

# 含硫、氮 Schiff 碱配合物— 二水二分之一二甲基亚砷醋酸四邻香草 醛缩胺基硫脲合镉(II)的合成及晶体结构

崔学桂\* 胡清萍, 杨立群

(山东大学化学系, 济南 250100)

X 射线单晶衍射结果表明, 三核镉配合物  $Cd_3[CH_3O(O)C_6H_3CH=NNHC(S)NH_2]_4 \cdot [CH_3COO]_2 \cdot 1/2[CH_3S(O)CH_3] \cdot 2H_2O$  为单斜晶系, 空间群为  $C2/c$ ,  $a=3.4214(4)$ ,  $b=1.1581(2)$ ,  $c=1.7932(5)nm$ ,  $\beta=119.76(1)^\circ$ ,  $V=6.168nm^3$ ,  $Mr=1427.43$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.54g/cm^3$ ,  $\mu=12.48cm^{-1}$ ,  $F(000)=2860$ , 最后偏离因子  $R=0.066$ .

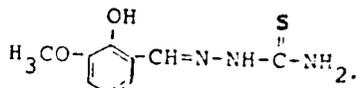
关键词: Schiff 碱配合物 晶体结构

$Cd(II)$  与人体健康密切相关<sup>(1,2)</sup>, 缩氨基硫脲类 Schiff 碱配合物具有显著的药理作用<sup>(3)</sup>, 人们对 S、N 给予体化合物研究逐渐增多. 为进一步深入探讨该类配合物的合成、性质、结构与应用之间的关系, 我们已合成了一系列 Schiff 碱配合物<sup>(4-7)</sup>, 本文报道了一种新的含硫、氮 Schiff 碱配合物—三核镉螯合物  $Cd_3[CH_3O(O)C_6H_3CH=NNHC(S)NH_2]_4 \cdot [CH_3COO]_2 \cdot 1/2[CH_3S(O)CH_3] \cdot 2H_2O$  (简写作  $[Cd_3L_4] \cdot [Ac]_2 \cdot 1/2[DMSO] \cdot 2H_2O$ ) 的合成及其晶体结构.

## 实 验 部 分

### 一. 配体的合成

在 500ml 三口烧瓶中, 将 0.15ml(13.7g)氨基硫脲溶于 130ml 70%乙醇中, 另将 0.15mol(22.8g)邻香草素溶于 120ml 50%的乙醇中, 在加热回流条件下, 边搅拌边将后者在半小时内滴入 500ml 三口烧瓶中, 反应 2 小时, 冷却、抽滤, 用蒸馏水及无水乙醇洗涤数次, 干燥后得白色针状物质, 熔点为 235–238℃, 产率为 93.2%, 其组成为  $C_9H_{11}N_3O_2S$ . 元素分析(%) 实验值: C 47.54, H 4.89, N 18.71; 理论值: C 47.98, H 4.92, N 18.66. 红外光谱分析:  $\nu_{C-N} 1595.0cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-S} 779.61cm^{-1}$ ,  $\nu_{Ar} 1537.20cm^{-1}$ . 可推断出该配体的结构式为:



### 二. 配合物的合成

将 9.0g(0.04mol)配体溶于 80ml 70%乙醇中, 取 11.4g(0.03mol) $Cd(Ac)_2$  溶于 60ml 水中, 在

本文于1994年3月18日收到.

山东大学晶体材料国家重点实验室资助课题.

\* 通讯联系人.

加热回流搅拌下, 半小时内将  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  溶液滴入配体溶液中, 无色的配体溶液逐渐变成黄色沉淀。继续回流 2 小时, 冷却, 抽滤, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤三次, 干燥后得黄色粉末状物质, 产率 82%。

配合物在 py, DMF, DMSO 中全部溶解, 在水和无水乙醇中基本不溶解(实验条件: 30℃, 2ml, 10mg 配合物)。

### 三. 单晶培养及结构的解析

在 70℃ 下将粉末状配合物溶于 DMSO 中成饱和溶液, 室温下(约 30℃)让溶剂自然蒸发, 约两个月后得黄色透明单晶, 其组成为:  $\text{Cd}_2[\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{NNHC}(\text{S})\text{NH}_2]_4 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 1/2[\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

取一粒外形大小约为  $0.15 \times 0.2 \times 0.3\text{mm}$  的单晶用于 X-ray 衍射实验, 在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的  $\text{MoK}\alpha$  射线( $\lambda=0.071073\text{nm}$ ) 在  $2^\circ < \theta < 25^\circ$  的范围内以  $\omega$ -2 $\theta$  扫描方式, 在室温( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 下共收集到 4296 个独立反射点, 其中 2387 个为可观测反射 [ $I > 3\sigma(I)$ ]。全部强度数据均经过 LP 因子校正及经验吸收校正。晶体结构由直接法 (MULTAN82) 解出。根据 E-图确定了两个独立 Cd 原子的位置, 其余的非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的。无序的溶剂分子 (DMSO) 的占有率被指定为 0.5。除溶剂分子中非氢原子采用各向同性热参数外, 对其余的非氢原子采用各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 最终的一致性因子  $R=0.066$  和  $R_w=0.071$ , 加权采用权重方案, 在最终的差值 Fourier 图上, 最高电子密度峰为  $8.7 \times 10^2 \text{e}/(\text{nm})^3$ 。

## 结果和讨论

### 晶体结构

结构分析结果表明, 晶体属于单斜晶系, 空间群为  $C2/c$ ,  $a=3.4214(4)$ ,  $b=1.1581(2)$ ,  $c=1.7932(5)\text{nm}$ ,  $\beta=119.76(1)^\circ$ ,  $V=6.168\text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.54\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\mu=12.48\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=2860$ 。晶体中部分非氢原子坐标热参数列于表 1, 部分键长、键角数据分别列于表 2 和表 3。配离子的结构和晶胞组成分别如图 1、图 2 所示。

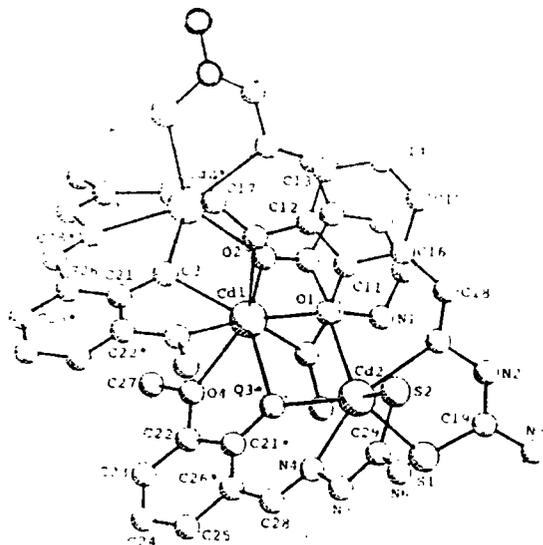


图 1 配阳离子的结构

Fig.1 Structure of coordinated cation

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Atomic Coordinate of Non-Hydrogen Atoms and Their Thermal Parameters

atoms	x	y	z	$B_{eq} \times 10^{-2}(\text{nm}^2)$
Cd(1)	0.500	0.0992(2)	0.750	2.98(4)
Cd(2)	0.39225(4)	0.1628(1)	0.7303(8)	2.97(3)
S(1)	0.3827(2)	0.2249(5)	0.8584(3)	5.4(1)
S(2)	0.3163(2)	0.1984(5)	0.5935(4)	5.9(2)
O(1)	0.4429(3)	0.2265(9)	0.6940(6)	3.0(3)
O(2)	0.4818(4)	0.185(1)	0.6044(7)	4.5(3)
O(3)	0.4453(3)	0.0216(8)	0.7735(6)	2.7(3)
O(4)	0.5256(3)	-0.065(1)	0.8518(7)	3.7(3)
N(1)	0.3902(4)	0.3725(9)	0.7305(9)	3.1(3)
N(2)	0.3655(4)	0.422(1)	0.7656(9)	3.8(4)
N(3)	0.3363(4)	0.409(1)	0.855(1)	5.2(4)
N(4)	0.3511(4)	-0.019(1)	0.6944(8)	2.9(4)
N(5)	0.3043(4)	-0.011(1)	0.6442(9)	3.5(4)
N(6)	0.2405(5)	0.079(1)	0.542(1)	4.8(5)
C(11)	0.4404(5)	0.309(1)	0.6411(9)	2.7(4)
C(12)	0.4620(5)	0.292(1)	0.5930(1)	3.5(5)
C(13)	0.4623(6)	0.375(2)	0.5360(1)	4.4(5)
C(14)	0.4394(6)	0.481(2)	0.528(1)	4.9(6)
C(15)	0.4178(6)	0.499(2)	0.575(1)	4.3(5)
C(16)	0.4189(5)	0.413(1)	0.633(1)	3.2(4)
C(17)	0.4947(6)	0.150(2)	0.541(1)	5.3(6)
C(18)	0.3945(5)	0.444(1)	0.677(1)	3.6(5)
C(19)	0.3598(6)	0.360(2)	0.822(1)	4.4(5)
C(21)	0.4485(5)	-0.085(1)	0.795(1)	2.9(4)
C(22)	0.4909(5)	-0.140(1)	0.8366(9)	3.1(4)
C(23)	0.4973(6)	-0.257(2)	0.856(1)	3.9(5)
C(24)	0.4602(6)	-0.326(2)	0.836(1)	4.1(5)
C(25)	0.4172(6)	-0.276(2)	0.797(1)	4.0(5)
C(26)	0.4112(5)	-0.156(1)	0.774(1)	3.1(4)
C(27)	0.5721(5)	-0.105(2)	0.9040(1)	5.3(6)
C(28)	0.3632(5)	-0.121(1)	0.725(1)	3.6(5)
C(29)	0.2858(5)	0.081(2)	0.594(1)	4.0(5)
O	0.6900(5)	0.404(1)	0.350(1)	7.5(5)
O(31)	0.6935(4)	0.371(1)	0.516(1)	6.4(5)
O(32)	0.7567(4)	0.289(1)	0.6100(9)	6.0(4)
C(31)	0.7172(5)	0.842(2)	0.553(1)	4.8(5)
C(32)	0.6937(7)	0.168(2)	0.528(2)	7.1(7)
O(41)	0.2749(8)	0.121(2)	0.327(2)	16.9(9)*
(41)	0.3133(4)	0.203(1)	0.3625(9)	9.3(4)*
(41)	0.306(1)	0.361(3)	0.319(2)	3.2(7)*
(42)	0.355(1)	0.128(4)	0.428(2)	14(1)*

The atoms marked \* were refined isotropically.

instruction about Table 1

O(31), O(32), C(31), C(32) from  $\text{Ac}^-$ ; O(41), S(41), C(40), C(42) from DMSO; O from  $\text{H}_2\text{O}$ .

表 2 部分键长(Å)

Table 2 Bond Distances In Angstroms

atom 1	atom 2	distance	atom 1	atom 2	distance
Cd(1)	O(1)	2.248(3)	Cd(1)	O(3)	2.297(3)
Cd(1)	O(2)	2.567(3)	Cd(1)	O(4)	2.474(3)
Cd(2)	S(1)	2.578(2)	Cd(2)	O(3)	2.274(3)
Cd(2)	S(2)	2.571(2)	Cd(2)	N(1)	2.430(4)
Cd(2)	O(1)	2.255(4)	Cd(2)	N(4)	2.433(3)
S(1)	C(19)	1.722(7)	S(2)	C(29)	1.717(5)
O(1)	C(11)	1.322(5)	O(3)	C(21)	1.284(5)
O(2)	C(12)	1.375(6)	O(4)	C(22)	1.39(6)
O(2)	C(17)	1.466(7)	O(4)	C(27)	1.462(5)
N(1)	N(2)	1.402(5)	N(4)	N(5)	1.398(5)
N(1)	C(18)	1.327(6)	N(4)	C(28)	1.287(6)
N(2)	C(19)	1.334(7)	N(5)	C(29)	1.334(6)
N(3)	C(19)	1.345(7)	N(6)	C(29)	1.358(6)
C(11)	C(12)	1.403(7)	C(21)	C(22)	1.412(6)
C(11)	C(16)	1.382(6)	C(21)	C(26)	1.402(6)
C(12)	C(13)	1.403(7)	C(22)	C(23)	1.380(7)
C(13)	C(14)	1.416(8)	C(23)	C(24)	1.391(7)
C(14)	C(15)	1.387(8)	C(24)	C(25)	1.399(7)
C(15)	C(16)	1.429(7)	C(25)	C(26)	1.439(7)
C(16)	C(18)	1.450(7)	C(26)	C(28)	1.481(7)
O(31)	C(31)	1.252(7)	C(31)	C(32)	1.519(8)
O(32)	C(31)	1.225(6)	S(41)	C(42)	1.58(1)
O(41)	S(41)	1.482(9)	O	O(32) <sup>4</sup>	2.749(8)
S(41)	C(41)	1.96(2)	O	O(31)	2.949(8)
N(2)	O <sup>2</sup>	2.836(8)			
N(5)	O(32) <sup>2</sup>	2.724(8)			
N(6)	O(32) <sup>3</sup>	2.802(8)			

Numbers in parenthese are estimated standard deviation in the least significant digits.

Symmetrical transformations: 1 = (1-x, y, 1.5-z); 2 = (1-x, 1-y, 1-z); 3 = (-0.5+x, -0.5+y, z);

4 = (1.5-x, 0.5-y, 1-z); 5 = (0.5+x, 0.5+y, z)

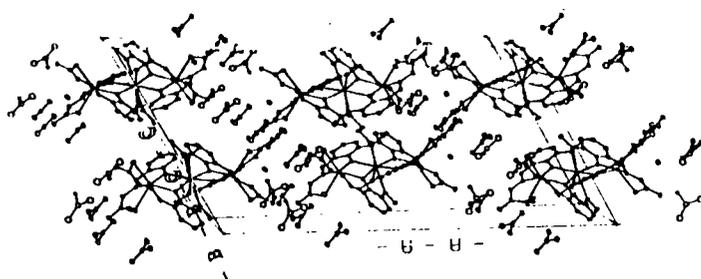


图 2 晶胞组成

Fig.2 Composition of crystal cell

表 3 部分键角(度)

Table 3 Selected Bond Angles in Degrees(°)

atom 1	atom 2	atom 3	angle	atom 1	atom 2	atom 3	angle
O(1)	Cd(1)	O(1) <sup>1</sup>	98.0(2)	O(2)	Cd(1)	O(3)	76.9(1)
O(1)	Cd(1)	O(2)	64.7(1)	O(2)	Cd(1)	O(3) <sup>1</sup>	122.1(1)
O(1)	Cd(1)	O(2) <sup>1</sup>	85.3(1)	O(2)	Cd(1)	O(4)	150.1(1)
O(1)	Cd(1)	O(3)	141.4(1)	O(2)	Cd(1)	O(4) <sup>1</sup>	74.3(1)
O(1)	Cd(1)	O(3) <sup>1</sup>	74.5(2)	O(3)	Cd(1)	O(3) <sup>1</sup>	134.0(1)
O(1)	Cd(1)	O(4)	138.1(1)	O(3)	Cd(1)	O(4)	79.2(1)
O(1)	Cd(1)	O(4) <sup>1</sup>	105.2(1)	O(3)	Cd(1)	O(4) <sup>1</sup>	65.6(2)
O(2)	Cd(1)	O(2) <sup>1</sup>	134.3(2)	O(4)	Cd(1)	O(4) <sup>1</sup>	79.7(2)
S(1)	Cd(2)	S(2)	106.92(6)	S(2)	Cd(2)	N(4)	73.05(9)
S(1)	Cd(2)	O(1)	128.5(2)	O(1)	Cd(2)	O(3)	74.7(2)
S(1)	Cd(2)	O(3)	109.24(9)	O(1)	Cd(2)	N(1)	72.5(1)
S(1)	Cd(2)	N(1)	72.8(1)	O(1)	Cd(2)	N(4)	129.3(1)
S(1)	Cd(2)	N(4)	99.5(1)	O(3)	Cd(2)	N(1)	137.5(1)
S(2)	Cd(2)	O(1)	103.24(9)	O(3)	Cd(2)	N(4)	74.2(1)
S(2)	Cd(2)	O(3)	134.2(1)	N(1)	Cd(2)	N(4)	148.4(1)
S(2)	Cd(2)	N(1)	79.9(2)	Cd(2)	S(2)	C(29)	101.3(2)
Cd(2)	S(1)	C(19)	98.6(2)	Cd(1)	O(3)	Cd(2)	104.0(1)
Cd(1)	O(1)	Cd(2)	106.2(1)	Cd(1)	O(3)	C(21)	118.2(3)
Cd(1)	O(1)	C(11)	121.9(3)	Cd(2)	O(3)	C(21)	137.0(3)
Cd(2)	O(1)	C(11)	131.3(3)	Cd(1)	O(4)	C(22)	112.6(3)
Cd(1)	O(2)	C(12)	110.7(3)	Cd(1)	O(4)	C(27)	125.9(3)
Cd(1)	O(2)	C(17)	131.7(3)	C(22)	O(4)	C(27)	118.7(4)
C(12)	O(2)	C(17)	116.7(4)	Cd(2)	N(4)	N(5)	116.2(3)
Cd(2)	N(1)	N(2)	115.5(3)	Cd(2)	N(4)	C(28)	131.6(3)
Cd(2)	N(1)	C(18)	127.6(3)	N(5)	N(4)	C(28)	110.9(4)
N(2)	N(1)	C(18)	112.1(4)	N(4)	N(5)	C(29)	119.6(4)
N(1)	N(2)	C(19)	118.0(4)	O(3)	C(21)	C(22)	120.5(4)
O(1)	C(11)	C(12)	118.2(4)	O(3)	C(21)	C(26)	123.5(4)
O(1)	C(11)	C(16)	123.2(5)	C(22)	C(21)	C(26)	116.0(4)
C(12)	C(11)	C(16)	118.5(5)	O(4)	C(22)	C(21)	111.9(4)
O(2)	C(12)	C(11)	114.1(4)	O(4)	C(22)	C(23)	123.5(5)
O(2)	C(12)	C(13)	123.3(6)	C(21)	C(22)	C(23)	124.5(6)
C(15)	C(16)	C(18)	114.3(5)	N(4)	C(28)	C(26)	122.0(5)
N(1)	C(18)	C(16)	112.6(4)	S(2)	C(29)	N(5)	123.4(4)
S(1)	C(19)	N(2)	124.5(4)	S(2)	C(29)	N(6)	120.0(5)
S(1)	C(19)	N(3)	118.7(5)	N(5)	C(29)	N(6)	116.6(5)
N(2)	C(19)	N(3)	116.8(5)	O(32)	C(31)	C(32)	119.1(6)
O(31)	C(31)	O(32)	124.3(6)	C(41)	S(41)	C(42)	134.1(6)
O(31)	C(31)	C(32)	116.5(6)	O(31)	O	O(32) <sup>4</sup>	86.7(6)
O(41)	S(41)	C(41)	120.8(5)	C(31)	O(31)	N(6) <sup>5</sup>	115.7(6)
O(41)	S(41)	C(42)	104.8(6)	C(31)	O(31)	O	109.0(6)

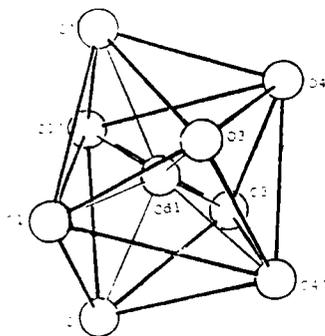
由以上的分析结果可知, 题目中配合物 $[Cd_3L_4] \cdot [Ac]_2 \cdot 1/2(DMSO) \cdot 2H_2O$  是混合键型的, 其分子的内界是由三个  $Cd^{2+}$  与四个配体阴离子形成的配阳离子, 记为 $[Cd_3L_4]^{2+}$ ; 其外界是两个醋酸根阴离子, 内、外界之间除靠离子键结合外, 还存在氢键。醋酸根中两个氧原子[记为 O(32), O(31)]与配体中氮原子的距离分别为 0.2724、0.2802nm, 水分子中的氧原子与配体中的氮原子及醋酸根中的两个氧原子的距离分别为 0.2836、0.2749、0.2949nm, 这说明水分子与醋酸根及配体之间是靠氢键结合的; 而溶剂 DMSO 分子其占有率仅为 0.5, 它们在晶胞中的排列见图 2。

配阳离子 $[Cd_3L_4]^{2+}$  的结构如图 1 所示, 三个 Cd 原子通过两个双氧桥连接,  $Cd \cdots Cd$  之间的距离为 0.3609nm。两个 Cd(2) 分别与来自两个配体的两个 O 原子、两个 N 原子和两个 S 原子

配位, 键长 Cd(2)-O(1), Cd(2)-O(3), Cd(2)-N(1), Cd(2)-N(4), Cd(2)-S(1), Cd(2)-S(2)在 0.22-0.26nm 范围内。Cd(1)与来自四个配体的八个氧原子配位, 其键长 Cd(1)-O(1), Cd(1)-O(2), Cd(1)-O(3), Cd(1)-O(4)分别为 0.2248, 0.2567, 0.2297, 0.2474nm。两个 Cd(2)原子通过周围六个配原子构成六配位的畸变八面体构型, Cd(1)原子通过周围的八个氧原子构成八配位的三角十二面体构型, 其结构如图 3 所示。根据键长、键角数据可知, Cd(1)-O(1)-Cd(2)-O(3), Cd(1)-O'(1)-Cd'(2)-O'(3)分别构成同一平面, 且 Cd(1)为两个四边形的顶点。

图 3 Cd(1)与八个氧原子的配位结构

Fig.3 Structure of Cd(1) coordination with eight O atoms



### 参 考 文 献

- [1] 邓志瑞等, 生命化学, 12(2), 39(1992).
- [2] 王 夔等, 生命化学中的微量元素, 下卷, 中国计量出版社, 200-203 页(1992).
- [3] 候 宁等, 药化学报, 27(10), 738(1992).
- [4] Cui Xuegui et al, *J. Struct. Chem.*, 9(3), 196(1990).
- [5] Cui Xuegui et al, *Chemical Research in Chinese Universities*, 8(3), 300(1992).
- [6] 崔学桂等, 无机化学学报, 8(3), 329(1992).
- [7] 崔学桂等, 化学学报, 51, 346(1993).

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE TRINUCLECADMIUM COMPLEX $Cd_3[CH_3O(O)C_6H_3CH = NNHC(S)NH_2]_4 \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 1/2[CH_3S(O)CH_3] \cdot 2H_2O$

Cui Xuegui Hu Qingping Yang Liqun

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

The title complex of trinuclecadmium complex  $Cd_3[CH_3O(O)C_6H_3CH = NNHC(S)NH_2]_4 \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 1/2[CH_3S(O)CH_3] \cdot 2H_2O$  was synthesized and its structure was determined by single crystal X-ray diffraction method. The complex crystallizes in the monocline, space group is  $C2/c$ , with cell parameters:  $a = 3.4214(4)$ ,  $b = 1.1581(2)$ ,  $c = 1.7932(5)$  nm,  $\beta = 119.76(1)^\circ$ ,  $V = 6.168$  nm<sup>3</sup>,  $Mr = 1427.45$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.54$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 12.48$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2860$ , final  $R = 0.066$  for 2387 unique reflections [ $I > 3(\delta)$ ].

Keywords: Schiff base complex crystal structure