

二聚体[Ni(TSSB)(Phen)(H₂O)]·4H₂O的合成、表征、 晶体结构及热分解研究

张淑华^{*1} 蒋毅民^{*2} 辛 懋² 周忠远³

(¹ 桂林工学院材料与化学工程系, 有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

(² 广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

(³ 香港理工大学应用生物与化学科学系, 香港)

关键词: 镍(II)配合物; 牛磺酸缩水杨醛席夫碱; 晶体结构; 二聚体

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1392-05

Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Thermal Decomposition of the Dimmer Complex [Ni(TSSB)(Phen)(H₂O)]·4H₂O

ZHANG Shu-Hua^{*1} JIANG Yi-Min^{*2} XING Mao² ZHOU Zhong-Yuan³

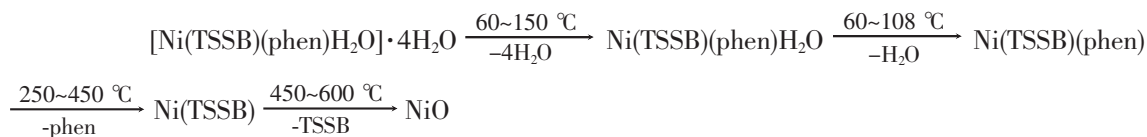
(¹Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Key Laboratory of Non-ferrous
Materials and New Processing Technology, Ministry of Education, Guilin 541004)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

(³Department of Applied Biology and Chemical Technology, Hongkong Polytechnic University, Hongkong)

Abstract: The new compound, [Ni(TSSB)(Phen)(H₂O)]·4H₂O (TSSB=Taurine Salicylic Schiff Base, phen=*O*-Phenanthroline) has been synthesized and characterized by IR, elemental analysis and X-ray diffraction. The compound crystal data: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=1.049\ 7(2)$, $b=1.122\ 5(2)$, $c=2.384\ 3(4)$ nm, $\alpha=87.676(3)^\circ$, $\beta=82.957(3)^\circ$, $\gamma=62.924(3)^\circ$; $V=2.482\ 3(7)$ nm³, $Z=4$; $D_c=1.488$ g·cm⁻³, $\mu=0.920$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 160$, $Goof=1.032$, $(\Delta\rho)_{\max}=899$ e·nm⁻³, $(\Delta\rho)_{\min}=-624$ e·nm⁻³. The compound is a dimmer. In the complex, two Ni(II) were coordinated by three oxygen atoms and three nitrogen atoms while the O atoms of Ac⁻ groups did not coordinate. The Ni(II) formed a distorted octahedron geometry. The compound is an three dimensional net connecting with hydrogen bonding. CCDC: 275474.

The TG-IR of the complex was analyzed. The kinetics of the thermal decomposition reaction of the complex was studied under a non isothermal condition by TG-IR. TG and DTG curves indicate that the complex decomposed in four stages:



Key words: Nickel compound; dimmer; taurine-salicylaldehyde Schiff base; crystal structure

收稿日期: 2004-10-10. 收修稿日期: 2005-06-02.

广西自然科学基金(No.0339034)和广西教育厅科研项目(No.[2004]20)资助。

*通讯联系人。E-mail: zsh720108@21cn.com

第一作者: 张淑华, 34岁, 男, 讲师; 研究方向: 配位化学。

0 引言

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^[1-3],有些含O、N席夫碱金属配合物具有仿酶催化活性^[4,5]。而氨基酸席夫碱配合物具有良好的生物生理活性,近年来得到人们的普遍重视^[6,7],同 α -氨基酸席夫碱相比, β -氨基酸席夫碱由于氨基位置的变化而引起不同的配位特征,但研究此类席夫碱的报道目前还不多^[8-10]。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牛磺酸金属配合物的研究刚开始起步^[12,11-13,20]。研究表明, $-\text{SO}_3^{2-}$ 可以与碱金属,碱土金属直接配位,但不能与过渡金属直接配位^[9]。当过渡金属被乙二胺配位后,磺酸基团可以从配位多面体的轴向位置与Cu^{II},Cd^{II}配位^[9]。我们通过对 RSO_3^{2-} 中的R基团进行化学修饰,引进了多个配位原子,结果成功地合成了 $-\text{SO}_3^-$ 和铜、镍配位的化合物^[2,11-13,20]。这些配合物具有良好的生物活性^[2,12],镍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。我们选出Ni(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 $[\text{Ni}(\text{TSSB})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,获得了单晶,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 实验仪器与试剂

Perkin-Elmer 240 元素分析仪,Shimadzu IR-408 型红外光谱仪,X-射线单晶结构采用 Bruker CCD area detector 衍射仪。

牛磺酸(生化试剂)湖州生物化学有限公司生产,水杨醛(C.R.)上海化学试剂站中心化工厂生产,醋酸镍(C.R.)广东汕头新宁化工厂生产,邻菲咯啉(C.R.)中国上海试剂总厂。

1.2 配合物的合成

将2 mmol 牛磺酸和2 mmol 氢氧化钾溶于10 mL 蒸馏水中,滴加到5 mL 稍过量的水杨醛乙醇溶液中,在水浴85℃下,搅拌反应2 h。然后加入10 mL 含2 mmol $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 水溶液,调节pH至6.5,继续反应8 h。有大量绿色沉淀产生。再加入含2 mmol 邻菲咯啉的乙醇溶液,继续反应10 h,冷却过滤。9 d后得到绿色片状单晶。实验式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NiN}_3\text{O}_9\text{S}$ 。元素分析实

测值(%):(括号内为计算值):C,45.33(45.34);H,4.86(4.89);N,7.51(7.55);S,5.77(5.76);Ni,10.53(10.55)。

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸大小为0.28 mm × 0.26 mm × 0.22 mm的配合物单晶,采用Bruker CCD Area Detector 型衍射仪,用石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 ω - φ 扫描方式,在温度294(2) K下,在 $2.04^\circ \leq \theta \leq 27.56^\circ$ 范围内,应用SADABS自动吸收校正程序的条件下收集数据,从衍射区 $h=-13\sim 12$, $k=-14\sim 9$, $l=-31\sim 30$ 收集16 929个数据,其中独立衍射数据11 288个($R_{\text{int}}=0.026\ 9$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为6 548个,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,水上氢原子由差Fourier合成得到,其余氢原子由理论加氢程序确定。所有计算工作均在PC机上用Bruker Saint和Bruker Shelxtl程序包完成。 $S=1.032$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.005$,最终偏差因子: $R_1=0.059\ 0$, $wR_2=0.157\ 8$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点)和 $R_1=0.102\ 3$, $wR_2=0.173\ 5$ (对所有的衍射点), $w=1/[\text{S}^2(F_o^2)+(0.085\ 0P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。差值Fourier图中最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=899\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最低电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-624\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:275474。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的IR谱图中,磺酸基的特征吸收峰由席夫碱的 $1\ 335.3\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 200.8\ \text{cm}^{-1}$ 红移到 $1\ 215.4\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 150.2\ \text{cm}^{-1}$,红移相当大,说明磺酸基发生了配位。席夫碱的特征吸收峰($\text{C}=\text{N}$)由席夫碱的 $1\ 640.8\ \text{cm}^{-1}$ 分别红移到 $1\ 627.4\ \text{cm}^{-1}$,说明N发生了配位^[2]。芳环上的C-H伸缩振动由席夫碱的 $745.3\ \text{cm}^{-1}$ 蓝移到 $755.2\ \text{cm}^{-1}$ 。配合物中的Phen的骨架振动峰由自由体的 $1\ 561\ \text{cm}^{-1}$ 处分裂为 $1\ 595.6\ \text{cm}^{-1}$ 和 $517.9\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰,面内弯曲振动由 $853\ \text{cm}^{-1}$ 和 $738\ \text{cm}^{-1}$ 分别红移到 $849.7\ \text{cm}^{-1}$ 和 $729.5\ \text{cm}^{-1}$,表明Phen中的N原子参与配位。在 $3\ 050\sim 3\ 502\ \text{cm}^{-1}$ 出现宽大的伸缩振动峰,表明配合物有结晶水存在,在 $1\ 598\ \text{cm}^{-1}$ 和 $604\ \text{cm}^{-1}$ 有吸收峰,表明配合物有配位水存在,在 $3\ 200\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内呈现出吸收峰,表明配合物存在较强的氢键, $2\ 900\sim 3\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 的弱吸收峰应归属于C-H的伸缩振动^[9],C-N的特征吸收峰由席夫碱的 $1\ 112.0\ \text{cm}^{-1}$ 红移到 $1\ 037\ \text{cm}^{-1}$ 。Ni-N的伸缩振动峰为 $408\ \text{cm}^{-1}$,Ni-O的伸缩振

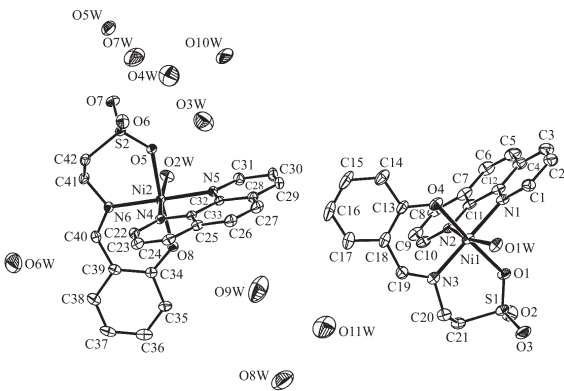
动峰为 459 cm⁻¹。

2.2 晶体结构描述及讨论

结构解析表明:配合物属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$, 其晶胞参数为: $a=1.049\ 7(2)\ \text{nm}$, $b=1.122\ 5(2)\ \text{nm}$, $c=2.384\ 3(4)\ \text{nm}$, $\alpha=87.676(3)^\circ$, $\beta=82.957(3)^\circ$, $\gamma=62.924(3)^\circ$,以及 $V=2.482\ 3(7)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.488\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.920\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=1\ 160$ 。

配合物的主要键长和键角见表 1, 配合物的晶体结构图见图 1,配合物的晶胞堆积图见图 2。配合物的晶体结构表明(图 1 所示),这是一个二聚体,在这个二聚体中,席夫碱提供两个 O(O(1),O(2))和一个 N(N(3))与 Ni(1)形成两个六元环,phen 提供两个 N(N(1),N(2))原子与 Ni(1)形成一个五元环,O(1)、O(2)、N(1)、N(2)、N(3)五个配位原子,再加上水分子提供一个 O 原子共六个配位原子与中心 Ni(1)离子形成变形的八面体结构。Ni(1)离子周围的配位环境为:其中 O(1)、N(1)、O(4)、N(3)处于八面体的赤道位置, $\angle\text{N}(1)\text{--}\text{Ni}(1)\text{--}\text{O}(1)(85.82^\circ)$, $\angle\text{N}(1)\text{--}\text{Ni}(1)\text{--}\text{O}(4)(91.64^\circ)$, $\angle\text{O}(4)\text{--}\text{Ni}(1)\text{--}\text{N}(3)(90.69^\circ)$, $\angle\text{O}(1)\text{--}\text{Ni}(1)\text{--}\text{N}(3)(91.99^\circ)$ 总键角 360.14° (接近 360°),说明 O(1)、N(1)、O(4)、N(3)共平面性好,而 N(2)、O(1W)处于轴向位置。配合物中,phen 是一个 N 处于赤道位置,一个 N 处于轴向位置,这也造成 $\text{Ni}(1)\text{--}\text{N}(2)[\text{Ni}(1)\text{--}\text{N}(2),0.210\ 4(2)\ \text{nm}]$ 比 $\text{Ni}(1)\text{--}\text{N}(1)[\text{Ni}(1)\text{--}\text{N}(1),0.208\ 3(1)\ \text{nm}]$ 键长长。此外,配位的

三个 O 原子至中心 Ni(1)离子的距离各不相同,席夫碱中的酚羟基氧与 Ni(1)离子的键长(Ni(1)-O(4), 0.201 1(2) nm)比中心 Ni(1)离子与配位水中氧的距离(Ni(1)-O(1w),0.208 5(1) nm)以及中心 Ni(II)离子与磺酸基中氧的距离(Ni(1)-O(1),0.211 9(2) nm)都短,表明酚羟基氧的配位能力较强,而磺酸基的配位能力较差;中心 Ni(2)离子与中心 Ni(1)离子基本相同,分子间通过磺酸基中氧和配位水中氧之间的氢键形成一个二聚体。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以及结晶水和配位的酚羟基氧之间形成氢键而形成三维网状结构。



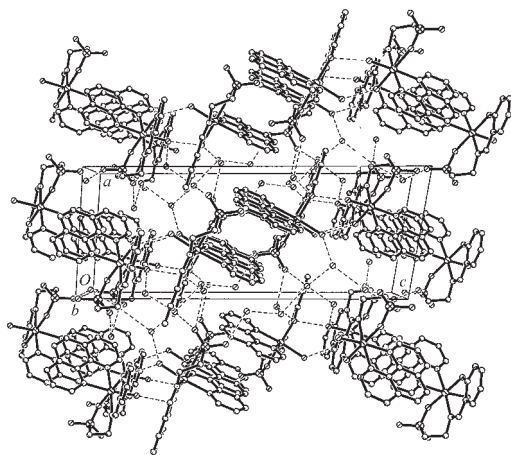


图2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing drawing of the complex

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^[8,14-16]都在 2.24~3.3 nm 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^[17]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^[18,19]在 2.2~1.9 nm 之间,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_3^{2-} 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_3^{2-} 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_3^{2-} 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,还和 R 基本身的化学性质有关。

在这个配合物中,TSSB 的配位情况与文献^[11-13]相似,TSSB 均以三齿配体形式参与配位,对应的 M-O、M-N 键长也与文献^[11-13,21-22]相近(键长在 0.19~0.224 nm 之间),TSSB 的配位情况与文献^[20]不同,在文献^[2]中,TSSB 是以桥连四齿配位,而文献^[20]中,TSSB 中的 N 和酚羟基 O 都没有参与配位,只是磺酸基的 O 参与配位,而且 M-O 的距离也相差较大(文献^[20]中,M-O 的距离在 0.224~0.33 nm 之间),估计这是由于配位中心金属离子不同造成的,在文献^[20]中配位中心是主族元素钾,而本文配合物与文献^[8,11-13,20]中本化合物的配位中心均为过渡金属元素。

3 配合物的热重-红外联用分析

用德国 NETZSCH 公司的 TG209 热重分析仪和德国布鲁克公司的 VECTOR22 红外光谱仪,在空气流量为 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测定了配合物的热重-差热曲线和相应的红外谱图。

配合物的 TG-DTG 曲线(图略)和相应的红外三维谱图(图 3),由图可知配合物有四个失重峰,四个失重峰对应的分解温度及失重率列于表 2 (括号内为理论值)。

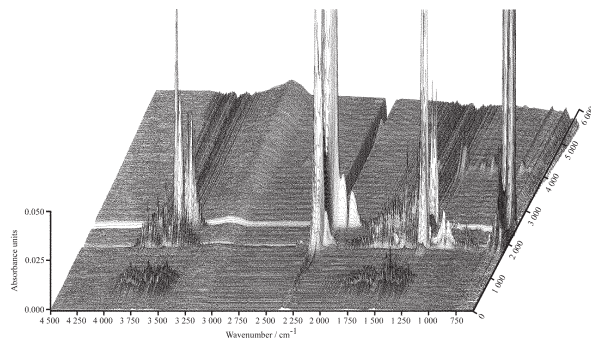


图3 配合物的三维红外谱图

Fig.3 3D IR of the complex

表2 配合物的失重率(%)及分解温度(°C)

Table 2 Rate of loss of weight of the complex

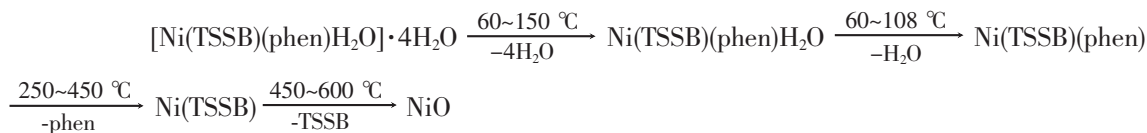
	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Weightlessness rate / %
First stage	60~105	12.89(12.94)
Second stage	110~180	3.26(3.23)
Third stage	250~450	32.49(32.56)
Fourth stage	450~600	37.69(37.73)

配合物的热分解反应主要由脱水、分解、氧化三个过程组成,先脱去结晶水,随着温度的升高相继发生配合物的分解和氧化过程。最后热量和重量趋于恒定,配合物分解氧化终止。

配合物热分解的第一阶段,温度范围为 60~105 $^\circ\text{C}$ 。配合物的 TG 曲线出现失重,相应的 DTG 曲线呈现 1 个吸热峰,由失重量计算(12.89%)相当于配合物失去 4 分子结晶水,上述结果与配合物的组成分析结果一致,同时也得到了相应的红外谱图的进一步证实。在红外三维谱图以及相应时间的红外图中可以看到在 3500 cm^{-1} 以上有宽大的吸收峰,这归属于水的伸缩振动峰。热分解的第二阶段,温度范围为 110~180 $^\circ\text{C}$ 。配合物的 TG 曲线出现失重,相应的 DTG 曲线呈现 1 个吸热峰,由失重量计算(3.26%)相当于配合物失去 1 分子配位水,这说明配位水比结晶水稳定。热分解的第三阶段,温度范围为 250~

450 ℃, 由失重量计算(32.49%)相当于配合物失去 phen, 对应 phen 配体的分解、氧化。在相应的红外谱图中于 2 356 cm⁻¹ 和 669 cm⁻¹ 附近有 CO₂ 吸收峰。第四个阶段温度范围为 450~600 ℃, 配合物发生了席夫碱氧化分解对应的红外谱图中于 1 279 cm⁻¹ 左右有 SO₂ 的吸收峰, 最后热量和重量趋于恒定, 配合

物分解氧化终止。从最终残留物的百分比可推测, 配合物最终分解产物为相应的金属氧化物。以上热分解过程表明配合物有较高的稳定性, 也可以看出席夫碱比 phen 与金属结合得更稳定, 这和晶体结构分析得出的结论完全一致。同时可以推出配合物热分解机理(过程)为:



参考文献:

- [1] Jabri E, Carr M B, Hausinger R P, et al. *Science*, **1995**, **268**: 998~1002
- [2] 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
- [3] Volkmer D, Hommerich B, Griesar K, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(13):3792~3797
- [4] Arnold M, Brown D A, Deeg O, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(12):2920~2924
- [5] Caselle I, Gullotti M. *Chem.*, **1986**, **25**:1293~1297
- [6] LI Zhi-Chang(犁植昌), LI Tai-Shan(李太山). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin. J. Advan. Chem.)*, **1993**, **14**:301~304
- [7] Chandra S K, Basu P, Pay D, et al. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**: 2433~2437
- [8] WEI Dan-yi(魏丹毅), LI Dong-Cheng(李冬成), YAO Ke-Min(姚克敏). *Huaxue Xuebao(Acta Chin. Sinica)*, **1998**, **14**(2): 209~214
- [9] CAI J W, CHEN C H, YAO J H, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:1137~1142
- [10] JIANG Hua-Liang, ZHU Wei-Liang, TAN Xiao-Jian, et al. *Science in China(Serise B.)*, **1998**, **28**(5):404~407
- [11] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华), ZHOU Zhong-Yuan(周忠远), et al. *Jiegou Huaxue(Chin. J. Struc. Chem.)*, **2003**, **22**(1):89~92
- [12] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHOU Zhong-Yuan(周忠远). *Zhongguo Huaxue(Chin. J. Chem.)*, **2004**, **22**:1303~1307
- [13] 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
- [14] Gunderman A J, Squattrito P J. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**:2924~2931
- [15] Kurkka V. P. M. Shaft, Munirathinam Nethaji, Dixit N. Sathyanarayana. *J. Chem. Soc., Dalton*, **1996**:3179~3184
- [16] Bernadette Walsh, Brian J, Hathaway J C S. *Dalton*, **1980**, **7**: 680~689
- [17] Procter I M, Hathaway B J, Nicholls P J. *J. Chem. Soc. A.*, **1968**:1678~1682
- [18] Ichiro Murase, Gordana Vuckovic, Masahito Kodera, et al. *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**:728~733
- [19] John S H, Steven J R, John R S, et al. *CAN. J. Chem.*, **1987**, **65**:420~425
- [20] 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
- [21] ZHANG S H, JIANG Y M, YU K B. *Acta Cryst.*, **2005**, **E61**: m209~m211
- [22] ZHANG S H, JIANG Y M, YU K B. *Acta Cryst.*, **2005**, **E61**: m446~m448