> 四齿 Schiff 碱 (Scheme 2). 显然, 在金属 Ni(II)离子的参与下, Schiff 碱

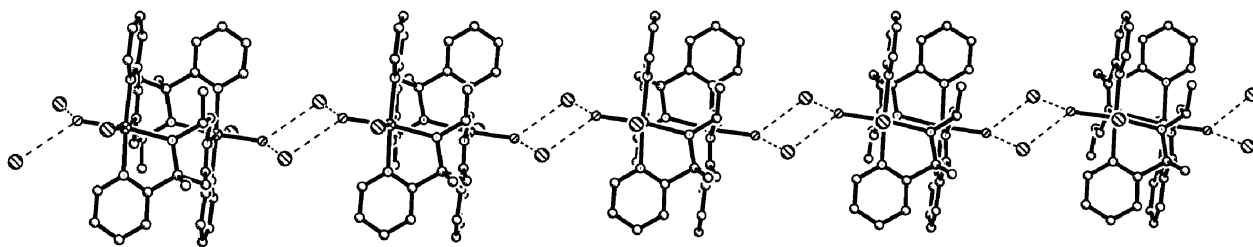
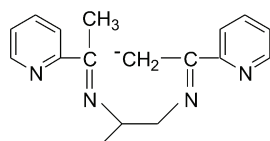


图2 配合物的一维链状堆积图

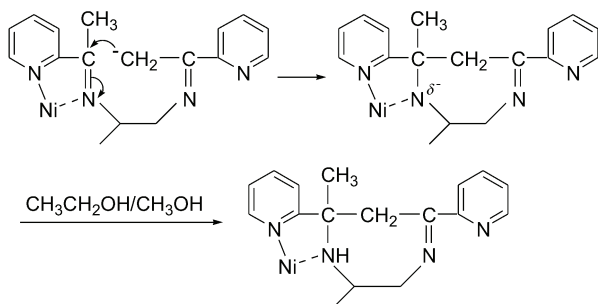
Figure 2 The hydrogen bond packing view of the complex

发生了构型转化. 可以推测为: 在碱性溶液中, 以上生成的 Schiff 碱可能形成碳负离子形式(Scheme 1).



Scheme 1

当加入  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的同一混合溶剂的溶液后, 在  $\text{Ni}^{2+}$  的模板导向作用下发生了构型转化, 如 Scheme 2 所示.



Scheme 2

### 2.3 配合物的电化学行为

工作电极、对电极均为 Pt 电极, 参考电极为饱和甘汞电极, 扫速为 80  $\text{mV/s}$ , 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$  作支持电解质, 甲醇做溶剂, 在室温时测得了配合物的循环伏安图见图 3.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$  在甲醇溶液中表现出单电子准可逆氧化-还原过程. 阳极过程归结为准可逆的单电子氧化过程:  $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$ , 而阴极过程则为准可逆的单电子还原过程( $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^+$ ), 这与其它  $\text{Ni}(\text{II})\text{salen}$  配合物的电化学行为相似<sup>[22,23]</sup>. 配合物的 CV 图在  $-0.75$  V 处有一明显的阳极氧化峰, 在  $-1.0$  V 处有一阴极还原峰, 这对应于  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$  的氧化还原峰; 在  $-0.4$  V 处有一很小的阴极还原峰, 在  $1.0$  V 处有一不十分明显的阳极氧化峰, 这相当于  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  的氧化还原峰(图 3).

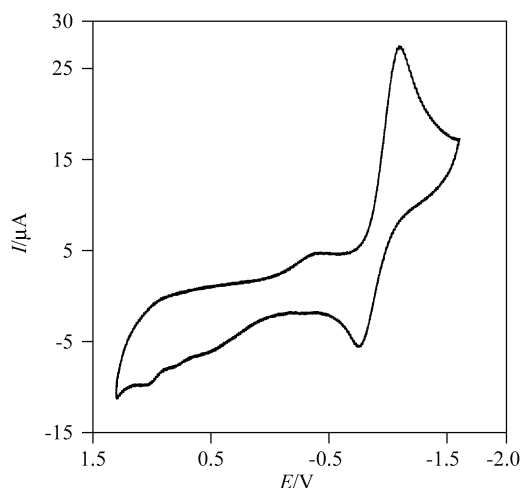


图3 配合物的循环伏安图

Figure 3 The cyclic voltammogram of the complex

### References

- 1 Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Kelly, D. G.; Toner, A. J.; Walker, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3489.
- 2 Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410.
- 3 Ziessel, R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216, 195.
- 4 Aubert, P.-H.; Audebert, P.; Roche, M.; Capdevielle, P.; Maumy, M. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2223.
- 5 Dunach, E.; Esteves, A. P.; Medeiros, M. J.; Pletcher, D.; Olivero, S. J. *Electroanal. Chem.* **2004**, 566, 39.
- 6 Samsel, E. G.; Srinivasan, K.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7606.
- 7 Ramesh, M.; Chandrasekar, K. B.; Reddy, K. H. *Indian J. Chem.* **2000**, 39A, 1337.
- 8 Coughlin, P. K.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2328.
- 9 Kasselouri, S.; Garoufis, A.; Katehanakis, A.; Kalkanis, G.; Perlepes, S. P.; Hadjiliadis, N. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 207, 255.
- 10 Garoufis, A.; Perlepes, S. P.; Vreugdenhil, A.; Butler, I. S.; Hadjiliadis, N. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 673.
- 11 Kasselouri, S.; Garoufis, A.; Perlepes, S. P.; Lutz, F.; Bau, R.; Gourbatsis, S.; Hadjiliadis, N. *Polyhedron* **1998**, 17, 1281.
- 12 Garoufis, A.; Kasselouri, S.; Boyatzis, S.; Ratopoulou, C. P.

- Polyhedron* **1999**, *18*, 1615.
- 13 Perlepes, S. P.; Spyridoula, K.; Achileas, G.; Lutz, F.; Bau, R.; Hadjiliadis, N. *Polyhedron* **1995**, *14*, 1461.
- 14 Garoufis, A.; Perlepes, S. P.; Schreiber, A.; Bau, R.; Hadjiliadis, N. *Polyhedron* **1996**, *15*, 177.
- 15 Palacios, M. S.; Medina, E.; Manrique, F. G.; Gambardella, M. T. do P.; Santos, R. H. de A.; Rodriguez, M. L.; Dance, J. M. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2131.
- 16 Carlisle, G. O.; Syamal, A.; Ganguli, K. K.; Theriot, L. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2761.
- 17 Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- 18 Sheldrick, G. M. *SHELXTL97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- 19 Garoufis, A.; Kasselouri, S.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1.
- 20 Kriley, C. E.; Woolley, C. J.; Krepps, M. K.; Popa, E. M.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*~*302*, 200.
- 21 van Koningsbruggen, P. J.; Gluth, M. W.; Ksenofontov, V.; Walcher, D.; Schollmeyer, D.; Leve henko, G.; Gütlich, P. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *273*, 54.
- 22 Freire, C.; Castro, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1491.
- 23 Kapturkiewicz, A.; Behr, B. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 247.

(A0611023 QIN, X. Q.; ZHENG, G. C.)