

三(2-苯并咪唑亚甲基)胺硝酸镍(II)配合物的合成及结构

缪方明* 周卫红 韩建国 樊志 王瑾玲

(天津师范大学晶体化学研究所, 天津 300074)

王宏根 姚心侃

(南开大学中心实验室, 天津 300071)

霍建忠 乔艳红

(天津师范大学实验中心, 天津 300074)

三(2-苯并咪唑亚甲基)胺简称NTB与Ni(II)的硝酸盐形成配合物 $C_{28}H_{35}N_9O_9S_2N_i$ 。本文报道其合成, 红外光谱及晶体结构。该化合物为三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=9.650(3)$, $b=12.716(2)$, $c=14.436\text{\AA}$, $\alpha=11.46(2)$, $\beta=91.66(3)$, $\gamma=97.55(2)$, $V=1718(2)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $F(000)=793$, $D_c=1.48\text{ g/cm}^3$, $M_r=764.18$, $\mu=0.748\text{ mm}^{-1}$ 。用CAD4四圆衍射仪, MoK α 射线收集数据。结构由重原子法解出。全矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子 $R=0.065$, $R_w=0.072$ 。结果表明, 晶体中每个Ni(II)与NTB的四个N原子及水分子的O原子配位, 形成扭曲的三角双锥构型。Ni位于结构的中心。

关键词: NTB 镍 合成 晶体结构

超氧化物歧化酶(SOD)是机体防御系统的成员之一, 它能催化超氧阴离子自由基的歧化反应, 从而消除该自由基。经过长期研究与探索, 人类已经从牛和人的红细胞、马肝和酵母中得到Cu-Zn SOD, 并完成了全部氨基酸顺序的测定工作^[1-3]。SOD的活性中心主要是过渡金属配合物, 金属离子与组氨酸及其残基上的氮配位^[4-6]。为了探讨该类配合物的合成、性质、结构与应用之间的关系, 作为系列研究的一部分, 本文报道了配体和Ni配合物的合成, 红外光谱表征及晶体结构。

实验部分

1 配体的合成及测定

本文参照文献[7]的方法合成了配体NTB。进行了元素分析和红外光谱分析, 培养了单晶, 测定了单晶体的结构^[9]。

2 配合物的合成及测定

将0.291g(0.001mol)的Ni(NO₃)₂·6H₂O溶于适量热甲醇中, 搅拌下加入0.407g(0.001mol)配体NTB, 保持温度在50℃, 搅拌10min, 静置, 冷却。粗品用冷甲醇洗涤, 干燥, 重

收稿日期: 1995-07-11。

天津市高等教育局重点学科资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 缪方明, 男, 60岁, 教授, 博士生导师。主要研究方向: 结构化学及分子设计。

结晶, 得绿色粉末。其元素分析结果见表 1:

表 1 配合物元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data of the Complex

	C	N	H
found (calc.)	43.97(43.53)	16.12(15.95)	4.58(4.92)

测定方法: 使用 PERKIN-ELMER 2400 ELEMENTAL ANALYSER (美国) 测得。

3 单晶培养和结构解析

粉末状配合物溶于热 DM SO (二甲亚砜) 中, 成为饱和溶液, 室温下过滤, 静置, 数天后得绿色透明晶体。取一大小约为 $0.28 \times 0.3 \times 0.3$ mm 的单晶用于衍射实验, 在 Enraf-Nonius CAD 4 衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo-K α 射线在 $2^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ 范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 共收集到 4952 个衍射点, 其中 4728 个独立衍射点, 2209 个 $I > 3\sigma(I)$ 的点参加修正。最终的偏离因子: $R = 0.065$ 和 $R_w = 0.072$ 。最终的差值图上, 最高电子密度峰为 $0.84 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 。

结 果 与 讨 论

1 红外光谱

用 PE 1730 型红外付立叶变换光谱仪(美国), 测定配体和配合物的红外光谱。其部分红外吸收频率见表 2:

表 2 配体和配合物的重要 IR 吸收频率(cm^{-1})

Table 2 Significant IR Absorption Frequencies(cm^{-1}) of the Ligand and the Complex

	ligand	complex
$\nu_{\text{N-H}}$	3300-3500	3200-3500
$\delta_{\text{N-H}}$	1640	1625, 1595
$\nu_{\text{C=N (imazole)}}$	1460	1474, 1453
$\nu_{\text{C-N (aromatic amine)}}$	1275	1280
$\delta_{\text{C-H (Ph-H)}} + \delta_{\text{N-H (non-polar)}}$	760	744
$\nu_{\text{N-H}}$	/	273-274
$\nu_{\text{NO}_3^-}$	/	1385, 1045

从上表数据可看出, Ni 配合物 IR 数据与配体的很接近, 而且在 $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ 均出现很强的氢键, 但由于配合物中咪唑 N 与金属离子发生配位, 从而使咪唑 C=N 伸缩及氨基变形振动发生分裂并向低波数方向位移, 这些均表明咪唑 N 原子参加了配位。

2 结构与讨论

晶体的非氢原子坐标及各向异性热参数列于表 3, 部分键角及键长列于表 4。配阳离子的结构透视图和晶胞的堆积图见图 1 和图 2。二甲亚砜、苯环和硝酸根部分的键长、键角值均在正常范围之内^[6]。

表3 非氢原子的原子坐标和热参数

Table 3 Atom ic Coordinate of Non-Hydrogen Atoms and Their Thermal Parameters

atom	x	y	z	B _{eq}
N i(1)	0.0392(2)	0.3412(1)	0.2166(1)	3.6(3)
O (0)	-0.1632(7)	0.2694(6)	0.1966(5)	3.9(2)
N	0.2731(9)	0.4187(7)	0.2410(6)	3.3(2)
C (1)	0.356(1)	0.3270(9)	0.2276(9)	4.1(3)
N (1)	0.1330(9)	0.2717(7)	0.2563(6)	3.4(2)
N (2)	0.3251(9)	0.1597(7)	0.2964(7)	4.0(2)
C (11)	0.213(1)	0.0896(9)	0.3176(8)	4.0(3)
C (12)	0.212(2)	0.002(1)	0.3627(9)	5.6(4)
C (13)	0.079(1)	-0.050(1)	0.378(1)	6.5(4)
C (14)	-0.043(1)	-0.010(1)	0.352(1)	5.6(4)
C (15)	-0.043(1)	0.0804(9)	0.3090(9)	4.1(3)
C (16)	0.095(1)	0.1288(9)	0.2931(8)	3.6(4)
C (17)	0.272(1)	0.2359(9)	0.2610(8)	3.4(3)
C (2)	0.294(1)	0.482(2)	0.3394(8)	3.8(3)
N (3)	0.143(1)	0.6106(8)	0.4306(9)	3.9(2)
N (4)	0.0334(9)	0.4660(7)	0.3266(6)	3.3(2)
C (21)	0.000(1)	0.6136(9)	0.4355(8)	3.8(3)
C (22)	-0.071(1)	0.689(1)	0.4922(9)	4.9(3)
C (23)	-0.216(1)	0.670(1)	0.4794(8)	5.1(3)
C (24)	-0.287(2)	0.578(1)	0.4168(9)	5.3(3)
C (25)	-0.217(1)	0.502(1)	0.3607(8)	4.2(3)
C (26)	-0.069(1)	0.5236(9)	0.3712(7)	3.2(3)
C (27)	0.157(1)	0.5210(9)	0.3635(8)	3.6(3)
C (3)	0.303(1)	0.489(1)	0.1715(8)	4.1(3)
N (5)	0.0873(9)	0.3746(7)	0.0888(6)	3.2(2)
N (6)	0.232(1)	0.4541(7)	-0.0028(7)	4.1(2)
C (31)	0.027(1)	0.3469(9)	-0.0031(7)	3.2(3)
C (32)	-0.096(1)	0.2811(9)	-0.0395(8)	3.8(3)
C (33)	-0.124(1)	0.266(1)	-0.1394(9)	5.2(4)
C (34)	-0.031(2)	0.317(1)	-0.1950(9)	5.6(4)
C (35)	0.091(1)	0.384(1)	-0.1602(9)	5.1(3)
C (36)	0.118(1)	0.3966(9)	-0.0599(9)	4.0(3)
C (37)	0.208(1)	0.4378(9)	0.0868(8)	3.8(3)
N (11)	0.641(1)	0.2000(9)	0.4092(8)	5.6(3)
O (11)	0.736(1)	0.184(1)	0.4612(8)	8.6(3)
O (12)	0.595(1)	0.2872(8)	0.4215(9)	8.2(3)
O (13)	0.5867(9)	0.1238(7)	0.3427(7)	6.5(3)
N (12)	0.580(1)	0.3219(8)	0.0506(8)	4.9(3)
O (21)	0.532(1)	0.3657(9)	-0.0086(9)	8.3(3)
O (22)	0.558(9)	0.2257(7)	0.0498(8)	6.9(3)
O (23)	0.6589(9)	0.3840(7)	0.1167(7)	5.8(2)
S (1)	0.2632(4)	0.0062(6)	0.9450(5)	5.8(1)
O (1)	0.146(1)	-0.0845(7)	0.9164(9)	5.9(3)
C (4)	0.310(2)	0.006(1)	1.066(1)	7.7(5)
C (5)	0.183(2)	0.125(1)	0.963(1)	7.3(5)
S (2)	0.5205(6)	0.1908(5)	0.6997(4)	10.7(2)
O (2)	0.428(2)	0.125(1)	0.592(1)	13.9(6)
C (6)	0.410(2)	0.709(1)	0.306(1)	7.3(4)
C (7)	0.385(2)	0.208(2)	0.759(2)	17.2(9)

$$B_{eq} = 4/3 [a^2 B(1, 1) + b^2 B(2, 2) + c^2 B(3, 3) + ab \cos \gamma B(1, 2) + ac \cos \beta B(1, 3) + bc \cos \alpha B(2, 3)]$$

Instruction about Table 1: N (11), O (11), O (12), N (12), O (21), O (22), O (23) are from NO₃, S (1), O (1), C (4), C (5), S (2), O (2), C (6), C (7) are from DM SO₄, O from H₂O.

表4 部分键长及键角

Table 4 Selected Bond Distances and Angles

bond distances(Å)			
N i(1)-O	2.030(2)	N i(1)-N	2.330(6)
N i(1)-N (1)	2.033(7)	N i(1)-N (4)	2.017(6)
N i(1)-N (5)	2.028(6)	N-C (1)	1.486(9)
N-C (2)	1.483(9)	N-C (3)	1.478(9)
bond angles(°)			
O-N i(1)-N	178.2(2)	O-N i(1)-N (1)	100.9(2)
O-N i(1)-N (4)	103.2(2)	O-N i(1)-N (5)	104.2(2)
N-N i(1)-N (1)	77.5(2)	N-N i(1)-N (4)	77.6(2)
N-N i(1)-N (5)	76.7(2)	N (1)-N i(1)-N (4)	111.4(2)
N (1)-N i(1)-N (5)	116.0(2)	N (4)-N i(1)-N (1)	118.5(2)
N i(1)-N-C (1)	106.2(4)	N i(1)-N-C (2)	107.8(4)
N i(1)-N-C (3)	108.1(4)	C (1)-N-C (2)	110.9(6)
C (1)-N-C (3)	112.3(6)	C (2)-N-C (3)	111.4(6)

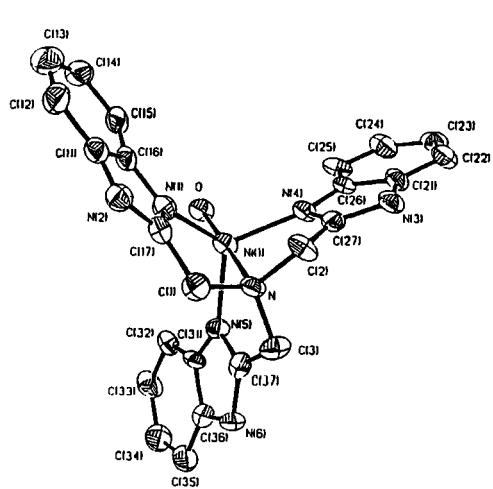


图1 配位阳离子结构示意图

Fig. 1 Structure of coordinated cation

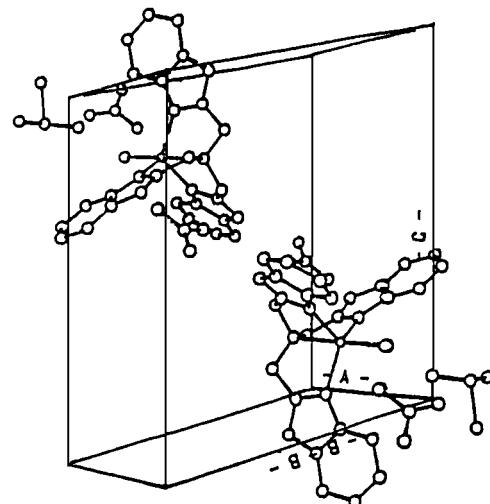


图2 晶胞堆积图

Fig. 2 Compositon of crystal cell

由结果知,在此Ni配合物的每个晶胞中含有两个中心对称的分子,每个分子又是由一个Ni(NTB)²⁺,两个NO₃⁻,两个DM SO溶剂和一个水所组成的。在阳离子部分,三个苯并咪唑部分为互成角度的最小二乘平面,它们的夹角为63.96°,68.31°,58.95°;较接近60°;O-Ni(1)-N (1)键角为178.2(2),表明整个阳离子部分具有以O-Ni(2)-N为轴的C_{3v}对称性。在配合物中,N(1),N(4),N(5)为一平面,O,N分居此平面的上下,形成一个扭曲的三角双锥构型。中心原子Ni(1)与配体上的N,N(1),N(4),N(5)及一个水分子的O配位,其配位键角(Å)如下:两个a键:Ni(1)-N 2.330(6)和Ni(1)-O 2.030(2);三个e键:Ni(1)-N (1) 2.033(7),Ni(1)-N (4) 2.017(6)和Ni(1)-N (5) 2.028(6)。

从与中心原子Ni有关的键角看出,与N配位键角明显地小于与O配位键角(相差20多度)。另一方面,与配位比较,配合物中三个苯并咪唑部分呈张开趋势(见以下键角数据:0)。

表 5 配体和配合物的部分键角

Table 5 Selected Bond Angles of Ligand and Complex

	complex	ligand
C (1)-N-C (2)	110.9(6)	109.0(2)
C (1)-N-C (3)	112.3(6)	112.1(2)
C (2)-N-C (3)	114.4(6)	110.8(2)

这两种现象表明配合物的构象与配体相比发生明显变化。这种变化显然是由于电子效应和空间效应而产生的。

在单胞中, 配合物分子中的水分子氧和阳离子部分的氮分别与溶剂中氧原子形成氢键, 形成氢键的原子及氢键距离如下: (单位: Å)

分子内: N (2) · · O (13) 2.713

分子间: O (0)^b · · O (23) 2.759; O (0)^b · · O (1)^c 2.611; N (3)^d · · O (11) 2.845

对称操作: b: 1+ x, y, z; c: 1- x, 1- y, z; d: 1- x, 1- y, z。

这表明整个晶体中除了范德华引力外, 还靠氢键力来维系。

参 考 文 献

- [1] 王夔等, 生命化学中的微量元素, 中国计量出版社, 148(1992).
- [2] 曹锡清, 生物化学与生物物理进展, 2, 17(1986).
- [3] 劲懋昭, 生物无机化学, 农业出版社, 270(1988).
- [4] Valentine, J. S., de Freitas, D. M., *J. Chem. Educ.*, **62**, 990(1985).
- [5] Richardson, J. S., Thomas, K. A., Rubin, B. H., Chardson, D. C., *Proc Natl Acad Sci U. S. A.*, **72**, 1349(1975).
- [6] Fee, J. A., Briggs, R. G., *Biochim. Biophys Acta*, 400, 439-450(1975).
- [7] Marabella, C. P., Enemark, J. H., Newton, W. E., Ncdonald, J. W., *Inorg. Chem.*, **21**(2), 623(1982).
- [8] Wells, A. F., Structural Inorganic Chemistry, Fifth Edition, Oxford Publications
- [9] 周卫红, 第六届全国 X 射线分析学术会议, A-16(1995).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF NICKEL NITRATE DONATED BY TRIS(2-BENZIMIDAZYL METHYL) AMINE

Miao Fangming Zhou Weihong Han Jianguo Fan Zhi Wang Jinling

(Institute of Chemical Crystallography, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

Wang Honggen Yao Xinkan

(Central Laboratory of Nankai University, Tianjin 300071)

Huo Jianzhong Qiao Yanhong

(Laboratorial Centre of Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

The complex $C_{28}H_{35}N_9O_9S_2N$ was prepared by tris(2-benzimidazyl methyl) amine with nickel nitrate. The synthesis, IR spectrum properties and the crystal structure are reported now.

The crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$ (No. 2) with $a = 9.650(3)$, $b = 12.716(2)$, $c = 14.436\text{\AA}$, $\alpha = 101.46(2)$, $\beta = 91.66(3)$, $\gamma = 97.55(2)$, $V = 1718(2)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.48 \text{ g/cm}^3$, using the CAD4 diffractometer and MoK α diffraction. The crystal structure is determined by the Patterson and Fourier synthesis, Full-matrix least-square refinements, lead to the reliability factor $R = 0.065$, $R_w = 0.072$.

The nickel atom is coordinated with the four nitrogen atoms from the NTB and one oxygen atom from a H_2O molecule to form a distorted trigonal-bipyramidal, where the nickel (II) sits in the centre of the configuration.

Keywords: NTB nickel synthesis crystal structure