

研究简报

牛磺酸合铜螯合物的合成及晶体结构

钟 凡¹ 蒋毅民^{*2} 张淑华²⁽¹⁾ 江西吉安市井冈山师范学院化学系, 吉安 343009)⁽²⁾ 广西师范大学化学化工系, 桂林 541004)

关键词: 铜配合物 牛磺酸 晶体结构 螯合物
 分类号: O614.121

铜普遍存在于动植物中, 是生命必须的微量元素, 在生命过程中起重要的作用。而牛磺酸(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^[1], 也是人体必需的氨基酸之一。它能维护人体大脑的生理功能, 对婴幼儿的生长发育、脑发育、视觉、生殖和免疫功能等都有促进作用^[2], 具有明显的生物活性, 一旦缺乏可造成儿童发育不良, 视力损害和增加癫痫的易感性, 甚至引起心肌病等疾患。这一点与锌的生理特性十分相同, 牛磺酸或锌缺乏都会表现出类似的症状^[3]。我们选取 Cu(II)与牛磺酸缩 2-噻吩甲醛席夫碱和邻菲咯啉(phen)反应, 合成了四元配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NC}_2\text{H}_6\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并获得其单晶, 测定了其晶体结构。结果证明, 这个配合物是牛磺酸螯合物。迄今为止, 牛磺酸螯合物还未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

牛磺酸(生化试剂); $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 KOH 、 CH_3OH 均为分析纯; Siemens P4 四圆衍射仪; 德国产 Elementar Vario EL 元素分析测定仪。

1.2 配体和配合物的合成

1.2.1 牛磺酸缩 2-噻吩甲醛席夫碱的合成

将等物质的量的牛磺酸和氢氧化钾分别溶于甲醇中, 混合后搅拌 15min, 然后慢慢滴加到含相同物质的量的 2-噻吩甲醛的甲醇溶液中, 回流 1h,

冷却静置, 有大量白色、银光、片状沉淀产生, 抽滤, 洗涤数次, 沉淀在甲醇溶剂中重结晶, 真空条件下干燥, 其实验式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{NS}_2\text{O}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 元素分析(括号内为计算值): C, 30.42% (30.51%); H, 3.60% (3.63%); N, 5.21% (5.09%)。其红外光谱(KBr 压片, cm^{-1}): 3442($\nu_{\text{O-H}}$), 1638($\nu_{\text{C=N}}$), 1040.8, 1056.2, 1168.6, 1198.9(ν_{SO_3}), 此物为牛磺酸缩 2-噻吩甲醛席夫碱, 备用。

1.2.2 配合物的合成

将含 1mmol 上述步骤合成的配体的 15mL 甲醇溶液, 搅拌下滴加到含有 1mmol $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 15mL 甲醇溶液中, 回流反应 2h, 为了得到三元配合物, 向其中滴加含 1mmol 邻菲咯啉的 95% 乙醇溶液, 继续回流反应 10h, 冷却, 过滤, 室温下自然挥发, 得到蓝色的柱状单晶。配合物实验式为: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{CuN}_3\text{O}_7\text{S}$ 。元素分析(括号内为计算值): C, 41.51% (41.47%); H, 4.52% (4.54%); N, 9.11% (9.07%); Cu, 13.74% (13.72%)。其红外光谱(KBr 压片, cm^{-1}) 1200.1, 1163.8, 1124.8, 1041.0(ν_{SO_3}), 858.7, 725($\delta_{\text{C-H}}$), 3490($\nu_{\text{O-H}}$)。

1.3 晶体结构测定及结构解析

选取尺寸大小为 $0.50 \times 0.44 \times 0.18\text{mm}^3$ 的晶体, 置于 Siemens P4 四圆衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073\text{\AA}$), ω 和 φ 在 0° 到 180° 范围内, 温度 288(2) K, 在 $1.83^\circ < \theta < 25.50^\circ$ 范围内, 从衍射区 $0 \leq h \leq 8$, $-12 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$ 收集到 3791 个数据, 其中独立衍射点

收稿日期: 2002-08-26。收修改稿日期: 2003-01-20。

* 通讯联系人。E-mail: ZFWQ@etang.com

第一作者: 钟 凡, 女, 33 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

3370 个 ($R_{\text{int}} = 0.0122$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 2910 个, 全部数据经经验校正, 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, 所有计算均在计算机上用 Siemens SHELXTL97 程序包完成, 最佳吻合因子 $S = 1.045$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$, 差值 Fourier 图最高残余电子密度峰 $\rho_{\text{max}} = 0.389\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低电子密度峰 $\rho_{\text{min}} = -0.425\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

该配合物并非目标产物, 我们原来是想合成牛磺酸缩 2-噻吩甲醛席夫碱的配合物, 结果, 意外地获得了标题化合物。这可能有两方面的原因, 一是 2-噻吩甲醛上的 S 原子配位能力差, 二是空间位阻的关系, 结果在邻菲咯啉的作用下, 2-噻吩甲醛离去了, 形成了牛磺酸的螯合物。我们直接用牛磺酸作反应物, 并不能得到相同的目标产物。这说明, 在本反应中, 2-噻吩甲醛起了化学修饰的作用, 结果使得磺酸基的配位能力增强了。

晶体解析表明: 标题化合物属三斜晶系, 空间点群 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a = 7.298(1)\text{\AA}$, $b = 11.573(2)\text{\AA}$, $c = 11.942(3)\text{\AA}$, $\alpha = 69.77(1)^\circ$, $\beta = 80.05(1)^\circ$, $\gamma = 76.39(1)^\circ$, $V = 915.2(3)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 478$, $D_c = 1.680\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.354\text{mm}^{-1}$, $S = 1.045$ 。最终偏差因子 (对 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点) $R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0726$ 和 $R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0745$ (对所有的衍射点): $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2 + 0.4607$

$P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 。

CCDC: 193112。

配合物的非氢原子坐标和温度因子列于表 1, 主要键长和键角列于表 2, 晶体结构和晶胞堆积图绘于图 1 和图 2。由图 1 可见, 牛磺酸提供一个 O(O(1)) 和一个 N(N(1)) 与 Cu(II) 形成一个六元螯环, 邻菲咯啉提供两个 N(N(2), N(3)) 与 Cu(II) 形成一个五元环, 此外, Cu(II) 还与醋酸根上的氧 (O(4)) 形成了一个配位键, 因此, 在此配合物中, 共有五个配位原子, 这五个配位原子与中心离子 Cu(II) 形成了变形的四角锥结构。Cu(II) 离子的配位环境为: N(3), N(2), O(4), N(1) 在四角锥的赤道位置 (锥底), $\angle N(3)\text{-Cu-N}(2)$ (80.89°), $\angle N(2)\text{-Cu-O}(4)$ (90.24°), $\angle O(4)\text{-Cu-N}(1)$ (92.28°), $\angle N(1)\text{-Cu-N}(3)$ (96.26°), 总键角 359.67° (接近 360°), 表明 N(1), N(2), N(3), O(4) 共平面性较好, 同时也说明 Cu 在 N(1), N(2), N(3), O(4) 平面上。O(1) 则处于轴向位置。邻菲咯啉和 Cu(II) 之间的距离 (Cu-N(2), $2.0210(19)\text{\AA}$; Cu-N(3), $2.0631(19)\text{\AA}$) 短于牛磺酸中氧 (O(1)) 与 Cu(II) 的距离 (Cu-O(1), $2.3061(18)\text{\AA}$) 而长于牛磺酸中氮与 Cu(II) 的距离 (Cu-N(1), $2.0026(19)\text{\AA}$), 这说明, 邻菲咯啉中氮的配位能力强于牛磺酸中的氧, 却略次于牛磺酸中的氮。羧基氧的配位能力是上述五个配位原子中最强的, 这可从 M-O 键键长看出, 在此配合物中, Cu-O(4) 键长为 $1.9670(17)\text{\AA}$, 是最短的配位键。另外, 邻菲咯啉中两个氮的配位能力也有一定的差别 (Cu-N(3) 比

表 1 非氢原子坐标和温度因子

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinate ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U(eq)	atom	x	y	z	U(eq)
Cu	2779(1)	2664(1)	7380(1)	21(1)	C(5)	1092(4)	43(2)	11359(2)	28(1)
S	-326(1)	2799(1)	5494(1)	25(1)	C(6)	2313(3)	-434(2)	10504(2)	23(1)
O(1)	-31(3)	2804(2)	6664(2)	36(1)	C(7)	3144(4)	-1733(2)	10723(2)	29(1)
O(2)	144(3)	1546(2)	5399(2)	50(1)	C(8)	4288(4)	-2127(2)	9850(2)	30(1)
O(3)	-2196(2)	3454(2)	5142(2)	42(1)	C(9)	4727(3)	-1264(2)	8700(2)	26(1)
O(4)	1685(2)	4243(2)	7726(2)	29(1)	C(10)	5966(4)	-1614(2)	7778(2)	32(1)
O(5)	4666(3)	4397(2)	7652(2)	42(1)	C(11)	6408(4)	-701(2)	6741(2)	34(1)
N(1)	3703(3)	3570(2)	5695(2)	24(1)	C(12)	5581(4)	548(2)	6592(2)	30(1)
N(2)	1972(3)	1677(2)	9083(2)	21(1)	C(13)	3941(3)	14(2)	8466(2)	22(1)
N(3)	4332(3)	916(2)	7416(2)	23(1)	C(14)	2706(3)	430(2)	9378(2)	20(1)
C(1)	3326(3)	3260(3)	4661(2)	29(1)	C(15)	2958(4)	4785(2)	7842(2)	29(1)
C(2)	1264(3)	3663(2)	4412(2)	25(1)	C(16)	2253(5)	5921(3)	8236(3)	49(1)
C(3)	830(3)	2093(2)	9915(2)	26(1)	O(6)	1990(4)	-1039(3)	6202(2)	62(1)
C(4)	361(4)	1298(2)	11059(2)	28(1)	O(7)	7582(4)	5089	8501(2)	52(1)

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

表 2 主要键长和键角
Table 2 Selected Bond Distance(Å) and Bond Angle(°)

Cu-O(4)	1.9670(17)	Cu-N(3)	2.0631(19)	N(2)-C(3)	1.330(3)
S-O(2)	1.449(2)	S-C(2)	1.775(2)	O(5)-C(15)	1.231(3)
Cu-N(1)	2.0026(19)	Cu-O(1)	2.3061(18)	N(3)-C(12)	1.333(3)
S-O(3)	1.4507(19)	N(1)-C(1)	1.482(3)	N(2)-C(14)	1.357(3)
Cu-N(2)	2.0210(19)	O(4)-C(15)	1.286(3)	N(3)-C(13)	1.362(3)
S-O(1)	1.4525(18)				
O(4)-Cu-N(3)	164.14(7)	O(3)-S-O(1)	112.87(12)	O(4)-Cu-N(1)	92.28(8)
N(3)-Cu-O(1)	105.24(8)	O(1)-S-C(2)	107.73(11)	O(4)-Cu-O(1)	88.46(7)
N(2)-Cu-N(3)	80.89(8)	S-O(1)-Cu	128.38(10)	O(4)-Cu-N(2)	90.24(7)
O(2)-S-C(2)	106.08(12)	C(3)-N(2)-Cu	128.43(16)	N(1)-Cu-O(1)	87.29(7)
O(3)-S-O(1)	112.03(12)	C(14)-N(2)-Cu	113.71(15)	N(1)-Cu-N(2)	176.93(8)
O(3)-S-C(2)	104.87(11)	C(12)-N(3)-C(13)	117.2(2)	N(2)-Cu-O(1)	94.53(7)
C(15)-O(4)-Cu	112.47(16)	C(12)-N(3)-Cu	130.90(17)	N(1)-Cu-N(3)	96.26(8)
C(1)-N(1)-Cu	121.50(15)	C(13)-N(3)-Cu	111.93(15)	O(2)-S-O(3)	112.64(13)
C(3)-N(2)-C(14)	117.9(2)	N(1)-C(1)-C(2)	113.1(2)		

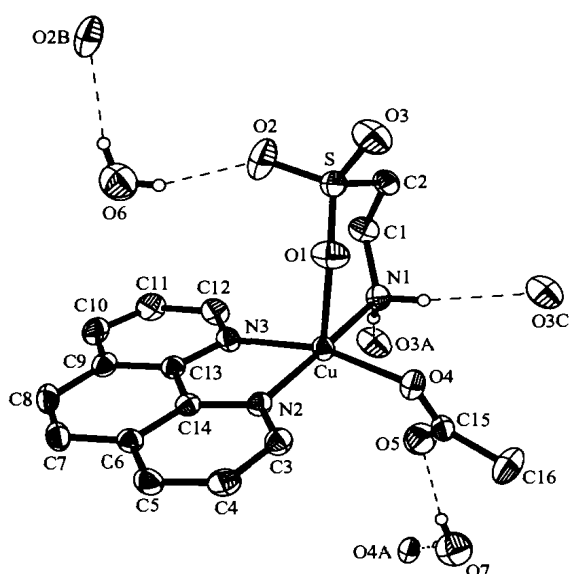


图 1 配合物的晶体结构

Fig. 1 Solid state structure

Cu-N(2) 键长长), 这可能是由于分子结构中磺酸基的空间位阻引起的。处于轴向位置的 O(1) 与处于赤道位置的 N(1), N(2), N(3), O(4) 的键角数据分别为 O(1)-Cu-N(3), 105.24(8)°; O(1)-Cu-N(2), 94.53(7)°; O(1)-Cu-N(1), 87.29(7)°; O(1)-Cu-O(4), 88.46(7)°, 前一个偏离 90°, 而后三个接近 90°, 两对处于对角位置的原子键角数据为 N(2)-Cu-N(1), 176.93(8)°; N(3)-Cu-O(4), 164.14(7)°, 前者接近 180°, 而后者偏离 180°。从晶胞堆积图可以看出, 分子之间通过氢键形成三维空间网状结构。结

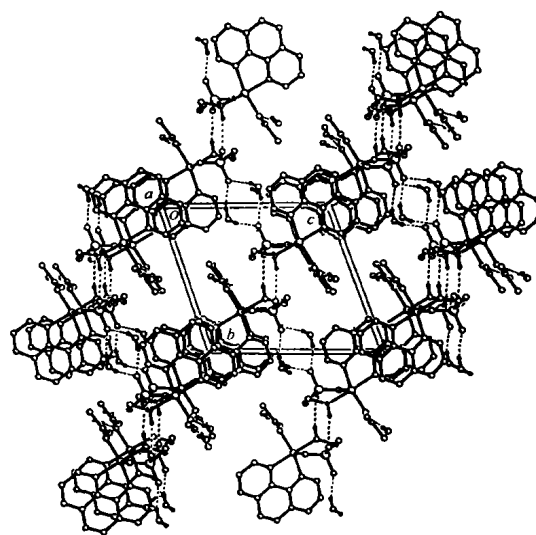


图 2 晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of the complex

晶水中的 H(6) 与磺酸基上的 O(2) 形成分子间或氢键 C(6)-H(6)⋯O(2), 夹角 161(4)°, 氢键键长 2.872(3) Å, 醋酸根中的未配位的羧基氧 O(5) 与结晶水中的 H(7) 也形成了分子内氢键, O(7)-H(7)⋯O(5), 夹角为 173(4)°, 氢键键长 2.882(3) Å。结晶水中的 H(6) 与另一个配合物分子中未配位的 O(2B) 形成分子间氢键, 键角键长分别为 O(6)-H(6)⋯O(2B), 167(5)°, 2.943(4) Å, 而牛磺酸中配位原子 N(1) 上的 H(1), H(2) 也分别与另两个配合物分子中磺酸基上未配位的 O(3C), O(3A) 形成分子间氢键, N(1)-H(2)⋯O(3A), 169.3°, 3.208(3) Å;

N(1) – H(1) … O(3C), 165.5°, 2.933(3) Å, 结晶水中的 H(7) 又与另一个配合物分子中参与配位的醋酸根中的 O(4) 形成了氢键, O(7) – H(7) … O(4), 夹角为 170(3)°, 键长为 3.012(3) Å。另外, 从晶胞图可以看出, 邻菲咯啉配体层啞啉环发生不完全重叠, 叠合距离为 3.3581 Å, 明显小于文献^[4]报道的芳环堆积间距 (3.66 ~ 3.80 Å), 表明所得配合物内有一定的芳环堆积作用。

参 考 文 献

- [1] Sturman J. A. *J. Physical Rev.*, **1993**, **73**(1), 119.
- [2] Sturman J. A., Moetz R. C., French J. H., Wisniewski
Progress in Clinical and Biocological Research, **1985**, **43**, 179.
- [3] HAN Xiao-Bin (韩晓滨) et al *Guowai Yixue Weishengxue Fence (Foreign Medicine Hygiene Section)*, **1992**, **5**, 287.
- [4] ZHENG Yue-Qing (郑岳青), SUN Jie (孙 杰), LIN Jian-Li (林建利) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2000**, **9**, 1131.

Synthesis and Crystal Structure of Chelate Complex containing Cu (II) and Taurine

ZHONG Fan¹ JIANG Yi-Min^{*·2} ZHANG Shu-Hua²

(¹ Department of Chemistry, Jinggangshan Normal College, Ji'an 343009)

(² Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

The new chelate complex formulated [Cu(NC₂H₆SO₃)(phen)(CH₃CO₂)] · 2H₂O (phen is *o*-phenanthroline) has been synthesized and the crystal structure was determined by X-ray diffraction. The crystal structure of the complex belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$ and unite cell parameters: $a = 7.298(1)$ Å, $b = 11.573(2)$ Å, $c = 11.942(3)$ Å; $\alpha = 69.77(1)^\circ$, $\beta = 80.05(1)^\circ$, $\gamma = 76.39(1)^\circ$, $V = 915.2(3)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 478$. $D_c = 1.680$ g · cm⁻³, $\mu = 1.354$ mm⁻¹, $S = 1.045$. In the crystal structure Cu (II) ion is five-coordinated to form a distorted tragonal cone. CCDC: 193112.

Keywords: copper complex taurine crystal structure chelate complex