

2-[[(4-吡啶) 甲基] 硫]-1*H*-苯并咪唑 Ni(II) 配合物的合成、 晶体结构及热稳定性

刘家成* 洪慧琴 宋雪艳 楚朝霞 陈立伟

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室,
西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要: 本文报道了 $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ ($\text{L}=2\text{-}[[(4\text{-吡啶}) \text{甲基}] \text{硫}]\text{-}1\text{H}\text{-苯并咪唑}$) 配合物的合成, 并通过 IR、X-射线单晶衍射、热稳定性进行了表征。晶体结构测试表明: 该配合物属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, 晶胞参数: $a=0.944\ 20(12)\ \text{nm}$, $b=1.357\ 33(17)\ \text{nm}$, $c=1.341\ 64(17)\ \text{nm}$, $\beta=97.983\ 0(10)^\circ$, $V=1.702\ 8(4)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $F(000)=748$, $D_c=1.407\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{Final GooF}=1.027$, $R_1=0.046\ 8$, $wR_2=0.107\ 1$ 。中心 Ni(II) 原子采用六配位, 分别与 2 个 2-[[(4-吡啶) 甲基] 硫]-1*H*-苯并咪唑上的 2 个 N 原子, 2 个硫氰酸根的 2 个 N 原子和 2 个甲醇分子上的 2 个 O 原子进行配位。在 Ni(II) 基本配位单元之间存在 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键, 形成一维双链堆积结构。

关键词: 镍(II)配合物; 硫氰酸根; 晶体结构; 热稳定性分析

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1077-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Ni(II) Complex with 2-[[(4-Pyridyl)methyl]thio]-1*H*-benzimidazole

LIU Jia-Cheng* HONG Hui-Qin SONG Xue-Yan CHU Zhao-Xia CHEN Li-Wei

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education,

Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A nickel(II) complex $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ ($\text{L}=2\text{-}[[(4\text{-Pyridyl}) \text{methyl}] \text{thio}]\text{-}1\text{H}\text{-benzimidazole}$) was synthesized and characterized by IR spectra, X-ray diffraction and TG analysis. Crystal data for this complex: monoclinic, space group $P2_1/n$, $a=0.944\ 20(12)\ \text{nm}$, $b=1.357\ 33(17)\ \text{nm}$, $c=1.341\ 64(17)\ \text{nm}$, $\beta=97.983\ 0(10)^\circ$, $V=1.702\ 8(4)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $F(000)=748$, $D_c=1.407\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{Final GooF}=1.027$, $R_1=0.046\ 8$, $wR_2=0.107\ 1$. The crystal structure shows the nickel(II) atom is six-coordinated with two nitrogen atoms from two 2-[[(4-Pyridyl)methyl]thio]-1*H*-benzimidazole, the other two nitrogen atoms from two thiocyanate radical and two oxygen atoms from methanol molecules. The double-chain one dimensional motifs are formed by hydrogen bonds $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ connecting different nickel(II) units. CCDC: 792992.

Key words: nickel(II) complex; thiocyanate radical; crystal structure; thermal stability analysis

苯并咪唑类化合物是 1 种含有 2 个氮原子的苯并杂环化合物, 它的衍生物及其金属配合物都具有良好的生物活性, 可作为药物中间体^[1-3]。由于苯并咪唑具有 1 个含孤对电子的氮原子, 能够键合 1 个质子形成质子化阳离子, 从而使苯并咪唑类化合

物具有很强的配位能力, 所以苯并咪唑及其衍生物作为有机配体越来越引起人们的关注^[4-5]。而对 2-[[(4-吡啶) 甲基] 硫]-1*H*-苯并咪唑, 由于其有 3 个氮原子和 1 个硫原子, 不但能够以配位键键合金属离子, 也可以以丰富的氢键作用来拓展化合物的结

收稿日期: 2010-10-13。收修改稿日期: 2011-02-10。

国家自然科学基金(No.20871099); 甘肃省自然科学基金(No.0710RJZA113)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jcliu8@nwnu.edu.cn

构,并且通过改变外界条件能够创造出多种配位模式来构筑配位聚合物,使其及其衍生物在药学上用途广泛,尤其对癌症的治疗有显著作用^[6]。镍是生物体中必需的痕量元素,能够促进铁的吸收、红细胞的增长和氨基酶的合成,其配合物在生物、材料、催化、光学性质、磁学性质等方面具有重要的研究意义^[7-10]。近 20 多年来,镍的生物无机化学成为生物学和化学研究的活跃领域,使得与镍酶有关的配合物化学也得到发展。已报道的由 2 个柔性原子连结的双吡啶或双苯并咪唑对称配体配位的镍配合物,显示出丰富的配位结构和特殊的性能^[11-13],但由 2 个柔性原子连结的吡啶和苯并咪唑的不对称分子配位的镍化合物目前还没有报道过。本文以 2-[[4-吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑为配体,合成了镍配合物 $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$,通过 X-单晶衍射测定了它的结构,并对其热稳定性进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

所用试剂除 2-巯基苯并咪唑自备外均为市售分析纯试剂。

样品测定:FTS-3000 型红外光谱仪 (KBr 压片),Bruker 公司 APEX CCD II 型 X-单晶衍射仪, varioELcube superuser 元素分析仪,PERKINELMER TG/DTA6300 热重分析仪。

1.2 配体的合成

2-巯基苯并咪唑按文献^[14]合成。

配体 2-[[4-吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑的合成参照文献^[15-17]并将其进行改进,使更适应“绿色化学”的要求。具体过程:将 1.0 g (6.66 mmol) 2-巯基

苯并咪唑(自制),0.95 g (23.79 mmol)氢氧化钠,30 mL 乙醇,10 mL 水混合搅拌 30 min,然后加入 1.12 g (6.84 mmol)对氯甲基吡啶盐酸盐并回流 8 h。减压浓缩混合溶液,然后加入 50 mL 水,用冰醋酸调节 pH 至 5,出现白色沉淀,过滤,干燥,水重结晶。产率:81%。

1.3 配合物的合成

称取 24.1 mg (0.1 mmol) 2-[[4-吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑和 24.3 mg (0.25 mmol)硫氰酸钾溶于 5 mL 无水甲醇中,另称取 23.7 mg (0.1 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL 无水乙醇中,将这 2 种溶液混合在一起搅拌 0.5 h 后过滤得到淡绿色溶液置于室温下自然挥发,1 周后析出适合于 X-射线单晶结构分析的绿色晶体。产率 58%。元素分析按 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NiN}_8\text{O}_2\text{S}_4$ 计算值(%):C 49.94,N 15.53,H 4.19;实验值(%):C 49.73,N 15.71,H 3.98。

1.4 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.25 mm×0.24 mm×0.22 mm 的标题配合物单晶样品,在 Bruker SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$),以 ω 扫描方式在 $2.14^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 9 540 个衍射数据,其中独立衍射数据 2 856 个($R_{\text{int}} = 0.047\,2$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 2 037 个。晶体结构采用 SHELX-97 程序^[18-19]由直接法解出,采用 SHELXL-97 程序^[18-19],对结构进行全矩阵最小二乘法精修,以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。晶体学数据详见表 1。

CCDC:792992。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NiN}_8\text{O}_2\text{S}_4$	<i>Z</i>	2
Formula weight	721.57	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.407
Temperature / K	296(2)	<i>F</i> (000)	748
Wavelength / nm	0.071 073	Crystal size / mm	0.25×0.24×0.22
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	$-10 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
Space group	$P2_1/n$	Reflections collected	9 540
<i>a</i> / nm	0.944 20(12)	Independent reflections (R_{int})	2 856 (0.047 2)
<i>b</i> / nm	1.357 33(17)	Final GooF	1.027
<i>c</i> / nm	1.341 64(17)	$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.046 8, 0.095 6
$\beta / (^\circ)$	97.983 0(10)	R_1, wR_2 (all data)	0.073 8, 0.107 1
<i>V</i> / nm ³	1.702 8(4)		

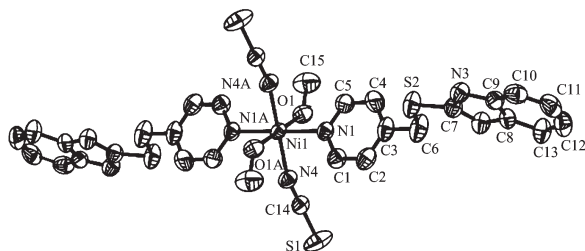
2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题化合物的红外光谱主要特征峰的归属: 1 347、1 433、1 419 cm^{-1} 为氮杂芳环 C-N 键的伸缩振动吸收, 2 977 cm^{-1} 为芳环上 C-H 伸缩振动吸收, 1 614、1 559、1 498、1 433 cm^{-1} 为芳环骨架伸缩振动吸收, 746 cm^{-1} 为芳环上的 C-H 变形振动吸收, 3 169 cm^{-1} 为-OH 的伸缩振动吸收。在配体中 1 409 cm^{-1} 为吡啶环上 C-N 伸缩振动, 由于在配合物中和金属配位, 使得 C-N 吸收峰向高波数移动并变宽, 为 1 419 cm^{-1} 。与配体的红外光谱有明显不同的是, 在 2 100 cm^{-1} 处出现-NCS 的特征伸缩振动吸收峰。

2.2 晶体结构

配合物分子结构见图 1 和图 2, 主要键长和键角列于表 2。



Symmetry code: A: $-x, 2-y, 1-z$

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the complex

Ni1-N4	0.2022 (3)	Ni1-O1	0.210 2(2)	Ni1-N1	0.213 4(3)
C1-N1	0.133 3(4)	C14-N4	0.116 4(4)		
N4-Ni1-O1	88.87(11)	N4A-Ni1-O1	91.13(11)	O1-Ni1-N1A	89.21(10)
N4A-Ni1-O1A	88.87(11)	N4-Ni1-O1A	91.13(11)	O1-Ni1-N1	90.79(10)
N4A-Ni1-N1A	89.10(11)	N4-Ni1-N1A	90.90(11)	O1A-Ni1-N1	89.21(10)
O1A-Ni1-N1A	90.79(10)	N4A-Ni1-N1	90.90(11)	N4-Ni1-N1	89.10(11)

Symmetry code: A: $-x, 2-y, 1-z$.

配合物中 2 个对称的 2-[[4-(吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑配体中, 与 Ni(II)原子直接配位的 2 个吡啶环平行, 吡啶环平面与赤道平面的夹角是 86.64° 。由于存在立体位阻, 苯并咪唑环和吡啶环不共面, 其夹角是 77.85° 。配合物中阴离子 NCS $^{-}$ 直接参与配位, 甲醇以中性分子参与配位。

配合物中还存在氢键作用, 2-[[4-(吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑中苯并咪唑环上的 N2 原子与另 1 个

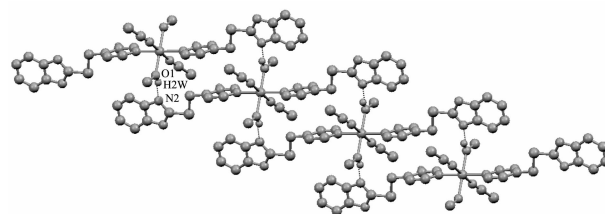


图 2 标题配合物的一维链状结构

Fig.2 One-dimensional chain structure of the title complex

从晶体结构图 1 可知, 配合物由中心镍原子, 2-[[4-(吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑, 硫氰酸根及甲醇分子构成。中心 Ni(II)原子采用六配位, 分别与 2 个 2-[[4-(吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑上的 2 个 N 原子, 2 个硫氰酸根的 2 个 N 原子和 2 个甲醇分子上的 2 个 O 原子配位, 形成六配位的八面体。其中, N4、N4A、O1、O1A 处于赤道位置(Ni1-N4 0.202 2(3) nm, Ni1-O1 0.210 2 (2) nm), N1、N1A 处于轴向位置(Ni1-N1 0.213 4(3) nm)。由于 O 与 Ni 的配位能力比 N 与 Ni 的配位能力强, 因此, Ni-N 键也较 Ni-O 键长^[20]。Ni1-N4 的键长明显比 Ni1-O1 的键长短, 这是由于 N4 属于带 1 个负电荷的 NCS $^{-}$ 上的配位原子, 配体的负电性越高, 与金属离子的静电作用越大, 键长越短。键角 N4-Ni1-O1 是 $88.87(11)^{\circ}$, O1-Ni1-N1 是 $90.79(10)^{\circ}$, N4-Ni1-N1 是 $89.10(11)^{\circ}$, 接近 90° 。以上数据表明: 以 Ni1 为中心, N4A-N4, N1A-N1, O1A-O1, 基本两两垂直, 形成 1 个中心对称结构。

配合物中 1 个甲醇分子的 O1 原子通过氢键连接, N2...H2W-O1 键长是 0.273 4 nm, 键角是 165.67° 。由于分子间氢键的存在使配合物分子间形成一维双链结构(如图 2 所示), 这种分子间的氢键连接对化合物的稳定起到一定的作用^[21]。

2.3 配合物热稳定性分析

图 3 为标题配合物热稳定性分析(TG), 研究表明: 标题配合物在空气气氛中, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}\cdot$

min^{-1} , 在室温至 900 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的失重分为 3 个阶段进行。35~185 $^{\circ}\text{C}$ 为第一阶段, 失重率约为 9.01%, 对应失去的可能是配合物的 2 个甲醇分子 (理论值为 8.87%); 185~420 $^{\circ}\text{C}$ 为第二阶段, 失重率为 38.68%, 对应失去的可能是配合物的 2 个硫氢酸根和部分 2-[(4-吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑; 420~780 $^{\circ}\text{C}$ 为第三阶段, 失重率为 43.92%, 对应失去的可能是配合物中剩余部分的 2-[(4-吡啶)甲基]硫]-1*H*-苯并咪唑。二、三阶段累计失重率为 82.60% (理论值为 82.99%)。由于在空气气氛中, 最终产物为氧化镍, 最终的残余物残留率为 8.39% (理论值为 8.14%)。

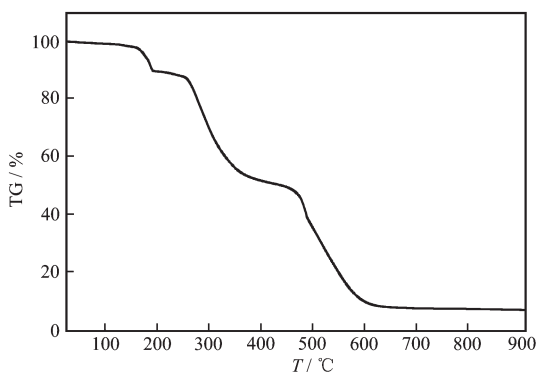


图 3 标题化合物的热重分析曲线

Fig.3 Thermal analysis curves of the title complex

参考文献:

- [1] Neyts J, Erik D C, Singha R, et al. *J. Med. Chem.*, **2009**, *52* (5):1486-1490
- [2] LI Yan(李焱), MA Hui-Qiang(马会强), WANG Yu-Lu(王玉炉). *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**, *28*(2):210-217
- [3] Craigo W A, LeSueur B W, Skibo E B. *J. Med. Chem.*, **1999**, *42*(17):3324-3333
- [4] Li X P, Pan M, Zhang S R, et al. *Crystal. Growth Design*, **2007**, *7*(12):2481-2490
- [5] Su C Y, Yang X P, Liao S, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, **1999**, *2*:383-385
- [6] Carcanague D, Shue Y K, Wuonola M A, et al. *J. Med. Chem.*, **2002**, *45*:4300-4309
- [7] JIA Wen-Ping(贾文平), YANG Jian-Guo(杨健国), LI Fang(李芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(4):627-630
- [8] Li M X, Xu Z, You X Z, et al. *Polyhedron*, **1993**, *12*:921-924
- [9] Alexiou M, Tsivikas I, Dendrinou-Samara C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, *93*:256-264
- [10] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, *22*(3):555-558
- [11] Isele K, Gigon F, Williams A F, et al. *Dalton Trans.*, **2007**: 332-341
- [12] Van Albada G A, Smeets W J J, Veldman N, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *290*:105-112
- [13] Hernández M L, Gotzone Barandika M, Karnele Uriaga M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:1401-1406
- [14] Okolotowicz K J, Shi R X, Zheng X Y, et al. *Bioorg. Med. Chem.*, **2010**, *18*:1918-1924
- [15] Yang Y H, Cheng M S, Wang Q H, et al. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2009**, *44*:1808-1812
- [16] Thomas C K, Marianne S, Beritte C, et al. *J. Med. Chem.*, **2002**, *45*:4282-4299
- [17] Johan N, Erik D C, Raghunath S, et al. *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*:1486-1490
- [18] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] CHEN Xiao-Hua(陈小华), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, *21*(1):15-21
- [21] Aakeröy C B, Fasulo M, Schultheiss N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*:13772-13773