

Ni(II)与 Hbbimp 配合物的合成、表征及晶体结构

杨 频* 周春琼 李树娥 朱苗力

(山西大学分子科学研究所, 太原 030006)

关键词: 2, 6-二[二(2-苯并咪唑甲基)]氮甲基-4-甲基苯酚(Hbbimp) 双核镍配合物 合成
晶体结构
分类号: 0614.81+3

近年来, 人们从结构上逐步认识到与核酸有关的多种天然酶的活性部位含有两个或三个协同作用的金属离子, 如 Zn(II)、Mg(II)、Mn(II)、Ni(II)、Fe(III)等^[1, 2], 因此从结构和功能上模拟酶的活性部位, 合成一些小分子模型物是很有意义的。如双核铜血蓝蛋白^[3-8]、紫酸磷酸酶^[9]、蚯蚓血红蛋白^[10-12]、核苷酸还原酶^[13]、甲烷单加氧酶^[14]等天然酶的模拟化合物的研究已成为生物无机化学家研究的热点, 其中一些双核或多核金属模拟物作为核酸切割剂, 在切割反应的条件、时间、效率等方面取得了引人注目的进展^[15-17]。2, 6-二[二(2-苯并咪唑甲基)]氮甲基-4-甲基苯酚(Hbbimp)模拟血蓝蛋白, 为两个金属离子提供了相同的配位环境, 相关的铜和钴的配合物^[6-8]已研究得比较多了, 而镍的配合物却很少见报道, 更可喜的是, 我们得到了镍的配合物的晶体, 这将对研究其与核酸的作用机理提供可靠的科学依据。本文合成了 $[\text{Ni}_2(\text{bbimp})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 通过红外光谱、紫外光谱、元素分析对其结构进行了表征, 并利用X-射线单晶衍射测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Shimadzu FTIR-8300 红外光谱仪 (KBr 压片); Hewlett Packard HP-8453 紫外光谱仪 (CH₃OH 为溶剂); Perkin-Elmer 240C 元素分析仪; SMART 5.0

CCD X 射线四圆衍射仪。

Hbbimp 按文献方法合成^[6], 其它试剂均为分析纯。

1.2 化合物的合成

称取 Hbbimp 0.1 mmol, 5 mL 乙醇溶解, 然后滴加 5 mL 已溶于乙醇的 NiCl₂·6H₂O(0.2 mmol), 回流 10 min, 搅拌 2 h, 低温静置, 析出绿色粉末, 粗产品溶于乙醇, 采用溶剂挥发法, 一星期后析出绿色颗粒状晶体。所得产物的元素分析、IR、UV 数据如下:

元素分析 [% , 实验值 (计算值)]: C, 50.29 (50.16), N, 13.04 (12.90), H, 5.31 (5.03)。红外光谱 (cm⁻¹): 3402.2 (s, $\gamma_{\text{N-H}}$), 3180.4 (m, $\gamma_{\text{O-H}}$), 3058.9 (m, $\gamma_{\text{Ph-H}}$), 2914.2 (m, $\gamma_{\text{C-H}}$), 1454.2 (s, $\gamma_{\text{C=N}}$), 1325.0 (m, $\delta_{\text{O-H}}$), 1276.8 (s, $\gamma_{\text{Ph-O}}$), 1113.0 (m, $\gamma_{\text{C-N}}$), 1043.4 (m, $\gamma_{\text{C-O}}$), 746.4 (s, $\delta_{\text{C-H(Ph)}}$)。紫外光谱 (nm): 206, 245, 274, 280, 314, 485, 692。

1.3 化合物的晶体测定

取 0.4 mm × 0.3 mm × 0.2 mm 绿色晶体置于 SMART 5.0 CCD X 射线四圆衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ nm}$) 辐射为光源, 在 $1.21^\circ \leq \theta \leq 20.25^\circ$ 范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 173 (2) K 下收集到 12466 个衍射点, 其中 8517 个为独立衍射点。晶体结构由直接法氢原子的 (SHELXS97) 解出, 非氢原子的坐标是在以后的数据差值 Fourier 合成中陆续测定, 对全部非坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏差因子 $R_1 =$

收稿日期: 2002-11-10。收修改稿日期: 2003-01-02。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20171031)。

* 通讯联系人。E-mail: yangpin@sxu.edu.cn.

第一作者: 杨 频, 男, 69 岁, 教授; 研究方向: 生物无机化学, 配位化学, 结构化学。

0. 1267, 单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a = 20.803(2)\text{Å}$, $b = 30.708(3)\text{Å}$, $c = 20.959(2)\text{Å}$, $\beta = 105.776(2)^\circ$, $Z = 8$, $V = 12885(2)\text{Å}^3$, $D_x = 1.132\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu = 0.755\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 4592$, $S = 1.376$, 差值电子密度最高和最低峰为 1.611Å^{-3} 和 -1.048Å^{-3} 。

CCDC: 197601。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

化合物的红外光谱与配体 Hbbimp 的红外光谱比较, 有明显的不同。Hbbimp 位于 $3100\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 处由酚羟基和氨基的伸缩振动形成的一系列宽峰和 $\delta_{\text{OH}}(1346.2\text{cm}^{-1})$, 在形成化合物后均消失, 且化合物中 3379.1cm^{-1} 出现了一个较强的氨基峰, 表明酚羟基脱质子, 酚氧与 Ni(II) 成键。化合物的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 为 1454.6cm^{-1} , 比自由配体 (1440cm^{-1}) 增大, 吸收峰向短波方向变化, 这表明咪唑环 C=N 上的 N 原子直接参与配位^[18]。配体中位于 1120.6cm^{-1} 处的叔氮的 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$, 在化合物中迁移到 1113.0cm^{-1} , 这表明叔氮原子与 Ni(II) 成键。由于金属-氮键的形成, 降低了叔氮中 C-N 的键力常数, 致使 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 向低频移动。在化合物中位于 3174.6cm^{-1} 处出现了醇羟基的伸缩振动峰, 1325.0cm^{-1} 和 1043.4cm^{-1} 出现了 δ_{OH} 和 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 伸缩振动峰, 说明乙醇分子参与配位, 但不能说明其配位方式(单桥、桥联)。

2.2 紫外光谱

化合物的紫外光谱中, $200\sim 300\text{nm}$ 的吸收带属

于配体的吸收峰, 314nm 处的紫外吸收归属于化合物中咪唑氮-Ni(II) 的电荷迁移, 485nm 处的紫外吸收归属于化合物中酚氧-Ni(II) 的电荷迁移, 656nm 处的吸收带为 $d-d$ 跃迁^[7]。

2.3 晶体结构

化合物的有关键长和键角分别列于表 1、2。在晶体解析的过程中, 我们发现一个晶体结构单元中含有两个化合物分子(如图 1), 其结构基本相同, 仅选取其中一个进行讨论。

两个中心金属镍均与桥联的酚氧、两个苯并咪唑氮、叔胺氮、氯离子和乙醇分子上的氧原子配位结合, 形成配位数为 6 的畸变的八面体构型。在镍离子的配位圈中, 桥联酚氧、两个苯并咪唑氮和乙醇上的氧原子处于赤道位置, 叔胺氮和氯离子处于轴向位置, 我们以 Ni1 金属配位中心为例来说明。处于轴向位置的叔胺 N(1) 与处于赤道位置的 N(2)、N(4)、O(1)、O(2) 的键角分别数据为: N(1)-Ni(1)-N(2), $81.7(5)^\circ$; N(1)-Ni(1)-N(4), $77.7(5)^\circ$; N(1)-Ni(1)-O(1), $89.8(4)^\circ$; N(1)-Ni(1)-O(2), $89.2(4)^\circ$ 。有两个角接近 90° , 另两个角与 90° 均有较大偏离。处于另一个轴向位置的 Cl(2) 与处于赤道位置的 N(2)、N(4)、O(1)、O(2) 的键角分别数据为: Cl(2)-Ni(1)-N(2), $98.1(4)^\circ$; Cl(2)-Ni(1)-N(4), $95.7(4)^\circ$; Cl(2)-Ni(1)-O(1), $97.0(3)^\circ$; Cl(2)-Ni(1)-O(2), $91.6(3)^\circ$, 只有一个角接近 90° , 其它三个角与 90° 均有较大偏离。三对处于对角位置原子的键角数据分别为: N(4)-Ni(1)-O(1), $164.9(5)^\circ$; N(2)-Ni(1)-O(2),

表 1 化合物的主要键长

Table 1 Selected Bond Distances(nm)

bond	dist.	bond	dist.	bond	dist.	bond	dist.
Ni1-N2	2.034(13)	Ni1-N4	2.095(13)	Ni1-O2	2.116(10)	Ni1-O1	2.137(9)
Ni1-N1	2.168(12)	Ni1-Cl2	2.383(4)	Ni2-N7	2.041(14)	Ni2-O3	2.077(10)
Ni2-N9	2.146(12)	Ni2-N6	2.175(12)	Ni2-O1	2.182(9)	Ni2-Cl1	2.380(4)
N1-C17	1.48(2)	N1-C8	1.490(19)	N1-C9	1.55(2)	N2-C18	1.35(2)
N2-C19	1.39(2)	N3-C18	1.32(2)	N3-C24	1.36(2)	N4-C10	1.274(19)
N4-C16	1.38(2)	N5-C10	1.37(2)	N5-C11	1.40(2)	N6-C26	1.456(18)
N6-C34	1.469(18)	N6-C25	1.470(18)	N7-C35	1.34(2)	N7-C36	1.38(2)
N8-C35	1.300(19)	N8-C41	1.39(2)	N9-C27	1.311(18)	N9-C33	1.408(18)
N10-C27	1.340(18)	N10-C28	1.36(2)	O1-C5	1.323(16)		
Ni3-N14	2.034(13)	Ni3-N12	2.113(14)	Ni3-O4	2.130(10)	Ni3-N11	2.136(13)
Ni3-O6	2.155(10)	Ni3-Cl4	2.376(5)	Ni4-N17	2.008(12)	Ni4-N19	2.080(12)
Ni4-O5	2.107(10)	Ni4-N16	2.143(12)	Ni4-O4	2.182(10)	Ni4-Cl3	2.383(4)
N11-C54	1.41(2)	N11-C53	1.464(19)	N11-C62	1.509(19)	N12-C55	1.31(20)
N12-C61	1.34(20)	N13-C56	1.36(3)	N13-C55	1.37(2)	N14-C63	1.30(2)
N14-C69	1.395(19)	N15-C63	1.30(2)	N15-C64	1.39(2)	N16-C79	1.477(18)
N16-C71	1.498(19)	N16-C70	1.523(18)	N17-C72	1.312(18)	N17-C73	1.391(19)
N18-C72	1.345(19)	N18-C78	1.383(19)	N19-C80	1.243(18)	N19-C81	1.387(18)
N20-C86	1.38(2)	N20-C80	1.386(19)	O4-C50	1.339(19)		

表 2 化合物的主要键角

Table 2 Selected Bond Angles(°)

bond	angle	bond	angle	bond	angle
N2-Ni1-N4	96.7(5)	N2-Ni1-O2	169.5(5)	N4-Ni1-O2	86.4(5)
N2-Ni1-O1	89.6(4)	N4-Ni1-O1	164.9(5)	O2-Ni1-O1	85.1(4)
N2-Ni1-N1	81.7(5)	N4-Ni1-N1	77.7(5)	O2-Ni1-N1	89.2(4)
O1-Ni1-N1	89.8(4)	N2-Ni1-Cl2	98.1(4)	N4-Ni1-Cl2	95.7(4)
O2-Ni1-Cl2	91.6(3)	O1-Ni1-Cl2	97.0(3)	N1-Ni1-Cl2	173.2(4)
N7-Ni2-O3	170.6(5)	N7-Ni2-N9	99.4(5)	O3-Ni2-N9	83.8(4)
N7-Ni2-N6	81.9(5)	O3-Ni2-N6	90.3(4)	N9-Ni2-N6	76.9(5)
N7-Ni2-O1	88.1(4)	O3-Ni2-O1	86.6(4)	N9-Ni2-O1	163.9(4)
N6-Ni2-O1	90.3(4)	N7-Ni2-Cl1	95.7(4)	O3-Ni2-Cl1	92.7(3)
N9-Ni2-Cl1	96.8(4)	N6-Ni2-Cl1	172.7(4)	O1-Ni2-Cl1	96.5(3)
C5-O1-Ni1	111.5(8)	C5-O1-Ni2	112.3(8)	Ni1-O1-Ni2	136.1(5)
C44-O2-Ni1	124.6(10)	C42-O3-Ni2	121.7(9)	N12-Ni3-O4	168.2(6)
N14-Ni3-N12	97.5(5)	N14-Ni3-O4	86.8(4)	N12-Ni3-O6	86.7(4)
O4-Ni3-N11	92.7(5)	N14-Ni3-O6	167.5(5)	N14-Ni3-Cl4	99.9(4)
O4-Ni3-O6	86.9(4)	N11-Ni3-O6	87.1(5)	N11-Ni3-Cl4	171.4(4)
N12-Ni3-Cl4	94.1(5)	O4-Ni3-Cl4	96.4(3)	N17-Ni4-O5	89.3(5)
O6-Ni3-Cl4	96.0(3)	N17-Ni4-N19	96.6(5)	N17-Ni4-O4	85.9(4)
N19-Ni4-O5	89.3(5)	O5-Ni4-N16	87.4(4)	N16-Ni4-O4	90.8(4)
N19-Ni4-O4	167.4(5)	O5-Ni4-O4	86.0(4)	O5-Ni4-Cl3	91.4(3)
N17-Ni4-Cl3	99.1(4)	N19-Ni4-Cl3	94.6(4)	C50-O4-Ni3	114.3(9)
N16-Ni4-Cl3	171.8(4)	O4-Ni4-Cl3	97.2(3)	C87-O5-Ni4	123.0(10)
C50-O4-Ni4	114.0(9)	Ni3-O4-Ni4	131.6(5)		
C89-O6-Ni3	127.9(9)				

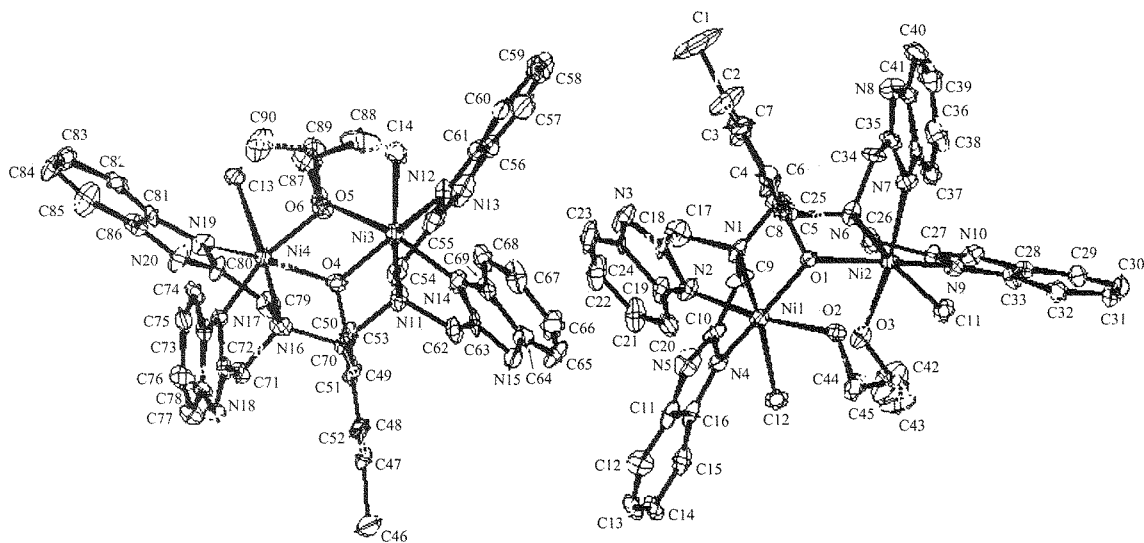


图 1 化合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of compound

169.5(5)°; N(1)-Ni(1)-Cl(2), 173.2(4)°, 这些数据与 180°均有较大偏离, 由此可见, Ni(II)配位中心为畸变的八面体结构。

Ni-N 键长比较典型。Ni(II)与叔胺氮的键长较长, 分别为 2.168(12) Å (Ni1-N4) 和 2.175(12) Å (Ni2-N6), 其值比较相近; 然而在铜的配合物 [Cu₂(bbimp)(H₂O)₂](ClO₄)₃ 中^[8], 一个 Cu-叔胺氮的键长 [(2.26(2) Å)] 比另一个 Cu-叔胺氮的键长

[(2.06(2) Å)] 大许多。Ni2-Ni7 和 Ni1-N2 键长分别为 2.041(14) Å 和 2.034(13) Å, Ni2-N9 和 Ni1-N4 键长分别为 2.146(12) Å 和 2.095(13) Å, 它们的值都比较相近, 略有不同可能与苯并咪唑环位置不同造成的空间位阻不同有关。

两个 Ni(II) 以 C5...O1 为轴, 形成 C2 对称结构, 这可以从 Ni(Ni1, Ni2)-O1 的键长和 C5-O1-Ni 的键角看出。O1-Ni1 和 O1-Ni2 的键长为 2.137(9) Å 和

2.182(9) Å, 其值很相近; 然而在铜的配合物^[8]中酚氧-铜 (Cu1, Cu2) 的键长差别很大 [2.28(1) Å 和 1.92(1) Å]。C5-O1-Ni(Ni1, Ni2) 键角分别为 111.5(8)° 和 112.3(8)°, 两个键角大致相等; Ni1--O1-Ni2 的键角为 136.1(4)°, 三个键角总和约为 360°。从表 1、2(化合物的主要键长和键角), 可看出 O1-Ni(1) - 构成八面体的原子与对应的 O1-Ni(2) - 构成八面体的原子的键角大致相同, 同时 Ni(1) - 构成八面体的原子与对应的 Ni(2) - 构成八面体的原子的键长也大致相同。由此可见, 两个 Ni(II) 配位环境相似。

通过 X-射线单晶衍射确定化合物结构后, 无疑为我们以后研究化合物与核酸的作用机理提供了可靠的依据。

参 考 文 献

- [1] Strater N., Lipsomb W. N., Klablunder T. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **35**, 2024.
- [2] Wilcox D. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**, 2435.
- [3] Mckee V., Dagdigian J. V., Bau R., Reed C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**, 7000.
- [4] Mckee V., Zvagulis M., Dagdigian J. V. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**, 4765.
- [5] Sorrell T. N., Jameson, D. L., O'connor C. J. *Inorg. Chem.*, **1984**, **23**, 190.
- [6] Suzuki M., Uehara A. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, **87**, L29.
- [7] Berends H. P., Stephan D. W. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**, 749.
- [8] Berends H. P., Stephan D. W. *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, **99**, 53.
- [9] Nie Hanlin, Aubin S. M. J., Mashuta M. S. et al *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 2382.
- [10] Stenkamp R. E., Sieker L. C., Jensen L. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**, 618.
- [11] Sheriff R. E., Hendrickson W. A., Smith J. L. *J. Mol. Biol.*, **1987**, **197**, 273.
- [12] Homes M. A., Trong I. L., Turlly S., Sieker et al *J. Mol. Biol.*, **1991**, **218**, 583.
- [13] Nordlund P., Sjöberg B. M., Eklund H. *Nature*, **1990**, **345**, 593.
- [14] Rosenzweig A. C., Frederick C. A., Lippard S. J. et al *Nature*, **1993**, **366**, 537.
- [15] Schnaith L. M. T., Hanson R., Que L. Jr. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 569.
- [16] Yashiro M., Ishikubo A., Komiyama M. *Chem. Commun.*, **1997**, 83.
- [17] Branum M. E., Tipton A. K., Que L. Jr. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 1898.
- [18] WANG Li-Ge(王立格), WANG Zhuo-Yuan(王卓渊), LIU Sheng-Gui(刘生桂) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chinese Research and Application)*, **2002**, **14**(3), 313.

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Binuclear Nickel(II) Complex $[\text{Ni}_2(\text{bbimp})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

YANG Pin* ZHOU Chun-Qiong LI Shu-E ZHU Miao-Li

(Institute of Molecular Science, University of Shanxi, Taiyuan 030006)

A new complex with binuclear nickel(II) complex $[\text{Ni}_2(\text{bbimp})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bbimp = 2, 6-bis[bis(2-benzimidazolylmethyl)]aminomethyl-4-methylpheno) (o) had been synthesized and characterized by elementary analysis, IR and UV. The molecular structure of the title complex was determined by X-ray single crystal diffraction method. The crystal is monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a = 20.803(2)\text{Å}$, $b = 30.708(3)\text{Å}$, $c = 20.959(2)\text{Å}$, $\beta = 105.776(2)^\circ$, $Z = 8$, $V = 12885(2)\text{Å}^3$, $D_x = 1.132\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 0.755\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 4592$, $R_1 = 0.1267$, $S = 1.376$. It was showed that the nickel(II) cation is the central ion of a distorted octahedral coordination with two N belonging to benzimidazole, a bridging phenolate O, a N of tertiary amine, a Cl anion, and an O of an ethanol molecule. Two nickel(II) cations in a molecular structure had the same coordinated environment. CCDC: 197601.

Keywords: 2, 6-bis[bis(2-benzimidazolylmethyl)]aminomethyl-4-methylphenol(Hbbimp)
binuclear nickel(II) complex synthesis crystal structure