

## 研究简报

## Cu(II) - 牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物的合成及晶体结构

张淑华 蒋毅民\*

(广西师范大学化学化工系, 桂林 541004)

关键词: 铜配合物 牛磺酸缩水杨醛席夫碱 晶体结构  
 分类号: O614.121

铜普遍存在于动植物中, 是生命必需的微量元素, 在生命过程中起着重要作用。含硫席夫碱及其金属配合物具有抑菌、抗癌和抗病毒的生物活性<sup>[1]</sup>, 有些含 O、N 席夫碱金属配合物具有仿酶催化活性<sup>[2,3]</sup>, 而牛磺酸本身又具有明显的生物活性。我们选出 Cu(II)和牛磺酸缩水杨醛席夫碱(TSSB)和邻菲咯啉(Phen)合成了三元配合物[Cu(TSSB)(phen)]·1.5H<sub>2</sub>O, 获得单晶, 并测定出了其结构, 这种体系既含 S 又含 N 和 O, 同时讨论了该体系中不同配位原子的配位能力差别。

## 1 实验部分

## 1.1 配合物的合成

2mmol 牛磺酸和 2mmol 氢氧化钾溶于 10mL 蒸馏水中, 滴加到 5mL 稍过量的水杨醛乙醇溶液中。在水浴 80℃下, 搅拌反应 2h, 然后加入 10mL 含 2mmol Cu(Ac)<sub>2</sub>水溶液, 调节 pH 至 5.5, 继续反应 8h, 再加入含 2mmol 邻菲咯林的乙醇溶液, 继续反应 10h, 冷却过滤, 25 天后得到蓝色柱状单晶。

## 1.2 晶体结构测定及结构解析

选取尺寸大小为 0.38 × 0.34 × 0.32mm<sup>3</sup> 的晶体, 安装在玻璃纤维上, 采用 SMART CCD Area Detector 型衍射仪上收集衍射数据, 用石墨单色化的 Mo K $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ), 扫描方式  $\omega$ - $\phi$ , 温度 294(2)K, 在  $2.54^\circ < \theta < 27.54^\circ$  范围内, 从衍射区  $h = -40 \sim 38$ ,  $k = -15 \sim 16$ ,  $l = -13 \sim 12$  收集 26572 个数据, 其中独立衍射数据 4780 个 ( $R_{int} = 0.0439$ ), 全部数据经经验校正, 晶体结构由直接法

解出, 对全部非氢原子及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正, 所有计算工作均在 PC 机上用 Bruker smart 和 Bruker Shelxl 程序完成。

## 2 结果和讨论

## 2.1 配合物化学组成测定

配合物的 C、H、N、S 用德国 Elementar Vario EL 元素分析仪测定, 金属离子用 EDTA 滴定, 实验值为: C, 50.57%; H, 4.33%; N, 8.61%; S, 6.41%; Cu, 12.93%。按分子式 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.5S, 其理论计算为: C, 50.64%; H, 4.25%; N, 8.44%; S, 6.44%; Cu, 12.76%。

## 2.2 晶体结构描述及讨论

晶体解析表明: 该标题化合物属正交晶系, 空间群 *Pbcn*, 其晶胞参数为:  $a = 31.072(4)\text{\AA}$ ,  $b = 12.8909(18)\text{\AA}$ ,  $c = 10.3478(14)\text{\AA}$ ;  $V = 4144.7(10)\text{\AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.596\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\mu = 1.197\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2048$ , 最终偏差因子(对  $I > 2\sigma(I)$  的衍射点)  $R_1 = 0.0367$ ,  $wR_2 = 0.0884$  和  $R_1 = 0.0672$ ,  $wR_2 = 0.0899$ (对所有的衍射点);  $W = 1/[S^2(F_o^2) + (0.0559)^2 + 0.0000P]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 。

配合物的非氢原子坐标和热参数列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。晶体结构和晶胞堆积图列图 1 和图 2。由图 1 可见, 席夫碱提供两个 O 原子和一个 N 原子和 Cu(II)形成两个六元环, Phen 提供两个 N(N2, N3)原子和 Cu(II)形成一个五元环, 而中心 Cu(II)离子和五个配位原子形成变形的四方锥结构, 其中 O1, O2, N1, N3 处于四方锥的锥底, 而 N2 原子

收稿日期: 2001-09-19。收修改稿日期: 2001-12-04。

\* 通讯联系人。E-mail: zsh720108@21cn.com

第一作者: 张淑华, 男, 30 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学。

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinate ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cu(1)	3723(1)	2335(1)	2004(1)	37(1)	S(1)	2923(1)	1676(1)	337(1)	49(1)
O(1w)	5000	3459(2)	2500	56(1)	O(2w)	1956(1)	3297(3)	1724(3)	90(1)
O(1)	4258(1)	2025(1)	2885(2)	42(1)	O(2)	3393(1)	1783(2)	414(2)	55(1)
O(3)	2798(1)	1057(2)	-760(2)	73(1)	O(4)	2721(1)	2672(2)	414(2)	83(1)
N(1)	3366(1)	1537(2)	3182(2)	39(1)	N(2)	3517(1)	3905(2)	2579(2)	40(1)
N(3)	4058(1)	3201(2)	754(2)	39(1)	C(1)	4298(1)	1514(2)	3973(2)	39(1)
C(2)	4704(1)	1439(2)	4559(3)	56(1)	C(3)	4760(1)	956(3)	5720(3)	70(1)
C(4)	4425(1)	491(3)	6360(3)	71(1)	C(5)	4027(1)	526(2)	5803(3)	59(1)
C(6)	3953(1)	1036(2)	4627(3)	42(1)	C(7)	3513(1)	1065(2)	4176(3)	43(1)
C(8)	2896(1)	1500(2)	2973(3)	47(1)	C(9)	2774(1)	975(2)	1716(3)	47(1)
C(10)	3256(1)	4249(2)	3494(3)	50(1)	C(11)	3195(1)	5297(3)	3751(3)	59(1)
C(12)	3409(1)	6015(3)	3033(3)	63(1)	C(13)	3690(1)	5693(2)	2057(3)	52(1)
C(14)	3940(1)	6381(3)	1250(4)	70(1)	C(15)	4209(1)	6020(3)	361(3)	69(1)
C(16)	4266(1)	4935(2)	140(3)	52(1)	C(17)	4538(1)	4516(3)	-790(3)	61(1)
C(18)	4562(1)	3473(3)	-939(3)	63(1)	C(19)	4317(1)	2827(2)	-148(3)	50(1)
C(20)	4027(1)	4241(2)	911(2)	40(1)	C(21)	3736(1)	4619(2)	1873(2)	40(1)

U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>i</sub> tensor

表 2 主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distance ( $\text{\AA}$ ) and Bond Angle ( $^\circ$ )

Cu(1)-O(1)	1.9380(16)	Cu(1)-N(1)	1.941(2)	Cu(1)-N(3)	2.002(2)
Cu(1)-O(2)	2.0651(18)	Cu(1)-N(2)	2.205(2)	S(1)-O(4)	1.432(2)
S(1)-O(3)	1.441(2)	S(1)-O(2)	1.4670(19)	S(1)-C(9)	1.752(3)
O(1)-C(1)	1.310(3)	N(1)-C(7)	1.279(3)	N(1)-C(8)	1.477(3)
N(2)-C(10)	1.322(3)	N(2)-C(21)	1.359(3)	N(3)-C(19)	1.324(3)
N(3)-C(20)	1.353(3)				
O(1)-Cu(1)-N(1)	94.92(8)	O(1)-Cu(1)-N(3)	88.39(7)	N(1)-Cu(1)-N(3)	176.52(8)
O(1)-Cu(1)-O(2)	136.88(8)	N(1)-Cu(1)-O(2)	91.95(8)	N(3)-Cu(1)-O(2)	86.34(8)
O(1)-Cu(1)-N(2)	108.15(8)	N(1)-Cu(1)-N(2)	98.69(8)	N(3)-Cu(1)-N(2)	79.23(8)
O(2)-Cu(1)-N(2)	112.75(8)	O(4)-S(1)-O(3)	114.95(15)	O(4)-S(1)-O(2)	110.40(15)
O(3)-S(1)-O(2)	111.38(13)	O(4)-S(1)-C(9)	107.47(14)	O(3)-S(1)-C(9)	106.52(13)
O(2)-S(1)-C(9)	105.53(12)	C(1)-O(1)-Cu(1)	126.04(15)	S(1)-O(2)-Cu(1)	124.75(11)
C(7)-N(1)-C(8)	117.0(2)	C(7)-N(1)-Cu(1)	123.60(17)	C(8)-N(1)-Cu(1)	119.33(16)
C(10)-N(2)-C(21)	117.8(2)	C(10)-N(2)-Cu(1)	132.74(19)	C(21)-N(2)-Cu(1)	109.30(16)
C(19)-N(3)-C(20)	119.3(2)	C(19)-N(3)-Cu(1)	124.66(19)	C(20)-N(3)-Cu(1)	115.96(17)

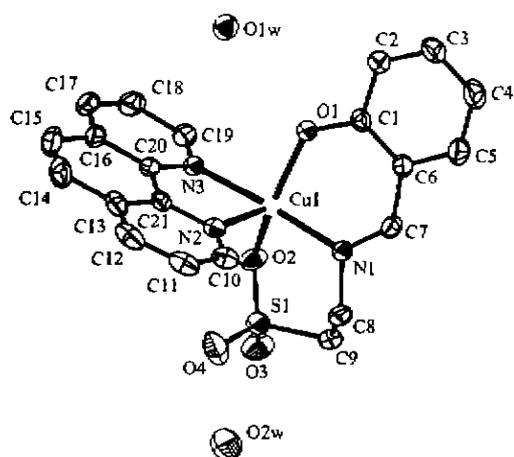


图 1 配合物的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of the complex

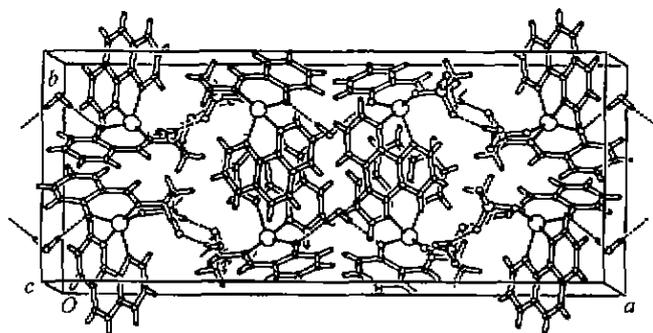


图 2 晶胞堆积图

Fig. 2 Packing drawing of the complex

处于四方锥的锥顶。邻菲咯啉和 Cu(II)之间的距离 [Cu-N2 = 2.205(2) Å; Cu-N3 = 2.002(2) Å] 长于席夫碱和 Cu(II)之间的距离 [Cu-O1 = 1.9380(16) Å; Cu-N1 = 1.941(2) Å; Cu-O2 = 2.0651(18) Å], 可以看出牛磺酸缩水杨醛席夫碱的配位能力比邻菲咯啉强, 而且还可以看出来自酚羟基的氧 [Cu-O1] 比来自磺酸基的氧 [Cu-O2] 配位能力强, 另外, 邻菲咯啉中两个氮的配位能力也相差较大 [Cu-N2 = 2.205(2) Å 比 Cu-N3 = 2.002(2) Å 长], 这可能是由于 N2 处于四方锥的锥顶之故。磺酸基上配位氧和硫原子之间的键长 (S1-O2 = 1.4670(19) Å) 明显长于另两个氧原子和硫原子之间的键长 [S1-O3 = 1.441(2) Å, S1-O4 = 1.432(2) Å], 说明牛磺酸配位以后, S-O 键的氧原子上电荷分布发生变化。从晶胞堆积图可看出, 分子之间通过磺酸基未配位的两个氧原子和结晶水之间形成氢键 (O(2W) - H(2B) ... O(4) = 2.853(4) Å, O(2W) - H(2C) ... O(3) #2 = 2.840(4) Å) 以及结晶水和配位的酚羟基氧 (O1) 之间形成氢键 (O(1W) - H(1A) ... O(1) = 2.982(2) Å, O(1W) - H(1B) ... O(1) #1 = 2.982(2) Å) 而形成链。在这个配合物中, 磺酸基中氧的配位十分重要, 到目前为止, 关于磺酸基配位的配合物有两种情况, 其一是 M-O 键长<sup>[4-7]</sup>都在 2.24 Å ~ 3.3 Å 之间, 这些配合物是在水溶液中, 先对金属离子进行化学修饰, 再和磺酸基配位, 这些 M-O 键被 Hathaway<sup>[8]</sup>和他的合作者称之为部分配位, 是一种弱的共价作用。其二是在非水溶液中合成得到的, 这些配合物的 M-O 键长<sup>[9, 10]</sup> 2.2 Å ~ 1.9 Å, 是一种强的配位键。二者的差别是由于磺酸基的配位能力比水差造成的。而标题化合物是在水溶液中合成出来的, 但键长和后者差不多。由此可见, 通过对 RSO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 基团中的 R 基进行化学修饰,

磺酸基和金属的配位能力明显强于被氨基修饰的金属与磺酸基的配位能力。结果表明, 通过对 RSO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 基团中的 R 基进行化学修饰, 在水溶液中磺酸基完全有能力和水分子竞争而与金属配位。由此可见, RSO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 基团能否与金属直接配位, 除了和金属周围的配位环境、金属本身的性质有关外, R 基本身的化学性质有关。在接近生理 pH 值条件下首次合成了牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物, 这对于了解牛磺酸在生物体中为何以自由体形式存在有一定的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Akharali M., Livingston S. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, **13**, 101.
- [2] Solomnor E. I. *Pure Appl. Chem.*, **1983**, **55**, 1069.
- [3] Casellato U. et al *Inorg. Chem. Acta*, **1984**, **84**, 101.
- [4] Cai J., Chen C. H., Yao J. H., Hu X. P., Chen X. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1137.
- [5] Gunderman A. J., Squattrito P. J. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 2924.
- [6] Kurkka V. P. M. Shaft, Mimirathinam Nethaji, Dixit N. Sathyanarayana. *J. Chem. Soc., Dalton*, **1996**, 3179.
- [7] Walsh Bernadette, Hathaway Brian J. *J. C. S. Dalton*, **1980**, **7**, 680.
- [8] Procter I. M., Hathaway B. J., Nicholls P. J. *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1678.
- [9] Ichiro Murase, Gordana Vuckovic, Masahito Kodera, Hirotaka Harada, Naohide Matsumoto, Srgeo Kida *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**, 728.
- [10] John S. Haynes, Steven J. Rettig, John R. Sams, Robert C. Thompson, James Trotter. *Can. J. Chem.*, **1987**, **65**, 420.

## Synthesis and Crystal Structure of [Cu(TSSB)(phen)] · 1.5H<sub>2</sub>O

ZHANG Shu-Hua JIANG Yi-Min\*

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

The title complex was synthesized by reaction of taurine salicylic schiff base (TSSB), O-phenanthroline (phen) and cupric acetate in water-ethanol solution. The crystal structure was determined by X-ray diffraction method and the chemical formula weight of the complex is 498.00. And the crystal structure belongs to orthorhombic system with space group *Pbcn* and cell parameters:  $a = 31.072(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.8909(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.3478(14) \text{ \AA}$ ;  $V = 4144.7(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.596 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\mu = 1.197 \text{ mm}^{-1}$  and  $F(000) = 2048$ . The compound is an one-dimensional chain complex of infinite length connecting with hydrogen bonds. The Cu (II) was coordinated by two oxygen atoms and three nitrogen while the O atoms of Ac- groups did not coordinate. At the same time the Cu (II) formed a distorted tragonal cone. Besides the capacities of coordination to Cu (II) of atoms were discussed.

**Keywords:** copper complex    taurine-salicylic schiff base    crystal structure