

水杨醛缩对氨基苯磺酸 Ca(II)配合物的合成和晶体结构

台夕市^{*1} 殷 杰² 冯一民¹ 孔凡元¹

(¹ 潍坊学院化学化工系, 潍坊 261061)

(² 宁夏大学化学化工学院, 银川 750021)

关键词: 水杨醛缩对氨基苯磺酸; Ca(II)配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1812-03

Synthesis and Crystal Structure of Ca(II) Complex with Salicylaldehyde-4-aminobenzene Sulfonic Acid

TAI Xi-Shi^{*1} YIN Jie² FENG Yi-Min¹ KONG Fan-Yuan¹

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Weifang University, Weifang, Shandong 261061)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021)

Abstract: The title complex $\text{Ca}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_5$ [HL=salicylaldehyde-4-aminobenzene sulfonic acid] was synthesized by the reaction of calcium perchlorate with salicylaldehyde-4-aminobenzene sulfonic acid in the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. It was characterized by elemental analysis, IR and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The crystal of the title complex $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S})_2]$ belongs to orthorhombic, space group $Pca2_1$ with $a=1.162\,47(18)$ nm, $b=0.725\,91(10)$ nm, $c=3.516\,3(3)$ nm, $V=2.967\,3(7)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.528$ Mg·m⁻³, $\mu=4.22$ mm⁻¹, $F(000)=1\,424$, and final $R_1=0.044\,2$, $wR_2=0.098\,3$. The complex comprises a seven-coordinated calcium(II) center, with a O_7 distorted pentagonal bipyramidal coordination environment. The molecules are connected by hydrogen bonds to form two dimensional layered structure. CCDC: 658852.

Key words: salicylaldehyde-4-aminobenzene sulfonic acid; calcium(II) complex; synthesis; crystal structure

钙离子在细胞的新陈代谢过程中有多种重要的结构和催化作用,它们既可作为酶激活剂,又可在脂蛋白中桥联邻近的羧酸根而使细胞膜强化,还可作为细胞外酶的辅因子。在复杂的生命过程中,钙离子还对神经传导、肌肉收缩、激素释放、血液凝结等起调节控制作用,因此钙离子被称为“生命元素”^[1-3]。含硫席夫碱及其金属配合物具有抑菌、抗癌和抗病毒的生理活性^[4-6],有些含 N、O 席夫碱金属配合物具有仿酶催化活性^[7],而氨基酸席夫碱配合物具有良好的生物生理活性,近年来受到人们的普

遍重视^[8]。目前对该类配体金属配合物的研究主要集中于过渡金属配合物,而有关其与碱土金属配合物的研究较少^[9],为此,我们对 RSO_3^{2-} 中的 R 基团进行化学修饰,合成出了钙的配合物 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S})_2]$,并测定了它的单晶结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对氨基苯磺酸,水杨醛, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其它有机溶剂均为分析纯试剂,直接使用。使用仪器为

收稿日期:2007-06-12。收修改稿日期:2007-08-14。

国家自然科学基金资助项目(No.20671073)和潍坊市科技发展计划项目资助项目。

*通讯联系人。E-mail: taixishi@lzu.edu.cn

第一作者:台夕市,男,36岁,教授;研究方向:功能配合物化学。

Elementar Vario EL III 元素分析仪, Nicolet AVATAR360 TF 红外光谱仪, Bruker CCD Area Detector X 射线单晶衍射仪。

1.2 配体及配合物的合成

配体的合成:将 0.173 g (1 mmol)对氨基苯磺酸,在搅拌下加入到 10 mL 含有 0.15 g (1.2 mmol)水杨醛的乙醇溶液中,加热搅拌回流 3 h。先蒸出部分乙醇,抽虑、干燥后用少量乙醇重结晶,得淡黄色固体。产率 78%, IR(KBr, cm^{-1}), 3 230($\nu_{\text{O-H}}$), 1 650($\nu_{\text{C=N}}$), 1 336、1 201($\nu_{\text{SO}_3^-}$)。

配合物的合成:将 0.277 g (1 mmol)配体和 0.04 g(1 mmol)氢氧化钠溶于 15 mL 乙醇和水体积比为 2:1 的溶液中,在搅拌下,将 0.110 g (0.5 mmol)高氯酸钙加入到上述溶液中。在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴中加热搅拌 3 h 后,过滤。7 d 后从滤液中得到无色块状单

晶。元素分析结果 (括号内为计算值)(%):C 45.86 (45.70), H 4.68 (4.39), N 4.36 (4.10)。IR (KBr, cm^{-1}), 3 230(b, $\nu_{\text{O-H}}$), 1 650($\nu_{\text{C=N}}$), 1 229、1 152($\nu_{\text{SO}_3^-}$), 431($\nu_{\text{Ca-O}}$)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.43 mm $\times$ 0.40 mm $\times$ 0.31 mm 的单晶,在 298(2) K 下,在 Bruker CCD Area Detector X-射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射 (0.071 73 nm)为光源,以 ω -2 θ 扫描方式,在 $2.32^{\circ} \leq \theta \leq 25.01^{\circ}$ 范围内收集 12 726 反射数据,其中 3 391 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.051\ 7$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射 3 391 个。晶体结构用 SHELXS-97 程序^[10]由直接法解出,用 SHELXL-97 程序^[10]进行修订,非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法精修。表 1 给出了标题配合物的晶体学数据。

CCDC:658852。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{CaN}_2\text{O}_{15}\text{S}_2$	Calculated density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.528
Formula weight	682.72	$F(000)$	1 424
Crystal system	Orthorhombic	Crystal size / mm	0.43 $\times$ 0.40 $\times$ 0.31
Space group	$Pca2_1$	θ range for data collection / ($^{\circ}$)	2.32~25.01
a / nm	1.162 47(18)	Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13, -8 \leq k \leq 8, -41 \leq l \leq 19$
b / nm	0.7259 1(10)	Reflections collectioned / unique (R_{int})	12 726 / 3 789 (0.051 7)
c / nm	3.516 3(3)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.044\ 2, wR_2=0.098\ 3$
β / ($^{\circ}$)	90.00	R indices [all data]	$R_1=0.051\ 7, wR_2=0.101\ 8$
V / nm^3	2.967 3(7)	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	312 and -299
Z	4		

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

水杨醛缩对氨基苯磺酸配体在 3 230 cm^{-1} 处出现的吸收峰,为分子内酚基氧氢的伸缩振动,在配合物中,该峰变宽,表明配合物中除了酚羟基氧氢振动外,还有水分子出现。配体在 1 650 cm^{-1} 的 C=N 伸缩振动,在配合物中没有变化,这说明 N 原子没有配位。另外,配体中磺酸基的特征吸收峰 1 336、1 201 cm^{-1} ,在配合物中分别红移到 1 229、1 152 cm^{-1} ,红移相当大,表明磺酸基与钙离子发生了配位作用。在 431 cm^{-1} 处还出现了 Ca-O 伸缩振动吸收峰,这与晶体结构分析结果相一致。

2.2 晶体结构

配合物的分子结构示于图 1, 部分键长及主要

键角列于表 2。

在配合物 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S})_2$ 的分子结构中, Ca(II)离子分别与 5 个配位水分子及 2 个水杨醛缩对氨基苯磺酸根中的 7 个氧原子形成七配位的几何构型,钙离子的空间构型为畸变的五角双锥。水杨醛缩对氨基苯磺酸根配体中的氧原子与 Ca(II)所形成的 Ca-O 键长值分别为 0.237 1 (4)、0.229 4(4) nm,而 5 个配位水分子中的氧原子与 Ca(II)所形成的 Ca-O 键长值在 0.238 3(4)~0.246 8(4) nm 之间,这说

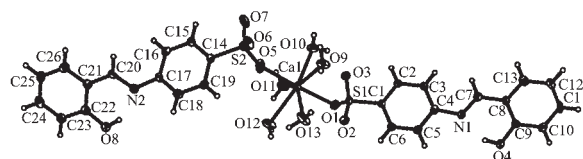


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

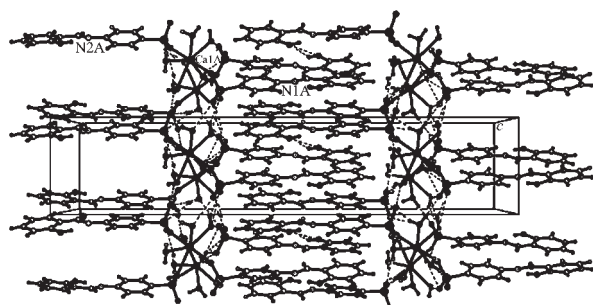
表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the title complex

Ca(1)-O(1)	0.237 1(4)	Ca(1)-O(5)	0.229 4(4)	Ca(1)-O(13)	0.238 3(4)
Ca(1)-O(10)	0.240 3(4)	Ca(1)-O(9)	0.241 4(4)	Ca(1)-O(12)	0.244 7(4)
Ca(1)-O(11)	0.246 8(4)	N(1)-C(7)	0.127 5(6)	N(2)-C(20)	0.128 5(7)
S(1)-O(1)	0.146 6(4)	S(1)-O(2)	0.144 6(4)	S(1)-O(3)	0.145 6(3)
C(9)-O(4)	0.135 6(6)	C(22)-O(8)	0.134 0(6)	S(1)-C(1)	0.176 3(5)
S(2)-C(14)	0.176 1(5)	C(1)-C(2)	0.138 7(7)	C(2)-C(3)	0.138 2(7)
C(8)-C(9)	0.139 6(7)	C(9)-C(10)	0.139 7(8)		
O(5)-Ca(1)-O(1)	177.15(17)	O(5)-Ca(1)-O(13)	97.92(19)	O(13)-Ca(1)-O(1)	84.54(15)
O(5)-Ca(1)-O(10)	94.07(17)	O(1)-Ca(1)-O(10)	83.08(13)	O(13)-Ca(1)-O(10)	146.53(15)
O(5)-Ca(1)-O(9)	88.06(15)	O(1)-Ca(1)-O(9)	91.27(15)	O(13)-Ca(1)-O(9)	73.83(13)
O(9)-Ca(1)-O(10)	75.49(13)	O(5)-Ca(1)-O(12)	86.50(16)	O(1)-Ca(1)-O(12)	95.68(14)
O(13)-Ca(1)-O(12)	71.00(13)	O(10)-Ca(1)-O(12)	141.14(14)	O(9)-Ca(1)-O(12)	143.25(14)
O(5)-Ca(1)-O(11)	95.89(17)	O(1)-Ca(1)-O(11)	83.15(14)	O(13)-Ca(1)-O(11)	137.90(14)
O(10)-Ca(1)-O(11)	70.90(13)	O(9)-Ca(1)-O(11)	146.34(13)	O(12)-Ca(1)-O(11)	70.40(13)
S(1)-O(1)-Ca(1)	136.2(2)	S(2)-O(5)-Ca(1)	159.6(3)	O(2)-S(1)-O(3)	159.6(3)
O(5)-S(2)-O(6)	111.8(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.4(5)	O(4)-C(9)-C(8)	122.5(5)

明配体中的氧原子与 Ca(II) 所形成的 Ca-O 键要比配位水分子中的氧原子与 Ca(II) 所形成的 Ca-O 键牢固。有关键角为 O(5)-Ca(1)-O(1) 177.15(17) $^{\circ}$ 、O(1)-Ca(1)-O(10) 83.08(13) $^{\circ}$ 、O(5)-Ca(1)-O(9) 88.06(15) $^{\circ}$ 。配体中有关苯环的键长和键角与文献值相一致^[11]。

配合物中, 水杨醛缩对氨基苯磺酸根中 2 个苯环(C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6) 与 C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13)) 所成的二面角为 38.8(3) $^{\circ}$, 说明配体中 2 个苯环不处于同一平面。从图 2 可以看出, 2 个的配位水分子分别与相邻的水杨醛缩对氨基苯磺酸根中的 2 个 S=O 基团形成分子间氢键。由于分子间氢键和配体中苯环的 π - π 堆积作用, 是配合物分子形成二维层状结构。



Symmetry codes: (i) x, y, z ; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x-1/2, 1-y, z$; (iiii) $3/2-x, y, 1-z$

图 2 配合物晶体的二维层状结构

Fig.2 Two-dimensional layered structure in the crystal of the complex

参考文献:

- [1] CAO Wen-Kai (曹文凯), HE Shui-Xiang (何水祥), ZHAO Jian-She (赵建设), et al. *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **2003**, **61**(10):1612~1617
- [2] GAO Shan (高山), ZHANG Zhu-Yan (张竹艳), HUO Li-Hua (霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(5):771~774
- [3] SU Yang (苏扬), ZANG Shuang-Quan (臧双全), NI Chun-Lin (倪春林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(7):845~848
- [4] Jabri E, Carr M B, Hausinger R P, et al. *Science*, **1995**, **268**:998~1002
- [5] Volkmer D, Hommerich B, Griesar K, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(13):3792~3797
- [6] XIN Mao (辛懋), ZHANG Shu-Hua (张淑华), DU Rong-Bin (杜荣斌), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(1):179~182
- [7] Arnold M, Brown D A, Deeg O, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(12):2920~2924
- [8] Chandra S K, Basu P, Pay D, et al. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**:2433~2437
- [9] Cai J W, Chen C H, Yao J H, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:1137~1142
- [10] Scheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Gttingen, Germany, **1997**.
- [11] HAO Fu-Ying (郝扶影), ZHANG Xuan-Jun (张宣军), HU Han-Mei (胡寒梅), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(4):496~500