



Cu(II)-牛磺酸缩水杨醛席夫碱-邻菲咯林三元配合物的合成、晶体结构及性质

张淑华¹ 蒋毅民^{*2} 钟新仙²

(¹ 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004)

(² 广西师范大学化学化工系, 桂林 541004)

关键词: 铜配合物 牛磺酸缩水杨醛席夫碱 晶体结构 TG-IR 热降解动力学
分类号: O614.121

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^[11-13]。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]。这些配合物具有良好的生物活性^[2,12]。铜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 Cu(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 $[\text{Cu}(\text{TSSB})(\text{phen})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 获得单晶, 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。并研究了其热降解动力学和热重红外联用分析。

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-射线晶体结构测定采用 BRUKER CCD area detector 衍射仪。热重红外联用分析用德国 NERZSCH 公司的 TG-209 热重分析仪和德国布鲁克公司的 VERCTOR22 红外光谱仪联用。

牛磺酸(生化试剂), 水杨醛(A.R.), 醋酸铜(C. R.), 其它试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

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 稍过量的水杨醛乙醇溶液中, 在水浴 80 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌反应 2 h, 然后加入 10 mL 含 2 mmol $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 水溶液, 调节 pH 至 5.5, 继续反应 8 h, 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, 25 d 后得到蓝色柱状单晶。配合物的 C、H、N、S 用德国 Elementar Vario EL 元素分析仪测定, 金属离子用 EDTA 滴定, 实验值(%)为: C, 50.57; H, 4.33; N, 8.61; S, 6.41; Cu, 12.93。按分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{CuN}_3\text{O}_{5.5}\text{S}$, 其理论计算值(%)为: C, 50.64; H, 4.25; N, 8.44; S, 6.44; Cu, 12.76。

1.3 配合物的红外光谱

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: Cu(II) 离子与

收稿日期: 2004-02-02。收修改稿日期: 2004-04-07。

广西自然科学基金资助项目(No.0339034), 广西高校科研基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: zsh720108@21cn.com

第一作者: 张淑华, 男, 讲师; 研究方向: 配位化学。

TSSB 以及 Phen 配位后, 磺酸基的特征吸收峰由配位前席夫碱的 $1\,335\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 红移到 $1\,231\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,147\text{ cm}^{-1}$, 红移相当大, 说明磺酸基发生了配位^[2]。席夫碱的特征吸收峰(C=N)由配位前席夫碱的 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 分别红移到 $1\,625\text{ cm}^{-1}$, 红移 15 cm^{-1} , 表明席夫碱的 N 参与了配位。配合物中的 Phen 的骨架振动峰由配位前自由体的 $1\,561\text{ cm}^{-1}$, 在配合物中分裂为 $1\,597\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,517\text{ cm}^{-1}$, 其面内弯曲振动由 853 cm^{-1} 和 738 cm^{-1} 分别红移到 849 cm^{-1} 和 729 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, 配合物的 Cu-O 伸缩振动 459 cm^{-1} , Cu-N 伸缩振动 403 cm^{-1} , $2\,900\sim 3\,050\text{ cm}^{-1}$ 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 $1\,112\text{ cm}^{-1}$ 红移到 $1\,037\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 晶体结构测定及结构解析

选取尺寸大小为 $0.38\text{ mm} \times 0.34\text{ mm} \times 0.32\text{ mm}$ 的晶体, 用作结构测定, 采用 Bruker CCD Area Detector 型衍射仪收集衍射数据, 使用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$), 用 ω - φ 扫描方式, 在 $2.54^\circ < \theta < 27.54^\circ$ 范围内从衍射区 $h=-40\sim 38$, $k=-15\sim 16$, $l=-13\sim 12$ 共收集 $26\,572$ 个数据, 其中独立衍射数据 $4\,780$ 个($R_{\text{int}}=0.043\,9$)。温度 $294(2)\text{ K}$ 。全部数据经 Lp 校正和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出, 水上的氢原子坐标由差值傅立叶合成得到,

其余氢原子坐标由理论加氢程序确定, 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。所有计算工作均在 PC 机上用 Bruker Saint 和 Bruker Shelxtl 程序完成。

晶体解析表明, 该标题化合物属正交晶系, 空间群 $Pb\bar{c}n$, 其晶胞参数为: $a=3.107\,2(4)\text{ nm}$, $b=1.289\,09(18)\text{ nm}$, $c=1.034\,78(14)\text{ nm}$; $V=4.144\,7(10)\text{ nm}^3$, $Z=8$, $D_c=1.596\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.197\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=2\,048$, 最终偏差因子 $R_1=0.036\,7$, $wR_2=0.088\,4$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点)和 $R_1=0.067\,2$, $wR_2=0.089\,9$ (对所有的衍射点); $W=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.055\,9P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。

CCDC:233533。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述及讨论

配合物的主要键长和键角列于表 1, 晶体结构和晶胞堆积图列图 1 和图 2。由图 1 可见, 席夫碱提供两个 O 原子和一个 N 原子和 Cu(II) 形成两个六元环, Phen 提供两个 N(N(2), N(3)) 原子和 Cu(II) 形成一个五元环, 而中心 Cu(II) 离子和五个配位原子形成变形的四方锥结构, 其中 O(1), O(2), N(1), N(3) 处于四方锥的锥底, 而 N(2) 原子处于四方锥的锥顶。邻菲咯啉和 Cu(II) 之间的距离[Cu(1)-N(2)]= $0.220\,5(2)\text{ nm}$; Cu(1)-N(3)= $0.200\,2(2)\text{ nm}$]长于席夫碱和 Cu(II) 之间的距离[Cu(1)-O(1)]= $0.193\,80(16)\text{ nm}$; Cu(1)-N(1)=

表 1 主要键长和键角

Table 1 Selected Bond Distance (nm) and bond Angle ($^\circ$)

Cu(1)-O(1)	0.193 80(16)	S(1)-O(3)	0.144 1(2)	N(2)-C(10)	0.132 2(3)
Cu(1)-N(1)	0.194 1(2)	S(1)-O(2)	0.146 70(19)	N(2)-C(21)	0.135 9(3)
Cu(1)-N(3)	0.200 2(2)	S(1)-C(9)	0.175 2(3)	N(3)-C(19)	0.132 4(3)
Cu(1)-O(2)	0.206 51(18)	O(1)-C(1)	0.131 0(3)	N(3)-C(20)	0.135 3(3)
Cu(1)-N(2)	0.220 5(2)	N(1)-C(7)	0.127 9(3)		
S(1)-O(4)	0.143 2(2)	N(1)-C(8)	0.147 7(3)		
O(1)-Cu(1)-N(1)	94.92(8)	O(2)-Cu(1)-N(2)	112.75(8)	C(7)-N(1)-C(8)	117.0(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)	88.39(7)	O(4)-S(1)-O(3)	114.95(15)	C(7)-N(1)-Cu(1)	123.60(17)
N(1)-Cu(1)-N(3)	176.52(8)	O(4)-S(1)-O(2)	110.40(15)	C(8)-N(1)-Cu(1)	119.33(16)
O(1)-Cu(1)-O(2)	136.88(8)	O(3)-S(1)-O(2)	111.38(13)	C(10)-N(2)-C(21)	117.8(2)
N(1)-Cu(1)-O(2)	91.95(8)	O(4)-S(1)-C(9)	107.47(14)	C(10)-N(2)-Cu(1)	132.74(19)
N(3)-Cu(1)-O(2)	86.34(8)	O(3)-S(1)-C(9)	106.52(13)	C(21)-N(2)-Cu(1)	109.30(16)
O(1)-Cu(1)-N(2)	108.15(8)	O(2)-S(1)-C(9)	105.53(12)	C(19)-N(3)-C(20)	119.3(2)
N(1)-Cu(1)-N(2)	98.69(8)	C(1)-O(1)-Cu(1)	126.04(15)	C(19)-N(3)-Cu(1)	124.66(19)
N(3)-Cu(1)-N(2)	79.23(8)	S(1)-O(2)-Cu(1)	124.75(11)	C(20)-N(3)-Cu(1)	115.96(17)

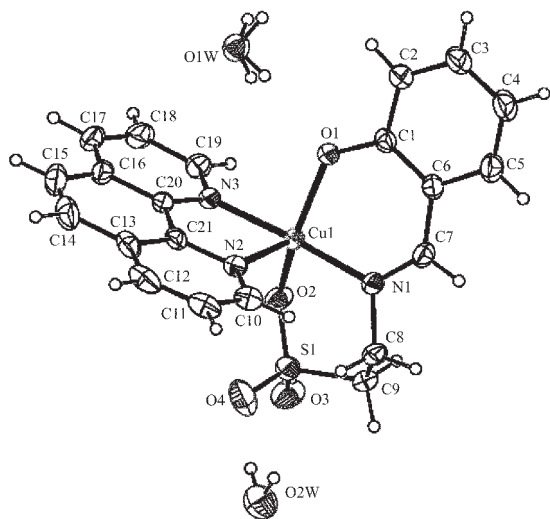


图 1 配合物的晶体结构

Fig.1 Crystal Structure of the complex

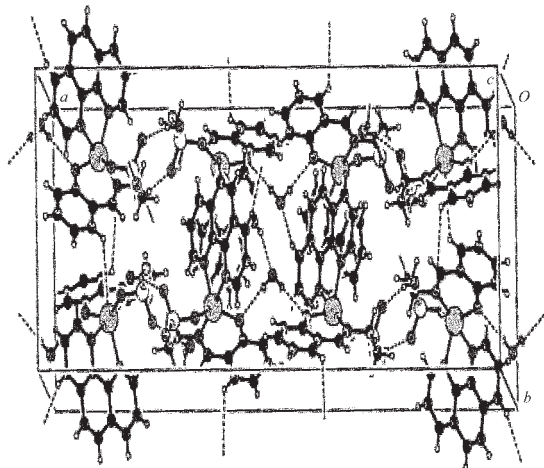


图 2 晶胞堆积图

Fig.2 Packing drawing of the complex in cell

0.194 1(2) nm; Cu(1)-O(2)=0.206 51(18) nm], 可以看出牛磺酸缩水杨醛席夫碱的配位能力比邻菲咯啉强, 而且还可以看出来自酚羟基的氧[Cu(1)-O(1)]比来自磺酸基的氧[Cu(1)-O(2)]配位能力强, 另外, 邻菲咯啉中两个氮的配位能力也相差较大[Cu(1)-N(2)=0.220 5(2) nm 比 Cu(1)-N(3)=0.200 2(2) nm 长], 这可能是由于 N(2) 处于四方锥的锥顶之故。磺酸基上配位氧和硫原子之间的键长[S(1)-O(2)=0.146 70(19) nm]明显长于另两个氧原子和硫原子之间的键长[S(1)-O(3)=0.144 1(2) nm, S(1)-O(4)=0.143 2(2) nm], 说明牛磺酸配位以后, S-O 键的氧原子上电荷分布发生变化。席夫碱的配位情况与文献^[10]报道的配合物[Ni(TSSB)(Bipy)H₂O]·4H₂O 和文

献^[2]报道的配合物[Cu(TSSB)H₂O]₂·2H₂O 类似(席夫碱均为三齿配位), 相应的键长也比较接近, 而与文献^[12]报道的配合物配位情况不同(席夫碱中只有磺酸基配位而 N 原子与酚羟基氧均没有配位), 估计是由中心原子不同造成的, 文献^[2,11]与本文的中心原子均为过渡金属, 而文献^[12]的中心原子为主族元素。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(O(2W)-H(2B)···O(4)=0.285 3(4) nm, O(2W)-H(2C)···O(3)#2=0.284 0(4) nm)以及结晶水和配位的酚羟基氧(O1)之间形成氢键(O(1W)-H(1A)···O(1)=0.298 2(2) nm, O(1W)-H(1B)···O(1)#1=0.298 2(2) nm)而形成链。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 0.224~0.33 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]0.19~0.22 nm, 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而与文献^[2,11]中相应的键长接近。由此可见, 通过对 RSO₃²⁻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 RSO₃²⁻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, RSO₃²⁻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, 还与 R 基本身的化学性质有关。在接近生理 pH 值条件下首次合成了牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物, 这对于了解牛磺酸在生物体中为何以自由体形式存在有一定的帮助。

2.2 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 mL·min⁻¹, 升温速度为 10 °C·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 曲线和相应的红外三维谱图(图略), 由图可知配合物有 3 个失重峰, 3 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):

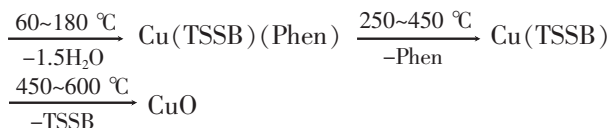
表 2 配合物的失重率及分解温度

Table 2 Rate of Loss of Weight of the Complex

compound	first stage		second stage		third stage	
	temperature/℃	weightlessness rate/%	temperature/℃	weightlessness rate/%	temperature/℃	weightlessness rate/%
I	60~180	5.35(5.42)	250~450	35.97(36.14)	450~600	45.76(45.58)

配合物的热分解反应主要由脱水、分解、氧化 3 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 60~180℃。配合物的 TG 曲线出现失重,相应的 DTG 曲线呈现两个温差不大的吸热峰,失重过程几乎是连续进行,由失重量计算(5.35%)相当于配合物失去 1.5 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 3 500 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 250~450℃,由失重量计算(35.97%)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 2 359 cm⁻¹ 和 669 cm⁻¹ 附近有 CO₂ 吸收峰。第三个阶段温度范围为 450~600℃,配合物发生了席夫碱氧化分解对应的红外谱图中于 1 280 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:



2.3 配合物的热降解动力学

采用 Ozawa-Flynn-Wall 法^[20,21]:

$$\log \beta = \log(AE/RC(a)) - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (1)$$

对反应的 3 个阶段实验结果进行处理,在不同的升温速率下,选择相同转化率的点为数据点,此时不论机理函数为哪种类型, $G(a)$ 均为常数。以 $\log \beta$ 对 T^{-1} 作图得一线性关系,从斜率、截距求得活化能

与频率因子值。实际计算中反应转化率分别取 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 0.98。由此可求出反应进程中一系列的活化能与频率因子值。对每一个阶段,转化率在 0.1~0.98 之间的活化能与频率因子值求平均值,所得的热降解各反应阶段的动力学参数列于表 3。

表 3 配合物的热降解动力学参数

Table 3 Kinetic Parameters of the Complex

thermal decomposition stage	activity energy $E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	frequency factor A / s^{-1}
1	74.98	9.66×10^8
2	286.65	1.82×10^{28}
3	87.55	3.09×10^3

参 考 文 献

- [1] Jabri E., Carr M. B., Hausinger R. P., Karplus P. A. *Science*, **1995**, **268**, 998.
- [2] JIANg Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华), XU Qing (徐庆), XIAO Yu(肖瑜) *Huaxue Xuebao(Acta Chin. Sinica)*, 2003, **61**(4), 573.
- [3] Volkmer D., Hommerich B., Griesar K., Haase W., Hrebs B. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(13), 3792.
- [4] Arnold M., Brown D. A., Deeg O., Errington W., Haase W. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(12), 2920.
- [5] Caselle L., Gullotti M. *Chem.*, **1986**, **25**, 1293.
- [6] LI Zhi-Chang(犁植昌), LI Tai-Shan(李太山) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1993**, **14**, 301.
- [7] Chandra S. K., Basu P., Pay D. et al. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**, 2433.
- [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.
- [9] Cai J. W., Chen C. H., Yao J. H., Hu X. P., Chen X. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1137.
- [10] JIANG Hua-Liang, ZHU Wei-Liang, TAN Xiao-Jian et al. *Science in China, Series B*, **1998**, **28**(5), 404.
- [11] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华), ZHOU Zhong-Yuan(周忠远), ZHONG Xin-Xian(钟新仙) *Jiegou*

- Huaxue*(*Chin. J. Struc. Chem.*), **2003**,**22**(1),89.
- [12]ZHANG Shu-hua(张淑华), JIANG Yi-min(蒋毅民), XIAO Yu(肖 瑜), ZHOU Zhong-Yuan(周忠远) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2003**,**19**(5),517.
- [13]Zhong Fan(钟 凡), JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2003**,**19**(6),599.
- [14]Gunderman A. J., Squattrito P. J. *Inorg. Chem.*, **1994**,**33**, 2924.
- [15]Shaft K. V. P. M. , Nethaji Munirathinam, Sathyanarayana D. N. *J. Chem. Soc., Dalton*, **1996**,3179.
- [16]Walsh B., Hathaway B. J. *J. C. S. Dalton*, **1980**,(7),680.
- [17]Procter I. M., Hathaway B. J., Nicholls P. J. *J. Chem. Soc. A*, **1968**,1678.
- [18]Ichiro Murase, Gordana Vuckovic, Masahito kodaera, Hirotaka Harada, Naohide Matsumoto, Srgeo Kida. *Inorg. Chem.*, **1991**,**30**,728.
- [19]Haynes J. S. , Rettig S. J., Sams J. R. , Thompson R. C., Trotter J. *Can. J. Chem.*, **1987**,**65**,420.
- [20]Ozawa T. *Bull. Soc. Japan.*, **1995**,**38**,1881.
- [21]LI Yu-Zeng(李余增) *Thermal Analysis*(热分析), Beijing: Tsinghua University Press, **1984**,p44.

Synthesis, Crystal Structure, Properties and Thermoanalysis of [Cu(TSSB)(Phen)]·1.5H₂O

ZHANG Shu-Hua¹ JIANG Yi-Min^{*2} Zhong Xin-Xian²

(¹Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004)

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

The title complex was synthesized by reaction of taurine salicylic schiff base(TSSB), O-phenanthroline(phen) and cupric acetate in water-ethanol solution. The crystal structure was determined by X-ray diffraction method and the chemical formula weight of the complex is 498.00. The crystal structure of the title complex belongs to orthorhombic system with space group *Pbcn* and cell parameters: $a=3.107\ 2(4)$ nm, $b=1.289\ 09(18)$ nm, $c=1.034\ 78(14)$ nm; and $V=4.144\ 7(10)$ nm³, $Z=8$, $D_c=1.596$ g·cm⁻³, $\mu=1.197$ mm⁻¹, $F(000)=2\ 048$. The compound is an one-dimensional chain complex of infinite length which are connected with hydrogen bonds. The Cu(II) was coordinated by two oxygen atoms and three nitrogen while the o atoms of Ac- groups did not participate in the coordination. The Cu(II) formed a distorted tetragonal pyramid and the capacities of coordination to Cu(II) of atoms was discussed. Besides, 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 three stages:



The kinetic parameters were obtained from the analysis of TG,DTG cures by OZAWA-Flynn-Wall method, and the activation energy and the value of A of the three stages are 74.98 kJ·mol⁻¹, 286.65 kJ·mol⁻¹, 87.55 kJ·mol⁻¹; 9.66×10⁸ s⁻¹, 1.82×10²⁸ s⁻¹, 3.09×10³ s⁻¹, respectively.

Keywords: copper complex taurine-salicylic schiff base crystal structure TG-IR
kinetics of thermal decomposition