

牛磺酸缩 3,5-二溴水杨醛席夫碱镁配合物 [Mg(Br₂TSSB)(Phen)(H₂O)]·H₂O 的合成及晶体结构

辛 懋¹ 张淑华^{*2} 杜荣斌² 蒋毅民^{*1} 孙伟娜² 廖松明²

(¹ 广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

(² 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004)

关键词: 牛磺酸缩 3,5-二溴水杨醛席夫碱; 晶体结构; 镁配合物

中图分类号: O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0179-04

Synthesis and Structure of Magnesium Complex [Mg(Br₂TSSB)(Phen)(H₂O)]·H₂O

XING Mao¹ ZHANG Shu-Hua^{*2} DU Rong-Bin² JIANG Yi-Min^{*1} SUN Wei-Na² LIAO Song-Min²

(¹Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004)

(²Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004)

Abstract: Reactions of bitter salt with taurine-3,5-dibromo-salicylaldehyde schiff base gave one new Complex [Mg(Br₂TSSB)(Phen)(H₂O)]·H₂O (Br₂TSSB=Taurine 3,5-dibromo-Salicylaldehyde Schiff Base, phen=*o*-phenanthroline), which was characterized by elemental analysis, IR and X-ray diffraction. The chemical formula weight of the complex is 625.58. It's crystal belongs to monoclinic system with space group *P2₁/c*. The cell parameters are: *a*=1.814 2(3) nm, *b*=0.814 75(14) nm, *c*=1.641 7(3) nm, *β*=90.571(4)°, and *Z*=4, *V*=2.426 4(7) nm³, *D_c*=1.712 g·cm⁻³, *F*(000)=1 248, *μ*=3.496 mm⁻¹. The complexes form a 3D net structure in which they are connected with hydrogen bonds and *π-π* stacking. The Mg(II) formed a distorted coordination tetragonal pyramid. CCDC: 286194.

Key words: taurine 3,5-dibromo-salicylaldehyde Schiff base; crystal structure; magnesium complex

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起步^[2,10-17]。研究表明,-SO₃²⁻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]。当过渡金属和乙二胺配位后,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 RSO₃²⁻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-SO₃⁻和铜、镍配位的化合物^[2,10-17]。这类配合物具有良好的生物活性^[2,14]。为了寻找生物活性更好的配合物,我们根据 padhye^[18]介绍的方法,用 3,5-二

收稿日期:2005-07-08。收修改稿日期:2005-10-27。

广西自然科学基金项目(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: 辛 懋,男,42岁,讲师;研究方向:配位化学。

溴水杨醛代替牛磺酸缩水杨醛席夫碱中的水杨醛,首次合成了镁的配合物 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})(\text{Br}_2\text{TSSB})(\text{Phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2),并测定了它的单晶结构,由此讨论了该体系中不同配位原子的配位能力的差别。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

Elementar Vario EL 元素分析仪, Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, X-射线晶体结构采用 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.P.)上海化学试剂站中心化工厂生产,硫酸镁(A.R.)广东汕头新宁化工厂生产。其他试剂的纯度均为分析纯。

1.2 配合物的合成

3,5-二溴水杨醛按文献^[19]合成。

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 含稍过量的 3,5-二溴水杨醛乙醇溶液中,在常温下搅拌反应 2 h,然后加入 10 mL 含 2 mmol MgSO_4 水溶液。40 °C 下,继续反应 8 h,并加入 2 mmol 邻菲咯啉,反应 2 h,过滤,25 d 后得到无色棱柱状单晶。元素分析仪。实验值(%)为:C, 40.41;H, 2.77;N, 6.71;S, 5.10;Mg, 3.83。按分子式 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4\text{SBr}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ 其理论计算值(%)为:C, 40.45;H, 2.73;N, 6.74;S, 5.14;Mg, 3.85。

1.3 配合物的 IR 光谱

以 KBr 压片,在 400~4 000 cm^{-1} 范围内测定了配合物和配体的红外光谱,结果表明(见图 1):镁离子与 Br_2TSSB 和 Phen 配位后,磺酸基的特征吸收峰由配位前席夫碱中的 1 335.3 cm^{-1} 和 1 200.8 cm^{-1} 红移到 1 229 cm^{-1} 和 1 150 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($\text{C}=\text{N}$)配位

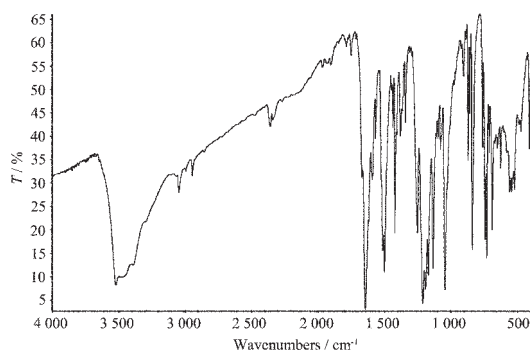


图1 配合物的红外图谱

Fig.1 IR of the complex

前后没有移动(1 643 cm^{-1}),说明 N 没有配位,这与晶体结构分析一致。酚氧的 C-O 键在 1 280~1 290 cm^{-1} 伸缩振动吸收峰,在配合物中红移至 1 171 cm^{-1} ,表明酚氧原子参与了配位。配合物在 1 595 cm^{-1} 和 604 cm^{-1} 都有吸收峰,表明配合物都有配位水存在。 $\text{Mg}-\text{N}$ 的伸缩振动峰为 402 cm^{-1} 左右, $\text{Mg}-\text{O}$ 伸缩振动峰 431 cm^{-1} 左右。

1.4 配合物结构测定及解析

选取尺寸大小为 0.48 mm × 0.48 mm × 0.44 mm 的晶体,在 Bruker CCD area detector 型衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),扫描方式采用 $\varphi-\omega$ 扫描,温度为 290(2) K,在 $2.25^\circ < \theta < 27.53^\circ$ 范围内,应用 SMART 程序收集 15 737 个数据^[20],其中独立衍射数据 5 581 个($R(\text{int})=0.050\ 4$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 3 543 个,全部数据经经验吸收校正。晶体结构由直接法解出。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法精修。所有计算工作均在 PC 机上用 Shelxtl 程序包^[21]完成。 $S=1.005$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$,差值 fourier 图中最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=805\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最低电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-505\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

晶体解析表明,标题化合物属单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶胞参数为: $a=1.814\ 2(3)\ \text{nm}$, $b=0.814\ 75(14)\ \text{nm}$, $c=1.641\ 7(3)\ \text{nm}$, $\beta=90.571(4)^\circ$,晶胞体积 $V=2.426\ 4(7)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.712\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=1\ 248$, $\mu=3.496\ \text{mm}^{-1}$,最终偏差因子为 $R_1=0.040\ 6$, $wR_2=0.087\ 8$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点),和 $R_1=0.084\ 2$, $wR_2=0.101\ 1$, $w^{-1}=[s^2(F_o^2)+(0.048P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。

CCDC:286194。

2 配合物结构描述及讨论

配合物的分子结构椭球图和晶胞堆积图见图 2 和图 3,主要键长键角见表 1。配合物的晶体结构表明[如图 2 所示],镁由邻菲咯林提供的 2 个 N(N2, N3),席夫碱提供的 2 个 O(O1, O2)和水分子提供的 1 个 O,共 5 个配位原子配位,形成一个变形四方锥结构,其中 O2 在四方锥结构的锥顶,N2,N3,O1,O1W 在锥底,相应的键角为 $\text{N}(2)-\text{Mg}(1)-\text{N}(3)\ 67.14(10)^\circ$, $\text{O}(1)-\text{Mg}(1)-\text{O}(1\text{W})\ 100.08(11)^\circ$, $\text{O}(1)-\text{Mg}(1)-\text{N}(2)\ 98.34(10)^\circ$, $\text{O}(1\text{W})-\text{Mg}(1)-\text{N}(3)\ 92.49(12)^\circ$,总键角为 358.05° ,表明 N2,N3,O1,O1W 与 $\text{Mg}(\text{II})$ 的平面性较差。 $\text{Mg}(\text{II})$ 与配位原子的距离分别是 $\text{Mg}(1)-\text{O}(1)\ 0.230\ 9(2)\ \text{nm}$, $\text{Mg}(1)-\text{O}(1\text{W})\ 0.233\ 6(3)\ \text{nm}$, $\text{Mg}(1)-\text{O}(2)$

0.234 5(3) nm, Mg(1)-N(2) 0.245 1(3) nm, Mg(1)-N(3) 0.250 1(3) nm, Mg(II)与配位原子的距离均比较远,表明 Mg(II)与配位原子形成弱的配位键。可能的原因是:一方面,镁是第三周期第Ⅱ主族元素,配位能力比较弱;另一方面, Mg(II)离子的半径较小(5 配位时,离子半径为 0.08 nm^[22]),配位原子配位时产生位阻。席夫碱的 C=N 距离(N(1)-C(7) 0.130 2(4) nm)比已报

道的牛磺酸席夫碱的 C=N 距离(N(1)-C(7) 0.127 9(3) nm^[13], N(1)-C(7) 0.128 0(3) nm^[11], N(1)-C(7) 0.128 4(5) nm^[17])长,这可能是由于苯环上 3-位和 5-位上的溴原子具有吸电子性引起的。

配合物通过氢键(见表 2)(配位水与溶剂水,配合水与磺酸基以及溶剂水与磺酸基之间形成氢键)和 π - π 堆积作用形成三维网状结构(见图 3)。

表 1 配合物的键长和键角

Table 1 Bond lengths (nm) and angles (°) for the complex 2

Mg(1)-O(1)	0.230 9(2)	Mg(1)-O(1W)	0.233 6(3)	Mg(1)-O(2)	0.234 5(3)
Mg(1)-N(2)	0.245 1(3)	Mg(1)-N(3)	0.250 1(3)	N(1)-C(7)	0.130 2(4)
N(1)-C(8)	0.146 4(4)				
N(2)-Mg(1)-N(3)	67.14(10)	O(1)-Mg(1)-O(1W)	100.08(11)	O(1W)-Mg(1)-N(2)	157.23(12)
Mg(1)-O(1W)-H(1WA)	126.6	O(1)-Mg(1)-O(2)	84.58(10)	O(2)-Mg(1)-N(2)	102.36(10)
Mg(1)-O(1W)-H(1WB)	117.0	O(1W)-Mg(1)-O(2)	92.63(11)	O(1)-Mg(1)-N(3)	163.48(10)
C(13)-C(21)-C(20)	119.5(3)	O(1)-Mg(1)-N(2)	98.34(10)	O(1W)-Mg(1)-N(3)	92.49(12)
O(2)-Mg(1)-N(3)	105.65(10)				

表 2 氢键的键长和键角

Table 2 Bond lengths (nm) and angles (°) for the hydrogen bond

D-H	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H-A)	<i>d</i> (D-A)	$\angle$ DHA	A
O(1W)-H(1WA)	0.086	2.001	0.282 1(4)	156.8	O(3) (<i>x</i> , -1+ <i>y</i> , <i>z</i>)
O(1W)-H(1WB)	0.087	1.098	0.281 9(4)	163.8	O(2W) (- <i>x</i> , -1/2+ <i>y</i> , 1/2- <i>z</i>)
O(2W)-H(2WA)	0.086	1.094	0.279 7(4)	172.1	O(4) (- <i>x</i> , 1/2+ <i>y</i> , 1/2- <i>z</i>)
O(2W)-H(2WB)	0.086	1.096	0.276 7(4)	154.9	O(4)

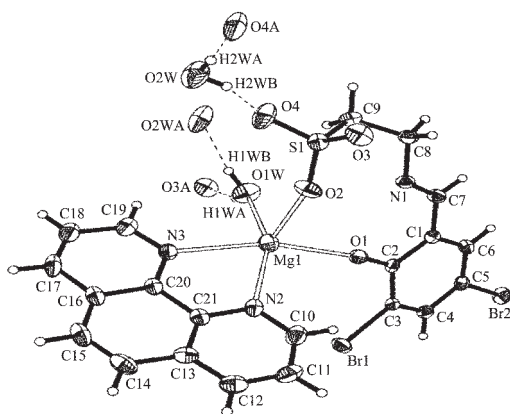


图 2 配合物的分子结构

Fig.2 Molecular structure of the complex

牛磺酸席夫碱的配位方式与文献^[11-16]报道的牛磺酸席夫碱的配位方式不同。在本文中,牛磺酸席夫碱的 N 原子没有配位,只是酚羟基的氧和磺酸基的氧参与配位形成 1 个十元螯环,文献^[11-16]中牛磺酸席夫碱均以三齿配位形成共边的 2 个六元环,这种

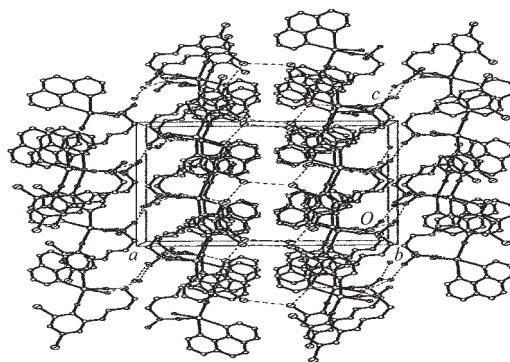


图 3 配合物的晶胞堆积图

Fig.3 Packing drawing of the complex in a cell

配位方式在牛磺酸席夫碱配合物中未见报道^[11-16]。Schiff 碱的特征吸收峰(N=C)在 1 643 cm⁻¹ 左右没有移动,也说明金属离子没有与 N1 形成配位键,原因可能是 Mg²⁺的离子体积比较小,由于空间位阻的影响,阻碍了 Mg 和 N1 形成化学键。

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 Chim. 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 L, Gullotti M. *Chem.*, **1986**,**25**:1293~1297
- [6] LI Zhi-Chang(犁植昌), LI Tai-Shan(李太山). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **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 Chim. 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, JIANG Yi-Min, ZHOU Zhong-Yuan. *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] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民), MA Wei(马巍), et al. *Jiegou Huaxue(Chin. J. Struc. Chem.)*, **2005**,**24**(6):633~636
- [15] Zhang S H, Jiang Y M, Yu K B. *Acta Cryst.*, **2005**,**E61**:m209~m211
- [16] Zhang S H, Jiang Y M, Yu K B. *Acta Cryst.*, **2005**,**E61**:m446~m448
- [17] 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
- [18] Padhye S B, Kauffman G B. *Coord. Chem. Rev.*, **1985**,**63**: 127~160
- [19] YANG Chang-Hui, YANG Zhi-Bin. *Chinese Journal of Anal. Chem.*, **1993**,**21**:1272~1274
- [20] Scheldrick G M. *SADABS*, Göttingen University, Germany, **1996**.
- [21] Sheldrick G M. *SHELXTL97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Shannon R D. *Acta Cryst.*, **1976**,**A32**:751~767