

牛磺酸缩 5-溴水杨醛席夫碱合镍(II)配合物的合成及晶体结构

钟 凡* 应少明 许亚平 王 琪
(井冈山学院, 吉安 343009)

关键词: 镍配合物; 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(2007)05-0854-03

Synthesis, Crystal Structure of a Complex with Nickel(II), Taurine 5-bromosalicylaldehyde Schiff Base

ZHONG Fan* YING Shao-Ming XU Ya-Ping WANG Qi
(Jinggangshan Normal University, Ji'an, Jiangxi 343009)

Abstract: The reaction of $\text{Ni}(\text{Ac})_2$, Taurine, 5-bromo-salicylaldehyde afford a complex, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_8\text{BrNO}_4\text{S})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Its structure has been determined by single crystal X-ray diffraction. It crystallizes in monoclinic, $P2_1/c$, $a=1.479\ 98(6)$ nm, $b=1.397\ 97(6)$ nm, $c=0.746\ 60(3)$ nm, $\beta=99.364(2)^\circ$, $V=1.524\ 11(11)$ nm³. Nickel(II) coordinated with six atoms, forming a octahedron. These octahedrons are further interlinked by the hydrogen bonds. CCDC: 639681.

Key words: complex of nickel; taurine; crystal structure

含 C=N 结构的金属配合物, 以其良好的抗菌、抗癌和抗病毒等广泛的生物活性和药物活性^[1-3]及仿酶催化活性^[4]而倍受人们的关注。镍是人体必要的痕量元素, 在生命过程中起重要的作用。牛磺酸(Taurine)是名贵中药“牛黄”的主要成分之一, 是动物体内含量最丰富的自由氨基酸^[5], 也是人体必需的氨基酸之一, 具有明显的生物活性^[6], 有关牛磺酸及其席夫碱配合物的研究已有许多报道^[7-10]。本文报道镍(II)与牛磺酸缩 5-溴水杨醛席夫碱的配合物 $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrNNiO}_4\text{S}$ 的合成及晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

牛磺酸(生化试剂); 5-溴水杨醛、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 KOH 、 CH_3OH 均为分析纯; 美国 PERKIN ELMER 公司产 2400 II 型元素分析测定仪; 北京泰克仪器有限公司

制造的 X-6 显微熔点测定仪; Bruker Smart Apex CCD Area Detector 型单晶 X 射线衍射仪; 美国 NICOLET 公司产 AVATAR370FTIR 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片); 磁力搅拌器。

1.2 配体和配合物的合成

1.2.1 配体的合成

等物质的量的牛磺酸和氢氧化钾分别溶于甲醇, 混合搅拌 15 min, 然后慢慢滴加到含等物质的量的 5-溴水杨醛的甲醇溶液中, 常温反应 1 h, 得黄绿色沉淀。沉淀在甲醇溶剂中重结晶, 依次用无水甲醇、无水乙醚洗涤, 真空干燥, 得配体牛磺酸缩 5-溴水杨醛席夫碱。其实验式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrNSO}_4\text{K}$, 对其进行了元素分析和红外光谱测定^[11]。

1.2.2 配合物的合成

将含 1 mmol 上述步骤合成的配体的 15 mL 甲醇溶液, 搅拌下滴加到含有 1 mmol $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 的 15 mL

收稿日期: 2006-07-04。收修稿日期: 2007-03-01。

*通讯联系人。E-mail: jgszf@126.com

第一作者: 钟 凡, 女, 36 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

甲醇溶液中,回流反应 6 h,经冷却、过滤,然后让滤液在室温下自然挥发,得到绿色柱状单晶。实验式为 $C_9H_{16}BrNNiO_8S$, 同样对其进行了元素分析和红外光谱测定^[11]。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取尺寸大小为 0.22 mm × 0.15 mm × 0.12 mm 的配合物的单晶,用 Bruker Smart Apex CCD 单晶 X 射线衍射仪,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),采用 φ - ω 扫描,在 $2.02^\circ<\theta<29.20^\circ$ 范围内,在温度 293(2) K 下收集数据,从衍射区

$-18\leq h\leq 14, -9\leq k\leq 17, -9\leq l\leq 9$ 收集到 8 210 个衍射数据,其中独立衍射 2 984 个 ($R_{\text{int}}=0.016\ 3$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射 2 586 个。全部数据经经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,并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修正。所有计算均在 PC 机上用 Shelxtl 程序包完成。拟合优度 $S=0.871, (\Delta/\rho)_{\text{max}}=0.083$, 差值 Fourier 图最高残余电子密度峰 $\rho_{\text{max}}=1\ 095\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 最低电子密度峰 $\rho_{\text{min}}=-835\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。主要键长键角数据列于表 1。

CCDC:639681。

表 1 主要键长与键角

Table 1 Selected bond distance (nm) and angle ($^\circ$)

Ni(1)-O(5)	0.200 48(18)	Ni(1)-O(4)	0.208 36(18)	S(1)-C(9)	0.176 8(3)
Ni(1)-O(4W)	0.204 8(2)	Br(1)-C(4)	0.191 4(3)	O(5)-C(6)	0.131 6(3)
Ni(1)-N(1)	0.205 3(2)	S(1)-O(2)	0.145 5(2)	N(1)-C(8)	0.127 9(4)
Ni(1)-O(2W)	0.206 6(2)	S(1)-O(3)	0.145 4(2)	N(1)-C(3)	0.147 7(4)
Ni(1)-O(5W)	0.207 31(18)	S(1)-O(4)	0.145 85(19)		
O(5)-Ni(1)-O(4w)	92.81(8)	S(1)-O(4)-Ni(1)	129.93(11)	O(5)-Ni(1)-O(5w)	93.47(7)
O(5)-Ni(1)-N(1)	91.01(8)	C(8)-N(1)-C(3)	116.4(2)	O(4w)-Ni(1)-O(5w)	169.27(9)
O(4w)-Ni(1)-N(1)	93.31(10)	C(8)-N(1)-Ni(1)	124.14(18)	N(1)-Ni(1)-O(5w)	95.27(9)
O(5)-Ni(1)-O(2w)	90.16(9)	C(3)-N(1)-Ni(1)	119.19(18)	O(2w)-Ni(1)-O(5w)	88.20(8)
O(3)-S(1)-C(9)	107.37(13)	O(4w)-Ni(1)-O(2w)	83.03(9)	O(5)-Ni(1)-O(4)	177.63(7)
O(4)-S(1)-C(9)	106.49(11)	N(1)-Ni(1)-O(2w)	176.21(9)	O(4w)-Ni(1)-O(4)	86.56(8)
C(6)-O(5)-Ni(1)	128.42(16)	O(5w)-Ni(1)-O(4)	86.83(7)	N(1)-Ni(1)-O(4)	91.30(8)
O(2w)-Ni(1)-O(4)	87.50(8)				

2 结果与讨论

2.1 合 成

我们设计先合成配体牛磺酸缩 5-溴水杨醛席夫碱,再用此配体与镍合成牛磺酸缩 5-溴水杨醛席夫碱合镍(II)配合物,得到预期的最终产物,其化学式为: $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_8\text{BrNO}_4\text{S})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 晶体结构

配合物的晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数为 $a=1.479\ 98(6)\ \text{nm}, b=1.397\ 97(6)\ \text{nm}, c=0.746\ 60(3)\ \text{nm}, \beta=99.364(2)^\circ$, 并有 $V=1.524\ 11(11)\ \text{nm}^3, Z=4, D_{\text{calc}}=1.904\ \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}, \mu=4.067\ \text{mm}^{-1}, F(000)=880$ 。最终残差因子 $R_1=0.030\ 4, wR_2=0.102\ 1$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点)和 $R_1=0.036\ 0, wR_2=0.106\ 7$ (对所有衍射点)。 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.100\ 0P)^2+0.000\ 0P], P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。

晶体结构表明镍(II)离子形成 1 个六配位的畸变八面体。从图 1 可以看出,化合物的 1 个不对称单元

中含有 1 个晶体学独立的 Ni(II), 1 个牛磺酸缩 5-溴水杨醛席夫碱配体, 3 个配位水和 1 个晶格水。席夫碱配体提供 1 个羟基氧 O5, 1 个磺酸基氧 O4 和 N1 与 Ni(II)配位,形成 2 个共边六元螯环。配合物中共形成 3 个六元环,构成较稳定的结构。加上另外 3 个与之配位的水分子,形成以 Ni(II)为中心的畸变八面体结构。用设定拟合平面的方法:若以 O(4W), O5, O(5W), O4 为八面体的赤道平面,则中心原子 Ni 偏离该拟合平面 0.009 75 nm, 该 4 个原子平均偏离该平面的距离为 0.005 56 nm。若以 O(2W), O(4W), O(5W), N1 为八面体的赤道平面,则中心原子 Ni 偏离该拟合平面 0.006 71 nm, 该 4 个原子平均偏离该平面的距离为 0.004 47 nm。若以 O(2W), O5, N1, O4 为八面体的赤道平面,则中心原子 Ni 偏离该拟合平面 0.003 67 nm, 该 4 个原子平均偏离该平面的距离为 0.002 88 nm。这表明 O5, N1, O4, O(2W) 共面性较好,同时也说明 Ni 在 O5, N1, O4, O(2W) 平面上。因

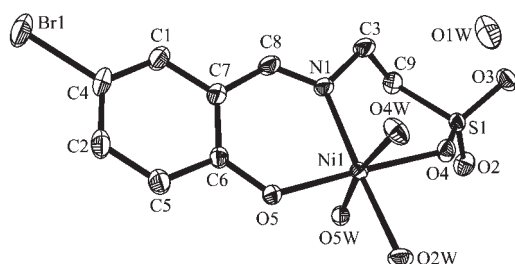


图 1 配合物的分子结构(椭球概率 30%; 氢原子被省略)

Fig.1 Molecular structure of the complex (the ellipsoids are at the probability level of 30%; H atoms are omitted)

此, Ni(II)的配位环境为:O5,N1,O4,O (2W) 在八面体的赤道位置,O(4W),O(5W)处于八面体的轴向位置。席夫碱配体配位原子和 Ni(II)之间的距离为 Ni-O(5) 0.200 48(18) nm, Ni-O(4) 0.204 8(2) nm, Ni-N(1) 2.053(2) nm。此数据说明,5-溴水杨醛中羟基氧的配位能力弱于牛磺酸中氮、氧的配位能力。同时,3 个配位水中的氧与 Ni(II)的配位能力有一定的差别,这可能是由于其它基团的空间位阻作用引起的。处于轴向位置的 O(5W)与处于赤道位置的 O5,N1,O4,O (2W)的键角数据分别为:O(5W)-Ni(1)-O(4) 86.83(7)°; N(1)-Ni(1)-O(5W) 95.27(9)°; O(5)-Ni(1)-O(5W) 93.47(7)°和 O(2W)-Ni(1)-O(5W) 88.20(8)°,前三者偏离 90°而后者接近 90°。两对角位置的原子键角数据为 O(5)-Ni(1)-O(4) 177.63(7)°;N(1)-Ni(1)-O(2W) 176.26(9)°,前者更接近 180°。化合物当中配体牛磺酸缩 5-溴水杨醛席夫碱是以比较少见的顺式构象的形式存在。这可能是由于和金属镍配位的其他 3 个水分子的空

间位阻比较小的原因。

参考文献:

- [1] Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**267**:27~38
- [2] Liu S X, Gao S. *Polyhedron*, **1998**,**17**:81~84
- [3] 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**:573~577
- [4] LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), DU Ming(杜鸣), REN Jiang-Cheng(任建成), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**(3):393~396
- [5] Sturman J A. *J. Physical Rev.*, **1993**,**73**(1):119~120
- [6] Sturman J A, Moetz R C, French J H, et al. *Progress in Clinical and Biological Research*, **1985**,**43**:179~181
- [7] ZHONG Fan(钟凡), JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(6):599~622
- [8] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华), ZHOU Zhong-Yuang(周忠远), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Structural Chemistry)*, **2003**,**22**(1):89~92
- [9] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(5):497~500
- [10] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民), XIAO Yu(肖瑜), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(5):517~520
- [11] XU Ya-Ping(许亚平), ZHONG Fan(钟凡), et al. *Jinggangshan Daxue Xuebao (Journal of Jinggangshan University)*, **2004**,**25**(6):24~26