



钾的 *N*-酰化牛磺酸配合物的合成、表征及其晶体结构

兰翠玲^{1,2} 张淑华³ 蒋毅民^{*,1}

(¹ 广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

(² 广西右江民族师范高等专科学校化学系, 百色 533000)

(³ 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004)

关键词: 配合物; *N*-酰化牛磺酸; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0087-04

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of the Complexes of Potassium with *N*-Acidate Taurine

LAN Cui-Ling^{1,2} ZHANG Shu-Hua³ JIANG Yi-Min^{*,1}

(¹ College of Chemistry Chemical Engineering, Guangxi Normal University, GuiLin 541004)

(² Department of Chemistry, Guangxi Youjiang Teachers College for Nationalities Baise 533000)

(³ Department of Material and Chemical-Engineering, GuiLin University of Technology, GuiLin 541004)

Abstract: The title complex($K(C_9H_{13}NO_5S_2)(H_2O)$) was synthesized by the reaction of *p*-tolysulfonyl chloride, taurine and potassium hydrate in water-methanol-ethanol solution. The crystal structure was determined by X-ray diffraction method and the chemical formula weight of the complex is 336.44. The crystal structure of the title complex belongs to orthorhombic space group *Pbca* and cell parameters: $a=0.853\ 31(12)$ nm, $b=0.820\ 42(12)$ nm, $c=3.989\ 4(6)$ nm. $V=2.792\ 8(7)$ nm³, $Z=8$, $D_c=1.600$ g·cm⁻³, $\mu=0.699$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 400$. The compound is an one-dimension chain complex of infinite length which are connected with hydrogen bond and bridging coordination water. The difference and same of the complexes were discussed. CCDC: 244938.

Key words: complex; *N*-acidate taurine; crystal structure

N-酰化- α -氨基酸配合物具有良好的生物生理活性, 可以用作舒缓激肽受体的兴奋剂和抗癌抗炎剂, 近年来得到人们的普遍重视^[1,2], 同 *N*-酰化- α -氨基酸配体相比, *N*-酰化- β -氨基酸配体由于氨基位置的变化而引起不同的配位特征, 但此类配体目前研究不多^[3,4]。2-氨基乙磺酸(牛磺酸)作为生物体内一种特殊的氨基酸, 目前对它的研究主要集中在生理和病理方面, 它的席夫碱及其配合物的研究或它本身

配合物的研究报道不多^[5-8], 文献^[5-8]表明它的席夫碱配合物的水溶性较好。这为解决席夫碱形成螯合物时溶解性差的问题提供了可借鉴的方法。因此, 对药物进行改造和寻找可供临床应用的新型高效低毒抗癌抗菌剂具有十分重要的意义。我们合成了对甲苯磺酰化牛磺酸钾的配合物, 并由 X-射线确定它的结构, 比较它与文献^[9]的异同。

收稿日期: 2004-04-26。收修改稿日期: 2004-10-14。

广西科学基金项目(No:0339034)和广西高校科研基金项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zsh720108@21cn.com

第一作者: 兰翠玲, 女, 38 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

所用的对甲苯磺酰氯为分析纯试剂,牛磺酸为生化试剂;元素分析仪用德国 EL-CHNS-O 元素分析仪,红外光谱(KBr 压片)使用德国 Nicolet 5DXB FI-IR 红外分光光度计,晶体结构用 Bruker CCD AREA DETECTOR 衍射仪。

1.2 配合物的合成

2 mmol 牛磺酸和 2 mmol 氢氧化钾溶于 10 mL 的甲醇中,滴加到含 2 mmol 对甲苯磺酰氯 10 mL 无水乙醇溶液中,在室温下反应 2 h 后,再加入 20 mL 水,调 pH=4,在 50 °C 水浴中搅拌反应 21 h,得无色溶液。室温下静置自然蒸发,30 d 后析出无色透明棒状单晶。红外光谱: $\nu(\text{N-H})=3\,200\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{-SO}_3\text{-})=1\,335\text{ cm}^{-1}$, $1\,220\text{ cm}^{-1}$, $1\,210\text{ cm}^{-1}$, $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 配合物的结构解析

选取尺寸为 $0.38\text{ mm} \times 0.14\text{ mm} \times 0.12\text{ mm}$ 的晶体安装在玻璃纤维上,采用 SMART CCD Area Detector 型衍射仪收集衍射数据。用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),扫描方式 ω - φ ,温度 $294(2)\text{ K}$,在 $2.60^\circ < \theta < 27.54^\circ$ 范围内,从衍射区 $h=-11\sim 10$, $k=-10\sim 10$, $l=-51\sim 41$ 收集 17 543 个数据,其中独立衍射数据 3 216 个($R_{\text{int}}=0.055\,3$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 2 351 个。全部数据经经验校正。晶体结构由直接法解出,氢原子坐标由理论加氢程序确定。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,最终偏差因子[对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点] $R_1=0.041\,8$, $wR_2=0.105\,9$ 和 $R_1=0.061\,5$, $wR_2=0.114\,5$ (对所有的衍射点); $W=1/[S^2(F_o^2)+(0.063\,6P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.029$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$,差值 Fourier 图最高和最低残余电子密度峰 $(\Delta\rho)_{\text{max}}=430\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-648\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算工作均在 PC 机上用 Bruker Saint 和 Bruker Shelxtl 程序完成。

CCDC:244938。

2 结果与讨论

2.1 配合物的化学组成

配合物的 C、H、N、S 用德国 Elementar Vario EL 元素分析仪测定,配合物的 C、H、N、S 实验值(%)为: C,32.10;H,4.45;N,4.16;S,19.02。按分子式 $\text{K}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})$ 其理论值(%)为: C,32.14;H,4.46;N,4.17;S,19.05。

晶体解析表明,配合物属正交晶系,空间群为 $Pbca$,晶胞参数为: $a=0.853\,31(12)\text{ nm}$, $b=0.820\,42(12)\text{ nm}$, $c=3.989\,4(6)\text{ nm}$, $V=2.792\,8(7)\text{ nm}^3$, $Z=8$, $D_c=1.600\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.699\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=1\,400$;而文献^[9]的配合物属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶胞参数为: $a=2.029\,2(8)\text{ nm}$, $b=0.728\,3(4)\text{ nm}$, $c=0.754\,0(4)\text{ nm}$, $\beta=94.15(1)^\circ$, $V=1.111\,5(9)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.598\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.663\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=552$ 。

配合物在 $3\,590\text{ cm}^{-1}$, $1\,596\text{ cm}^{-1}$ 和 604 cm^{-1} 有吸收峰,而文献^[9]的配合物在 $3\,100\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内则未见有吸收峰,由于所用的试样都经过充分干燥过的,因此可以确认配合物中含有稳定的配位水分子,而文献^[9]的配合物中则不含配位水。

2.2 晶体结构讨论

配合物的主要键长和键角列于表 1,晶体结构和晶胞堆积图见图 1 和图 2。由图 1 可见,对甲苯磺酰氯和牛磺酸缩合反应形成对甲苯磺酰化牛磺酸配体,此配体阴离子和钾离子通过配位键相连,除此之外,水分子也参与钾离子配位。配体中的磺酸基的 O 有三种配位情况,其一是磺酸基的 1 个 O(O(3))原子与 2 个钾(K(1)#6,K(1)#5)原子配位;其二是磺酸基的

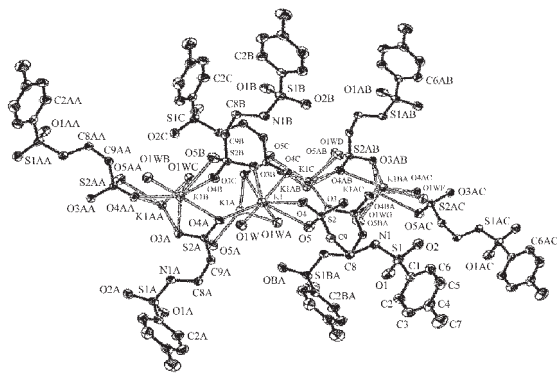


图 1 配合物的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of complex

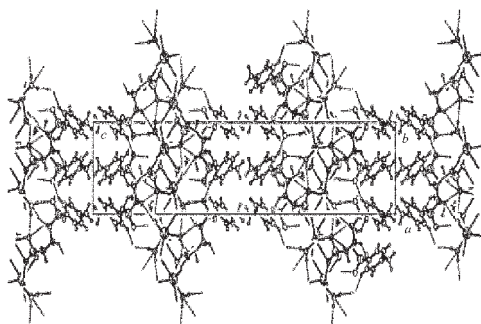


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Crystal packing of complex

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distance (nm) and bond angle (°) for complex

Bond	Dist	Bond	Dist	Bond	Dist
K(1)-O(1W)	0.273 84(19)	K(1)-O(4)	0.314 1(2)	S(2)-O(4)	0.144 74(18)
K(1)-O(4)#1	0.277 41(18)	K(1)-S(2)#3	0.349 80(9)	S(2)-O(3)	0.145 02(18)
K(1)-O(1W)#1	0.279 34(19)	K(1)-S(2)	0.357 04(9)	S(2)-O(5)	0.145 61(19)
K(1)-O(3)#2	0.287 68(19)	K(1)-S(2)#2	0.371 46(9)	S(2)-C(9)	0.177 9(2)
K(1)-O(5)	0.293 1(2)	K(1)-K(1)#4	0.415 55(6)	S(2)-K(1)#5	0.349 80(9)
K(1)-O(4)#3	0.298 3(2)	S(1)-N(1)	0.161 0(2)	S(2)-K(1)#6	0.371 46(9)
K(1)-O(3)#3	0.298 4(2)	S(1)-C(1)	0.176 5(3)		
Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)
O(1W)-K(1)-O(4)#1	76.31(6)	O(3)#2-K(1)-O(4)#3	90.95(6)	O(3)#3-K(1)-O(4)	140.32(5)
O(1W)-K(1)-O(1W)#1	123.57(7)	O(5)-K(1)-O(4)#3	91.12(6)	O(4)-S(2)-O(3)	111.79(12)
O(4)#1-K(1)-O(1W)#1	76.60(6)	O(1W)-K(1)-O(3)#3	136.35(6)	O(4)-S(2)-O(5)	112.06(12)
O(1W)-K(1)-O(3)#2	78.36(6)	O(4)#1-K(1)-O(3)#3	70.95(5)	O(3)-S(2)-O(5)	112.69(12)
O(4)#1-K(1)-O(3)#2	113.39(6)	O(1W)#1-K(1)-O(3)#3	75.73(5)	O(4)-S(2)-C(9)	105.69(11)
O(1W)#1-K(1)-O(3)#2	158.03(6)	O(3)#2-K(1)-O(3)#3	88.84(5)	O(3)-S(2)-C(9)	107.47(11)
O(1W)-K(1)-O(5)	88.28(6)	O(5)-K(1)-O(3)#3	134.53(5)	S(2)-O(4)-K(1)	94.97(9)
O(4)#1-K(1)-O(5)	126.18(6)	O(4)#3-K(1)-O(3)#3	47.42(5)	K(1)#4-O(4)-K(1)	89.04(5)
O(1W)#1-K(1)-O(5)	70.07(5)	O(1W)-K(1)-O(4)	71.50(5)	K(1)#5-O(4)-K(1)	131.23(7)
O(3)#2-K(1)-O(5)	113.25(6)	O(4)#1-K(1)-O(4)	146.93(7)	S(2)-O(5)-K(1)	103.79(10)
O(1W)-K(1)-O(4)#3	168.06(6)	O(3)#2-K(1)-O(4)	67.40(5)	S(2)-C(9)-H(9A)	108.3
O(4)#1-K(1)-O(4)#3	113.31(7)	O(5)-K(1)-O(4)	46.57(5)	S(2)-C(9)-H(9B)	108.3
O(1W)#1-K(1)-O(4)#3	67.11(6)	O(4)#3-K(1)-O(4)	99.60(3)		

1个 O(O(5))原子只与 1 个钾(K(1))原子配位;其三是磺酸基的 1 个 O(O(4))原子同时与 3 个钾(K(1)、K(1)#4、K(1)#5)原子配位。而钾原子与 O 原子的配位情况只有一种:K(1)与四个配体提供的 6 个 O 原子(O(4)、O(5)、O(3B)、O(3C)、O(4C)、O(4A))和两个水分子提供的 2 个 O 原子(O(1W)、O(1WA))配位;此外,钾原子之间存在弱作用[K(1)-K(1)#4=0.415 55(6) nm],磺酸基的 O 和水分子中的 O 与钾离子之间的距离在 0.273 84(19)~0.314 1(2) nm,完全落在 0.224~0.33 nm 之间,这种键被 Hathaway^[10]和他的合作者称之为部分配位键,故磺酸基的 O、水分子中的 O 与钾离子之间是部分配位的配位键,是一种弱的共价键。该配合物通过水分子上的桥连作用形成一维链结构(见图 3),分子之间再通过磺酸基的 O 和配位水之间形成氢键[O(1W)-H(1WA)⋯O(2)#7=0.292 8(3) nm, O(1W)-H(1WB)⋯O(3)#7=0.300 6(3) nm 以及磺酸基的 O 与 S=N 键的氮之间形成氢键(N(1)-H(1A)⋯O(5)#8=0.287 5(3) nm),分子内存在氢键[N(1)-H(1B)⋯O(3)=0.302 0(3) nm]。整个配合物的一维链状结构得到进一步的加强。

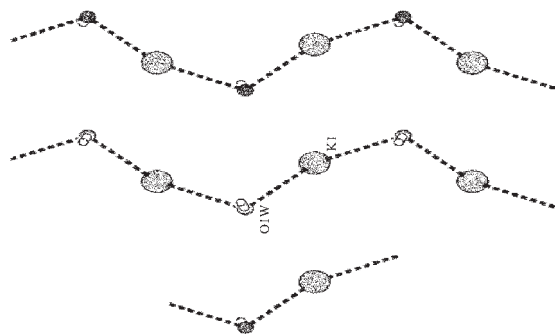


图 3 配合物的一维结构图

Fig.3 One-dimension structure of the complex (the other atoms have been omitted for clarity)

配合物 $K(C_9H_{13}NO_5S_2)(H_2O)$ 与文献^[9]的配合物的结构十分相似,均为磺酸基氧与钾离子的配位都采用部分配位,M-O 键长都在 0.224~0.330 nm 之间,这种部分配位作用是一种弱的共价作用,是一种弱的配位键,这是由于磺酸基的配位能力比水差造成的^[11]。而配体的其余的配位原子均没有参与配位;这两个配合物不同的是,文献中的配合物没有配位水,估计是由于反应体系溶剂的不同造成的。

3 结 论

实验表明,在配合物 $\text{K}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})$ 与文献^[9]配合物的配体中引入亲水性基团($-\text{SO}_3\text{K}$)后,水溶性提高,而且其配合物的水溶性也较好,这为研究 N-酰化- β -氨基酸配合物的抗炎、抗癌、抗菌等生理活性提供了可行性。虽然这两种配合物的配体不同,但金属钾离子都是与配体中的磺酸基氧进行配位,而且采用部分配位方式,所形成的键是一种弱的配位键,这是由于磺酸基的配位能力比水差造成的。在这两种配合物中金属钾原子与 O 原子的配位情况不相同,这可能是由于配体的空间位阻不同所造成的。

参考文献:

- [1] Takahashi Kanji, Sugiura Tsuneyuki. PCT Int. Appl. WO 9745402 A1, **1997.CA**,**128**:61793
- [2] Sakaki Katsuhito, Kanazawa Hidekazu, Sugiura Tsuneyuki, Miyazaki Tohru, Ohno Hyroyuki. Eur. Pat. Appl. EP 757037 A2 **1997.CA**,**126**:212433
- [3] Chandra S K, Bhasu P, Pay D. *Inorg. Chem.*, **1990**,**29**:2433~2439
- [4] WEI Dan-Yi(魏丹毅), LI Dong-Cheng (李冬成), YAO Ke-Min(姚克敏). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1998**,**14**(2):209~214
- [5] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**,**18**(5):497~500
- [6] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华), ZHOU Zhong-Yuan(周忠远), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese Journal of Structure Chemistry)*, **2003**,**22**(1):89~92
- [7] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华), XU Qing(徐 庆), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chin. Sinica)*, **2003**,**61**(4):573~577
- [8] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min (蒋毅民), ZHONG Xin-Xian(钟新仙). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(8):959~963
- [9] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民), XIAO Yu(肖 瑜), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(5):517~520
- [10] Procter I M, Hathaway B. *J. Chem. Soc. A*, **1968**:1678~1682
- [11] Cai Ji-Wen, Chen Cai-Hong, Liao Cheng-Zhu, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:1137~1142