

## 配合物 $[\text{Ni}(\text{IDB})_2][\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及催化尿素水解活性的研究

陈彦国\*

(湖北师范学院化学系 黄石 435002)

廖展如 李武客 李东风 梅伏生

(华中师范大学化学系 武汉 430079)

魏永革

(北京大学化学系 北京 100871)

**摘要** 报道三齿配体  $N,N$ -二(2-苯并咪唑甲基)亚胺(IDB)及单核镍(II)配合物 $[\text{Ni}(\text{IDB})_2][\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构和催化尿素水解活性. 该配合物为三斜晶系,  $P\bar{1}$ 空间群,  $a = 1.1010(2)\text{nm}$ ,  $b = 1.3800(3)\text{nm}$ ,  $c = 1.5550(3)\text{nm}$ ,  $\alpha = 100.75(3)^\circ$ ,  $\beta = 102.97(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107.56(3)^\circ$ ,  $V = 2.1113(7)\text{nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 952$ ,  $D_c = 1.438\text{g/cm}^3$ ,  $M_r = 914.01$ ,  $\mu = 0.591\text{mm}^{-1}$ . 最终因子  $R[I > 2\sigma(I)]$ :  $R_1 = 0.0591$ ,  $wR_2 = 0.1325$ ;  $R$ (全部数据):  $R_1 = 0.1302$ ,  $wR_2 = 0.1572$ . 结构分析表明, 镍(II)分别与两个配体中的四个苯并咪唑氮和两个亚胺基氮配位形成畸变的八面体构型. 用气相色谱仪测定配合物催化尿素水解的活性.

**关键词** 镍(II)配合物, 晶体结构, 催化水解活性

## Synthesis and Crystal Structure of Complex $[\text{Ni}(\text{IDB})_2][\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and Its Catalytic Activity in Hydrolyzing Urea

CHEN Yan - Guo\*

(Department of Chemistry, Hubei Normal University, Huangshi, 435002)

LIAO Zhan - Ru LI Wu - Ke LI Dong - Feng MEI Fu - Sheng

(Department of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan, 430079)

WEI Yong - Ge

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

**Abstract** The title complex  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2][\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [IDB =  $N,N$ -di(2-benzimidazolylmethyl) imine] has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR and UV - Vis spectra. The crystal structure has been determined by single crystal X - ray diffraction. The crystal of mononuclear Ni(II) complex is triclinic system, space group,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1.1010(2)\text{nm}$ ,  $b = 1.3800(3)\text{nm}$ ,  $c = 1.5550(3)\text{nm}$ ,  $\alpha = 100.75(3)^\circ$ ,  $\beta = 102.97(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107.56(3)^\circ$ ,  $V = 2.1113(7)\text{nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 952$ ,  $D_c = 1.438\text{g/cm}^3$ ,  $M_r = 914.01$ ,  $\mu = 0.591\text{mm}^{-1}$ . The final  $R[I > 2\sigma(I)]$ :  $R_1 =$

\* Fax: 0714 - 6525179, Phone: 0714 - 6515419

收稿日期: 1999 - 11 - 16, 修回日期: 2000 - 04 - 10, 定稿日期: 2000 - 05 - 31, 国家自然科学基金(29771012)资助项目

(Received November 16, 1999. Revised April 10, 2000. Accepted May 31, 2000)

0.0591,  $wR_2 = 0.1325$ ;  $R(\text{all data})$ :  $R_1 = 0.1302$ ,  $wR_2 = 0.1572$ . The nickel(II) atom in the cation has distorted octahedral coordination geometry and is six-coordinated by six nitrogen atoms: four nitrogen atoms of the benzimidazole groups and two imine nitrogen atoms from the ligand IDB. The catalytic activity of the complex in the hydrolysis of urea was measured with gas chromatography.

**Keywords** nickel(II) complex, crystal structure, catalytic hydrolysis activity

镍是生物体中(人、动物、植物、细菌)必需的微量元素. J. B. Sumner<sup>[1]</sup>于1926年从刀豆种子中提取第一种晶体酶——脲酶, 1975年确定其含有金属镍<sup>[2]</sup>. 直到80年代末相继报道<sup>[3,4]</sup>, 脲酶的主要功能是催化尿素水解为氨和二氧化碳. 1995年E. Jabri等<sup>[5]</sup>从植物 *Klebsilla aerogenes* 中提取脲酶并测得其晶体结构, 随后, 模拟脲酶的工作成为一个相当活跃的研究领域<sup>[6,7]</sup>. 本文报道含镍的单核配合物的合成、晶体结构. 利用气相色谱法跟踪分析配合物催化尿素水解, 模拟脲酶的功能, 具有一定的创新性.

## 1 实验

### 1.1 试剂与测试方法

所用化学药品, 除邻苯二胺为市售化学纯外, 其余试剂均为市售分析纯, 使用前未进一步提纯. 配合物的C, H, N元素分析使用Perkin-Elmer 2400元素分析仪, 中红外光谱(KBr压片)使用Bruker IFS66V型FT真空红外光谱仪, 远红外使用Nujol法 Nicolet 170SX型FT红外光谱仪, 电子光谱使用日本岛津UV-265型电子光谱仪, 气相色谱使用日本岛津GC-9A型气相色谱仪.

### 1.2 配体的合成

亚氨基二乙酸(IDA)与邻苯二胺以物质的量比1:2投料, 乙二醇作溶剂, 控温140~200℃, 磁搅拌回流8h得棕红色粘稠液体, 停止加热, 迅速倒入500mL烧杯中, 稍冷注入100mL蒸馏水, 充分搅拌洗涤, 冷却抽滤, 用50%乙醇-水溶液重结晶两次, 抽滤、红外干燥得白色粉末产品 *N,N*-二(2-苯并咪唑甲基)亚胺(简称为IDB), 产率90%.  $\delta_{\text{H}}$ (DMSO- $d_6$ , TMS): 7.51(4H, m), 7.16(4H, m), 4.08(4H, s), 参阅文献[8].

### 1.3 配合物的合成

将0.73g(2.0mmol)的  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1.10g(4.0mmol)的IDB, 0.32g(2.0mmol)的水杨酸钠分别配成10mL热乙醇溶液, 再将  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的热

乙醇溶液滴加入IDB的热乙醇溶液中, 磁搅拌片刻, 将水杨酸钠的乙醇溶液滴加入上述混合溶液中磁搅拌回流5h, 冷却, 抽滤, 得深绿色滤液, 室温下自然缓慢挥发, 数天后, 析出适合于X射线单晶结构分析的紫色针状晶体.  $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{ClN}_{10}\text{NiO}_9$  (计算值: C, 53.80; H, 4.70; N, 15.31. 实验值: C, 53.83; H, 4.59; N, 15.28).

### 1.4 配合物的晶体结构分析

将大小为0.15mm × 0.15mm × 0.15mm的标题配合物单晶置于Rigaku AFC6S型四圆衍射仪上. 采用MoK $\alpha$ 辐射( $\lambda = 0.071073\text{nm}$ ), (293 ± 1)K下, 以 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $1.61^\circ \leq \theta \leq 25.99^\circ$ 范围内共收集到衍射点8575个, 独立衍射点8215个 [ $I > 2\sigma(I)$ ] 用于结构求和修正, 全部衍射数据经 $L_p$ 因子和经验吸收校正, 由反射的系统消光规律确定晶体  $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{ClN}_{10}\text{NiO}_9$ ,  $M_r = 914.01$ , 三斜晶系,  $P\bar{1}$ 空间群,  $a = 1.1010(2)\text{nm}$ ,  $b = 1.3800(3)\text{nm}$ ,  $c = 1.5550(3)\text{nm}$ ,  $\alpha = 100.75(3)^\circ$ ,  $\beta = 102.97(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107.56(3)^\circ$ .  $V = 2.1113(7)\text{nm}^3$ ,  $D_c = 1.438\text{g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 952$ ,  $\mu = 0.591\text{mm}^{-1}$ . 晶体结构由直接法解出, 并进行全矩阵最小二乘法修正, 最终因子  $R[I > 2\sigma(I)]$ :  $R_1 = 0.0591$ ,  $wR_2 = 0.1325$ ;  $R(\text{全部数据})$ :  $R_1 = 0.1302$ ,  $wR_2 = 0.1572$ . 最终的差值图上, 最高电子密度峰为  $0.450\text{e} \times 10^3/\text{nm}^3$ , 最低电子密度峰为  $-0.616\text{e} \times 10^3/\text{nm}^3$ . 全部计算用SHELXTL PLUS程序完成.

### 1.5 气相色谱法测试配合物催化尿素水解实验

我们自行设计了一套恒温密封的可连续操作的反应系统, 将反应系统中标题配合物催化尿素水解产生的气体  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  与气相色谱仪 Shimadzu-GC-9A的气体进样口通过旋转式六通阀相连. 定时(每间隔5min进样一次, 进样时间为5s)测试反应产生的气体在气相色谱图中的峰面积来揭示配合物的催化活性.

色谱条件: 载气  $\text{He}_2$ , 45mL/min; 记录仪信号衰减  $\text{ATTEN} = 2$ ; 进样口温度140℃, 柱温120℃, 热导

池温度  $130^\circ\text{C}$ , 桥流  $125\text{mA}$ .

定性实验表明: 氨的保留时间 ( $T_m$ ) 为  $4.3\text{min}$ , 而二氧化碳的保留时间 ( $T_m$ ) 为  $0.5\text{min}$ , 与空气峰重

叠难于区分. 因此, 我们依据  $T_m = 4.3\text{min}$  处氨的峰面积的大小定性地认定标题配合物是否有催化活性. 实验记录列于表 1.

表 1 标题配合物催化水解尿素的有关数据

配合物浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	尿素质量 (g)	反应体系温度 ( $^\circ\text{C}$ )	催化尿素水解产生的 $\text{NH}_3$ 的峰面积			
			第 5min	第 10min	第 15min	第 20min
$2.626 \times 10^{-4}$	0.8	20	9164	(+)	0	0
		28	16468	12976	4196	(+)
		35	17609	13068	3459	(+)
		40	11353	4930	(+)	0
		45	19671	12605	(+)	0
		50	23215	12743	8750	(+)
$2.757 \times 10^{-5}$	0.8	20	8905	(+)	0	0
		25	14780	(+)	(+)	0
		30	15207	5828	(+)	0
		35	12875	4448	(+)	0
		40	12317	10598	4111	(+)
		45	13165	5182	(+)	(+)
0	0.8	20	0	0	0	0
		25	0	0	0	0
		30	0	0	0	0
		35	(+)	0	0	0
		40	3670	0	0	0
		45	4228	0	0	0
		50	3541	0	0	0

(+) 表示测定的氨的峰面积  $\leq 100$ .

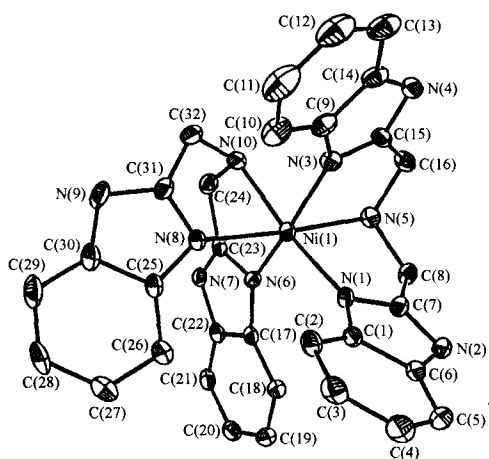


图 1 标题配合物配离子  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2]^{2+}$  的结构图

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的晶体结构

配合物晶体主要键长和键角列于表 2, 配离子  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2]^{2+}$  的结构图, 标题配合物的单位晶胞图分别见图 1, 图 2.

标题配合物的晶体结构分析表明(图 1 所示),  $\text{Ni}(\text{II})$  离子被来自配体的两个 IDB 分子的四个苯并咪唑氮原子  $[\text{N}(1), \text{N}(3), \text{N}(6), \text{N}(8)]$  和两个 IDB 分子的两个亚胺基氮原子  $[\text{N}(5), \text{N}(10)]$  配位, 形成一个六配位的畸变八面体.  $\text{Ni}(\text{II})$  离子周围的配位环境是  $\text{N}(1), \text{N}(8), \text{N}(5), \text{N}(10)$  处于赤道位置, 而  $\text{N}(3), \text{N}(6)$  处于轴向位置. 依表 2 可知, 亚胺基氮原子与  $\text{Ni}(\text{II})$  离子之间的距离  $[\text{Ni}(1)-\text{N}(5), 0.2177(4)\text{nm}; \text{Ni}(1)-\text{N}(10), 0.2174(4)\text{nm}]$  长于苯并咪唑氮原子与  $\text{Ni}(\text{II})$  之间的距离  $[\text{Ni}(1)-\text{N}(1), 0.2052(3)\text{nm}; \text{Ni}(1)-\text{N}(3), 0.2082(4)\text{nm}; \text{Ni}(1)-\text{N}(6), 0.2071(3)\text{nm}; \text{Ni}(1)-\text{N}(8), 0.2102(3)\text{nm}]$ , 这符合苯并咪唑氮原子给电子能力比亚胺基氮原子给电子能力强的事实. 并且, 处于轴向位置的  $\text{N}(3)$  与处于

赤道位置的 N(1), N(10), N(5), N(8) 的键角数据分别为 N(3)—Ni(1)—N(1), 88.05(14)°; N(3)—Ni(1)—N(10), 88.48(14)°; N(3)—Ni(1)—N(5), 80.53(14)°; N(3)—Ni(1)—N(8), 100.81(14)°。前两个角接近 90°, 而后两个角偏离 90°。处于轴向位置的 N(6) 与处于赤道位置的 N(1), N(10), N(5), N(8)

的键角数据与上述情况类似。三对处于对角位置的氮原子键角数据为: N(1)—Ni(1)—N(10), 175.04(14)°; N(5)—Ni(1)—N(8), 173.70(15)°; N(3)—Ni(1)—N(6), 164.91(13)°; 前两者接近 180°, 而后者偏离 180°。这些数据表明标题配合物中配阳离子  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2]^{2+}$  形成了一个六配位的扭曲八面体。

表 2 标题配合物的部分键长 (nm) 和键角 (°)

Ni(1)—N(1)	0.2052(3)	Ni(1)—N(8)	0.2102(3)
Ni(1)—N(6)	0.2071(3)	Ni(1)—N(10)	0.2174(4)
Ni(1)—N(3)	0.2082(4)	Ni(1)—N(5)	0.2177(4)
N(1)—Ni(1)—N(6)	102.01(13)	N(3)—Ni(1)—N(10)	88.48(14)
N(1)—Ni(1)—N(3)	88.05(14)	N(8)—Ni(1)—N(10)	78.54(15)
N(6)—Ni(1)—N(3)	164.91(13)	N(1)—Ni(1)—N(5)	80.55(14)
N(1)—Ni(1)—N(8)	105.59(14)	N(6)—Ni(1)—N(5)	89.96(14)
N(6)—Ni(1)—N(8)	87.42(14)	N(3)—Ni(1)—N(5)	80.53(14)
N(3)—Ni(1)—N(8)	100.81(14)	N(8)—Ni(1)—N(5)	173.70(15)
N(1)—Ni(1)—N(10)	175.04(14)	N(10)—Ni(1)—N(5)	95.39(15)
N(6)—Ni(1)—N(10)	80.73(14)		

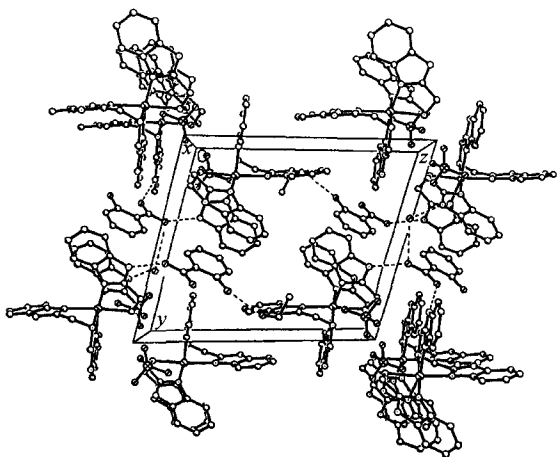


图 2 标题配合物的单位晶胞图

图 2 是标题配合物的单位晶胞图, 它含有 2 个结构单元, 即含有 2 个  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2][\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。图 2 中显而易见有 2 个  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2]^{2+}$ , 2 个  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]^-$ ; 仔细观察可见位于晶胞边缘处的 2 个  $\text{H}_2\text{O}$ , 位于苯并咪唑环附近的与  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]^-$  中的羟基形成氢键的 2 个  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 以及位于配阳离子  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2]^{2+}$  中心附近的 2 个  $\text{ClO}_4^-$ 。每个  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]^-$  中的羧基氧原子与其邻近的配阳离子的苯并咪唑环上未与 Ni(II) 配位的亚氨基氮形成氢键, 与邻近的溶剂水分子形成氢键; 水分子中的氧原子亦与苯并咪唑环上未与 Ni(II) 配位的亚氨基氮形成氢键;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  上的羟基氧与  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]^-$  中的羟基氧形成氢

键。晶胞中 2 个  $\text{ClO}_4^-$  既未参与配位, 亦未见有明显的氢键, 可理解为起电荷平衡的作用, 使整个单分子呈电中性。因此, 除  $\text{ClO}_4^-$  起电荷平衡作用外,  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2]^{2+}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  彼此之间通过氢键相连。在配合物分子中  $[\text{Ni}(\text{IDB})_2]^{2+}$  的苯并咪唑环上的亚氨基氮 [N(2), N(4), N(9)],  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]^-$  的氧原子 [其羧基氧为 O(5), O(6), 其羟基氧为 O(7)],  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  的氧原子 [O(8A), O(8B)],  $\text{H}_2\text{O}$  的氧原子 O(9) 彼此之间形成氢键, 形成氢键的原子及氢键距离如下 (单位: nm): N(9)⋯O(8A) 0.29793, N(9)⋯O(8B) 0.26821, N(2)⋯O(9) 0.28715, N(4)⋯O(5) 0.27725。据此可知, 整个晶体中除了范德华引力外, 结构单元内部、结构单元之间还靠氢键来维系。

## 2.2 光谱

配合物的红外光谱在  $3000\text{cm}^{-1}$  以上的强而宽的吸收带, 可归属为结晶水和 N—H 振动吸收。在  $1621\text{cm}^{-1}$ ,  $1453\text{cm}^{-1}$ ,  $739\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为配体中的苯环骨架振动及折叠振动吸收峰。  $1543\text{cm}^{-1}$ ,  $1468\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为未配位的水杨酸根中的羧基导致的。  $1092\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为单峰, 可指认为未配位的高氯酸根的振动吸收<sup>[9]</sup>。配合物在  $285\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可指认为是 Ni(II) 与苯并咪唑基氮及亚胺基氮配位的特征峰。这与配合物的晶体结构揭示的配位环境是一致的。在室温下测定了配合物在 DMF 中的电子吸收光谱, 在八面体晶体场

中,  $\text{Ni}(\text{II})(\text{d}^8)$  配合物在可见-近红外范围有 3 个自旋允许的跃迁<sup>[10,11]</sup>. 配合物可观察到 2 个吸收带:  $886.2\text{nm}$  ( $\epsilon = 10.0\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ),  $544.6\text{nm}$  ( $\epsilon = 15.5\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ). 配合物在  $269.0\text{nm}$  ( $\epsilon = 24700\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $275.6\text{nm}$  ( $\epsilon = 24700\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $282.4\text{nm}$  ( $\epsilon = 23400\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 处的吸收峰可归属为配体 IDB 的苯并咪唑环  $\pi - \pi^*$  跃迁.

### 2.3 配合物催化尿素水解的活性

表 1 为空白实验及标题配合物催化尿素水解产生的氨的峰面积. 配合物催化尿素水解反应开始时, 水解产物氨部分溶于反应系统中的溶剂水, 表 1 列出的氨的峰面积实际上是氨溶于水达到饱和状态后某温度(如  $20^\circ\text{C}$ )时, 每间隔  $5\text{min}$  进样一次测定的该时刻经样品环管进入气相色谱柱的氨的相对质量. 只要色谱图上能观测到有氨的峰面积, 就说明对应时刻进样时有来自反应系统的氨进入样品环管, 同时随载气( $\text{He}_2$ )进入色谱柱. 同一反应体系, 某一温度时水解反应发生一段时间后气相色谱图上未能观测到配合物催化尿素水解产生的氨的峰面积, 我们认为该温度催化水解已接近完成. 对  $2.626 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的配合物来说,  $20^\circ\text{C}$  时体系水解  $10\text{min}$  后底物尿素的浓度减少到水解反应不能进行下去, 但当升温至  $28^\circ\text{C}$  时, 同一反应体系又可继续水解  $20\text{min}$ , 随后又依次升温至  $35, 40, 45, 50^\circ\text{C}$  时, 又可观测到类似现象. 这时, 氨的来源有两个途径: 其一是先前配合物催化尿素水解产生的溶于水中的氨因水温升高其溶解度减小而溢出; 其二是配合物继续催化尿素水解产生的氨. 对照空白实验知, 体系在未加配合物  $20, 25, 30^\circ\text{C}$  时未观察到有水解产物氨, 当升温至  $35, 40, 45, 50^\circ\text{C}$  时, 氨的峰面积分别为  $< 100, 3671, 4228, 3541$ , 这说明升温有利于尿素自身水解. 但比较加入

配合物的反应体系知, 对应温度水解产物氨的峰面积要小得多, 且水解时间较短. 因此, 升温时配合物催化尿素水解是氨的主要来源. 由此, 可断定随着温度的升高, 配合物催化尿素水解的活性增强. 从配合物浓度的变化看 ( $2.626 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  到  $2.757 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 虽然配合物浓度降低了接近原浓度的十分之一, 但对应温度时, 尿素水解产生的氨的峰面积几乎相等, 这说明配合物具有较强的催化尿素水解的活性. 该实验目前仍只能定性地判定, 用气相色谱法能否准确地探测配合物催化尿素水解的活性的定量关系, 有待进一步的研究.

### References

- 1 J. B. Sumner, *J. Biol. Chem.*, **1926**, 69, 435.
- 2 N. E. Dixon, C. Gazzola, R. L. Blakeley, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4131.
- 3 R. K. Andrews, R. L. Blakeley, B. Zerner, "The Bioinorganic Chemistry of Nickel", ed. by J. Lancaster, VCH, New York, **1988**, p. 141.
- 4 H. L. T. Mobley, R. P. Hausinger, *Microbiol. Rev.*, **1989**, 53, 85.
- 5 E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science*, **1995**, 268, 998.
- 6 D. Volkmer, B. Hommerich, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35(13), 3792.
- 7 M. Arnold, D. A. Brown, O. Deeg, W. Errington, W. Haase, K. Herlihy, T. J. Kemp, H. Nimir, R. Werner, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37(12), 2920.
- 8 P. J. M. W. L. Birker, A. J. Schierbeek, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1125.
- 9 W. R. Paryzek, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 34, 5.
- 10 YAN Shi - Ping, ZHANG Lei, YAN Hong - Liang, LIAO Dai - Zheng, JIANG Zong - Hui, WANG Gen - Lin, WANG Hong - Gen, YAO Xin - Kan, *Acta Chimica Sinica*, **1999**, 57(6), 588 (in Chinese).
- 11 D. Volkmer, A. Horstmann, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35(5), 1134.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(ZHENG Guo - Cheng)