第 24 卷第 5 期
2008 年 5 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.24 No.5
708~714

两种磺胺类双核铜(I)配合物的合成、结构和量子化学研究

柳学芳[1] 郭建平[2] 宣春生[1] 章日光[1] 凌丽霞[1] 王宝俊*[,1]
([1] 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)
([2] 山西大学应用化学研究所, 化学化工学院, 太原 030006)

摘要: 分别将磺胺间甲氧嘧啶及磺胺噻唑与一水合乙酸铜(II)在水(溶剂)热条件下反应, 获得了其相应的金属配合物单晶。用元素分析、红外光谱、紫外光谱和 X-射线单晶衍射对其结构进行了表征, 结果表明两配合物均为双核化合物, 中心 Cu 原子均采用二配位的直线型几何构型。用密度泛函理论方法对配合物进行了计算, 结果表明配合物中金属 Cu 以+1 价存在, 这与晶体结构及光谱分析的结果一致, 进一步的电荷布局分析结果与晶体结构中的配位情况相符, 轨道密度等值面的分析推测配合物具有较好的抑菌活性。

关键词: 磺胺间甲氧嘧啶; 磺胺噻唑; 双核铜(I)配合物; 量子化学计算
中图分类号: O614.121; O641.12+1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4861(2008)05-0708-07

Synthesis, Structure and Quantum Chemistry Study of Two Sulfonamides Binuclear Copper(I) Complexes

LIU Xue-Fang[1] GUO Jian-Ping[2] XUAN Chun-Sheng[1] ZHANG Ri-Guang[1] LING Li-Xia[1] WANG Bao-Jun*[,1]
([1]Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)
([2]Institute of Applied Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Abstract: Treatment of sulfamonomethoxine or sulfathiazole with $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$(II) in condition of hydrothermal, the corresponding metal complexes were produced respectively. The compounds were characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis and X-ray single crystal diffraction. The results showed that two compounds are binuclear; each copper ion is coordinated by two N atoms from sulfonamide and heterocycle, exhibiting the linear geometry. The compounds were calculated by DFT method. The calculation indicated that the copper ions in complexes are one positive valence in agreement with crystal structure and spectrum. The Mulliken population analysis had a good testimony for the coordination in the crystal structures. Orbital density isosurface analysis speculated that the compounds have high antibacterial activity. CCDC: 663940, 1; 663941, 2.

Key words: sulfamonomethoxine; sulfathiazole; binuclear copper(I) complex; quantum chemistry calculation

0 引 言

磺胺类药物是对-氨基苯磺酰胺的衍生物, 与金属离子形成配合物后抑菌活性通常会增强[1,2], 其分子中的 N 原子具有强配位能力, 容易与金属离子配位, 且配位形式非常灵活。近年来, 文献相继报道了许多磺胺类药物与金属的配合物[3~12], 不仅大大丰富了磺胺类药物配位化学的发展, 也为临床上寻找价廉高效的抗菌药物提供了新的可能。本文报道磺胺间甲氧嘧啶及磺胺噻唑与金属铜配合物的合成、晶

收稿日期: 2007-11-26。收修改稿日期: 2008-01-28。
国家自然科学基金资助项目(No.20576087), 山西省自然科学基金资助项目(No.2006011022)。
* 通讯联系人。E-mail: wangbaojun@tyut.edu.cn
第一作者: 柳学芳, 女, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 物理化学。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

体结构及量子化学的研究结果。

1　实验部分

1.1　试　剂

磺胺间甲氧嘧啶, 磺胺噻唑, 纯度 99%, 江苏吴江博霖实业有限公司; 一水合乙酸铜(II), 分析纯; 乙醇, 分析纯; 吡啶, 分析纯。

1.2　测试仪器

美国 Bruker Smart APEX CCD 单晶 X-射线衍射仪; 德国 EL-III元素分析仪; 日本岛津 FTIR-8400 红外光谱仪; 美国 VARIAN Cary-300 紫外分光光度仪; 上海 WRR 熔点仪。

1.3　配合物 1 和 2 的水热合成

准确称取配体磺胺间甲氧嘧啶 0.45 mmol (0.126 g)和一水合乙酸铜(II) 0.45 mmol(0.090 g), 装入 10 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 加入 6.6 mL 乙醇, 0.6 mL 水, 0.3 mL 吡啶, 搅拌 20 min, 于 140 ℃下反应 4 d, 自然冷却至室温, 得到棕褐色的块状晶体(配合物 1), 用蒸馏水洗涤后自然干燥, 产率为 32%(以 Cu 计)。熔点: >280 ℃。元素分析 $C_{22}H_{24}Cu_2N_8O_7S_2$ 计算值(%): C 37.55, H 3.41, N 15.93; 实验值(%): C 37.53, H 3.47, N 15.75。IR(KBr, cm^{-1}): 3 422(m), 3 344(m), 1 595(s), 1 528(w), 1 506(m), 1 481 (m), 1 456(m), 1 437(w), 1 391(s), 1 340(m), 1 302(m), 1 261(m), 1 211(s), 1 138(s), 1 082(s), 1 055(m), 1 020 (m), 978(m), 901(m), 818(s), 677(s), 577(m), 550(m)。

准确称取配体磺胺噻唑 1.2 mmol(0.306 g)和一水合乙酸铜(II) 0.6 mmol(0.120 g), 装入 20 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 加入 13.2 mL 乙醇, 1.2 mL 水, 0.6 mL 吡啶, 搅拌 20 min, 于 110 ℃下反应 4 d, 自然冷却至室温, 得到棕褐色的针状晶体 (配合物 2), 用蒸馏水洗涤后自然干燥, 产率为 53%(以 Cu 计)。熔点: >280 ℃。元素分析 $C_{18}H_{16}Cu_2N_6O_4S_4$ 计算值(%): C 34.02, H 2.52, N 13.23; 实验值(%): C 34.35, H 2.65, N 13.04。IR (KBr, cm^{-1}): 3 402 (m), 3 336(m), 1 628(m), 1 594(s), 1 573(m), 1 540(w), 1 500(m), 1 450(s), 1 385(m), 1 320(m), 1 280(s), 1 171 (m), 1 136(s), 1 089(s), 942(s), 831(m), 734(m), 713(w), 680(s), 651(m), 616(m), 574(s), 547(m)。

1.4　晶体结构测定

选取大小合适的配合物 1 和 2 的单晶, 在 Bruker Smart APEX CCD 单晶 X-射线衍射仪上用石墨单色化的 Mo 靶辐射为光源, 在 293(2) K, 以 φω 扫描方式收集衍射数据。晶体结构用 SHELXTL 程序[13]通过直接法解出, 采用最小二乘法修正。配合物 1 和 2 均属单斜晶系, 其晶体学数据列于表 1, 主要键长和键角分别列于表 2 和表 3。

CCDC: 663940, 1; 663941, 2。

表 1　配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1　Summary of crystallographic data for the compounds 1 and 2

Compound	1	2
Empirical formula	$C_{22}H_{24}Cu_2N_8O_7S_2$	$C_{18}H_{16}Cu_2N_6O_4S_4$
Formula weight	703.69	635.69
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	$P2_1$
a / nm	2.027 4(2)	1.307 6(10)
b / nm	0.574 91(6)	0.551 6(4)
c / nm	2.351 9(3)	1.614 8(12)
β/ (°)	107.401(2)	110.508(12)
V / nm^3	2.615 9(5)	1.090 8(14)
D_c / ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.787	1.935
Z	4	2
μ/ mm^{-1}	1.847	2.375
Reflections collected	5 159	2 574
Independent reflections	2 300	2 492
R_1 [I>2σ(I)]	0.043 2	0.040 4
wR_2 (all data)	0.099 7	0.078 6

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of compound 1

Cu(1)-N(3)	0.189 7(3)	S(1)-C(3)	0.175 8(3)	N(4)-C(10)	0.133 7(4)
Cu(1)-N(1)	0.189 9(3)	N(1)-C(1)	0.137 2(4)	C(10)-O(3)	0.132 9(4)
Cu(1)-Cu(1A)	0.249 76(8)	N(2)-C(6)	0.139 0(4)	C(11)-O(3)	0.144 0(4)
S(1)-O(1)	0.143 4(3)	N(3)-C(9)	0.134 1(4)		
S(1)-N(1)	0.163 0(3)	N(3)-C(1A)	0.137 1(4)		
N(3)-Cu(1)-N(1)	174.03(11)	O(1)-S(1)-C(3)	106.97(15)	N(1)-C(1)-C(2)	126.4(3)
N(3)-Cu(1)-Cu(1A)	89.06(8)	N(1)-S(1)-C(3)	107.59(14)	C(4)-C(3)-S(1)	121.8(3)
N(1)-Cu(1)-Cu(1A)	85.31(8)	C(1)-N(1)-S(1)	120.2(2)	N(2)-C(6)-C(7)	120.7(4)
O(1)-S(1)-O(2)	116.73(16)	C(1)-N(1)-Cu(1)	127.2(2)	O(3)-C(10)-N(4)	119.4(3)
O(1)-S(1)-N(1)	112.52(15)	S(1)-N(1)-Cu(1)	112.40(15)	C(10)-O(3)-C(11)	117.9(3)
O(2)-S(1)-N(1)	103.27(14)	N(3A)-C(1)-N(1)	114.9(3)		

Symmetry code: A: - x, - y, - z.

表 3 配合物 2 的主要键长和键角

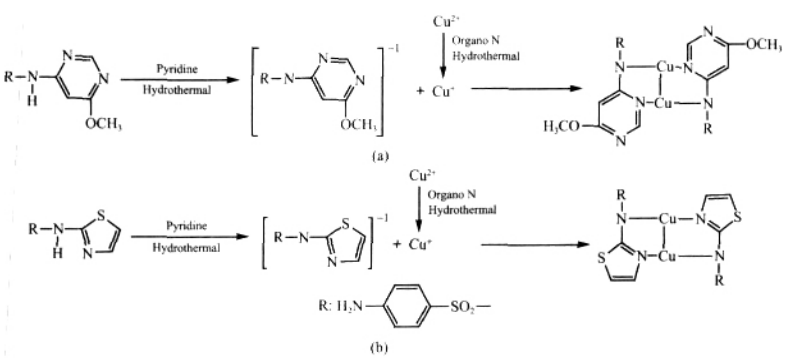
Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of compound 2

Cu(1)-N(5)	0.188 8(6)	S(1)-O(2)	0.142 7(5)	N(2)-C(1)	0.132 8(7)
Cu(1)-N(1)	0.191 2(5)	S(1)-N(1)	0.162 0(5)	N(2)-C(2)	0.137 5(8)
Cu(1)-Cu(2)	0.257 49(19)	S(1)-C(4)	0.174 9(6)	N(3)-C(7)	0.139 5(7)
Cu(2)-N(2)	0.189 8(5)	S(2)-C(1)	0.173 1(7)	C(2)-C(3)	0.130 4(9)
Cu(2)-N(4)	0.190 6(6)	N(1)-C(1)	0.136 1(7)		
N(5)-Cu(1)-N(1)	171.7(2)	C(1)-S(2)-C(3)	89.4(3)	N(2)-C(1)-S(2)	112.9(4)
N(5)-Cu(1)-Cu(2)	86.32(15)	C(1)-N(1)-S(1)	120.9(5)	N(1)-C(1)-S(2)	126.0(5)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	85.99(14)	C(1)-N(1)-Cu(1)	122.6(4)	C(3)-C(2)-N(2)	117.2(6)
O(2)-S(1)-O(1)	117.9(3)	S(1)-N(1)-Cu(1)	116.2(3)	C(2)-C(3)-S(2)	110.0(5)
O(2)-S(1)-N(1)	104.1(3)	C(1)-N(2)-C(2)	110.5(6)	C(5)-C(4)-S(1)	117.4(5)
O(1)-S(1)-N(1)	111.7(3)	C(1)-N(2)-Cu(2)	122.9(4)	C(8)-C(7)-N(3)	121.6(7)
O(1)-S(1)-C(4)	106.8(3)	C(2)-N(2)-Cu(2)	126.2(4)		
N(1)-S(1)-C(4)	107.5(3)	N(2)-C(1)-N(1)	121.1(6)		

2 结果与讨论

2.1 反应机理讨论

水热条件下，有机氮不仅充当配体，而且充当还原剂将二价铜离子还原为一价铜离子[14]；配体磺胺基相连的 N 上的 H 质子在吡啶的碱性作用下脱去，配体分子成为一价负离子；一价负离子配体与一价铜离子结合生成产物。反应历程见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic routes of compounds **1** (a) and **2** (b)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2　配合物的晶体结构

配合物 1 和 2 的分子结构见图 1。由图看出, 每个铜离子分别与 2 个配体磺胺基上的 N 和嘧啶环(或噻唑环)上的 N 配位, 形成二配位的直线形结构。2 个配体分别通过其配位的 N 原子连接 2 个铜离子, 形成含金属的八元环 $Cu_2N_4C_2$, 此八元环与 2 个嘧啶环 (或噻唑环) 及与之相连的原子在同一平面上。Cu-Cu 间距分别为 0.249 76 (8) 和 0.257 49(19) nm, 与文献报道 Cu-Cu 键长相近[15], 均处于 Cu-Cu 金属键键长 0.249 4(5)~0.267 4(5) nm 范围内, 表明配合物 1 和 2 中均存在金属-金属键[16,17]。Cu-N 键长处于 0.188 8(6)~0.191 2(5) nm 范围内, 与文献报道 Cu-N 键长相近[18-20]。

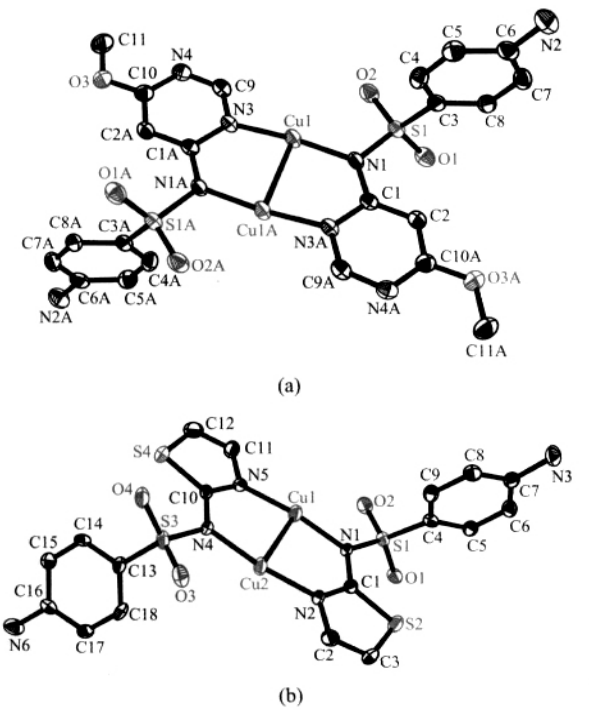
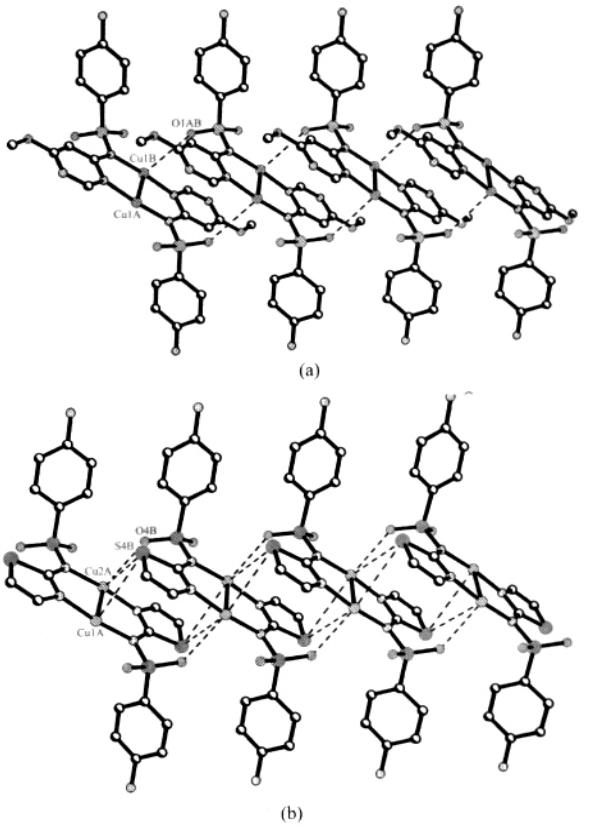


图 1　配合物 **1**(a)和 **2**(b)的分子结构椭球图(椭球几率 30%)

Fig.1　Molecular structures of compounds **1** (a) and **2** (b) with thermal ellipsoids at the 30% probability level

配合物 1 的分子之间通过 Cu-O 键配位连接成一维无限链状结构, 键长为 0.322 2 nm。配合物 2 的分子之间通过 Cu-S 键和 Cu-O 键配位连接成一维无限链状结构。其中: Cu(1A)-S(4B)键长为 0.357 3 nm, Cu(2A)-S(4B)键长为 0.358 0 nm, Cu(2A)-O(4B)键长为 0.279 4 nm。配合物 1 和 2 的一维链状结构见图 2。



(a) Symmetry code: Cu1A: $-x+1/2, -y+1/2, -z$; Cu1B, O1AB: $x+1/2, y+1/2, z$; (b) Symmetry code: Cu1A, Cu2A, S4B, O4B: x, y, z

图 2　配合物 **1**(a)和 **2**(b)的一维链状结构图

Fig.2　One-dimensional chain structures of compounds **1** (a) and **2** (b)

2.3　配合物的光谱性质

2.3.1　红外光谱分析

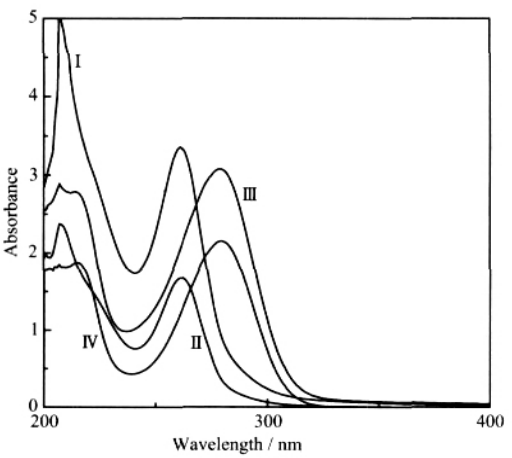
采用 KBr 压片法测定了配合物和相应配体的红外图谱。对比配合物 1 及相应配体的红外光谱得出, 由于配合物的形成, 配体-NH_2 在 3 406 cm^{-1} 和 3 348 cm^{-1} 出现的 ν_{as}(N-H)和 ν_s(N-H)的吸收峰, 在配合物 1 中分别移至 3 422 cm^{-1} 和 3 344 cm^{-1}; 配体磺酰胺基团中的 ν(N-H)在 3 250 cm^{-1} 出现的吸收峰在配合物 1 中消失, 说明 N-H 上的 H 已脱去; 配体在 1 323 cm^{-1} 和 1 157 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于 ν_{as}(S=O)和 ν_s(S=O), 在配合物 1 中, 相应于 ν_{as}(S=O)出现的峰分裂成 1 340 cm^{-1} 和 1 302 cm^{-1} 两峰, ν_s(S=O)出现的峰移至 1 138 cm^{-1} 处, 配体 ν(S-N)在 941 cm^{-1} 处的吸收峰在配合物 1 中移至 978 cm^{-1}; 这些变化说明磺酰胺基团上的氮原子与金属离子配位[21]。

对比配合物 2 及相应配体的红外光谱, 其变化与配合物 1 及相应配体的情况类似, 可以得出配体磺酰胺基团氮上的 H 脱去, 氮原子与金属离子配位。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3.2 紫外-可见光谱图分析

以稀盐酸(9.5%~10.5%)为溶剂,将配合物和相应配体分别配制成 1.0×10^{-4} mol·L^{-1} 的溶液,测定其紫外图谱(图 3)。配合物 1 在近紫外区 λ=207.4 nm 产生的吸收峰归属于 π→π* 跃迁吸收光谱,与其配体相比吸收波长不变,但吸收强度明显增大。同样,配合物 1 在 λ=261.1 nm 的吸收峰是 n→π* 跃迁吸收光谱,表现出相同的变化趋势。配合物 2 及相应配体的紫外吸收峰也表现出相同的变化。吸收强度显著增大是由于配合物的形成使体系的共轭程度增大[22]。



Ⅰ: compound **1**; Ⅱ: corresponding ligand of compound **1**; Ⅲ: compound **2**; Ⅳ: corresponding ligand of compound **2**

图 3 配合物和相应配体的紫外-可见光谱图

Fig.3 UV-Vis spectrogram of compounds and corresponding ligands

2.4 配合物的微观特征

2.4.1 配合物中 Cu 的价态的确定

配合物中 Cu 均采取二配位,因此从配位环境来说配合物中 Cu 以+1 或+2 价存在均有可能。若结合化合物电荷平衡的要求,配合物 1 和配合物 2 中 Cu 应以+1 存在。为了进一步确定配合物中金属铜的价态,并考察配合物的成键规律及活性部位,本文采用 Materials Studio 4.0 中的 Dmol^3 模块对配合物 1 和配合物 2 及其相应配体进行了量子化学密度泛函理论的计算,首先优化(Geometry optimization)配合物构型,再进行单点能(Energy)计算。计算参数选择如下[23]:计算采用 GGA 方法,泛函形式为 PW91,基组为 DND;Cu 为+1 价时,Charge 为 0,Multiplicity 为 Single;Cu 为+2 价时,Charge 为 2,Multiplicity 为 Triplet。在计算单点能时,为提高计算精度将基组改为 DNP;同时 Properties 中选取 Frequency,Orbitals 和 Population analysis;其他参数不变。

本文仅以配合物 2 为例进行讨论。Cu 分别为+1 和+2 价时配合物 2 的计算结果列于表 4。由表 4 可以看出:Cu 为+1 和+2 价时配合物 2 振动分析显示均无虚频,说明它们都是势能面上能量极小点,其相应构型均为稳定的结构。且计算所得的主要键长及键角均和单晶衍射测得的键长及键角数据接近,这说明计算所选取的方法是可靠的。尤其以+1 价所得的结果与单晶衍射数据更为接近。一般来说,总能量越低,配合物越稳定;前线轨道能量差越大,电子越不容易跃迁,配合物越稳定。对比+1 和+2 价的计算结果发现:Cu 为+1 价时的前线轨道能量差(2.840 8 eV)和 Cu 为+2 价时的前线轨道能量差(2.905 2 eV)差别很小,因此前线轨道能量差的差异

表 4 配合物 2 的 Dmol^3 计算结果

Table 4 Calculation results with Dmol^3 of compound 2

	Parameters	Cu(+1)	Cu(+2)
Selected bond lengths (nm) and angles (°)	Cu(1)-Cu(2)	0.257 9	0.256 7
	Cu(1)-N(5)	0.190 9	0.191 2
	Cu(1)-N(1)	0.191 4	0.191 7
	N(1)-Cu(1)-Cu(2)	84.684	83.514
	N(5)-Cu(1)-Cu(2)	87.798	90.524
	N(5)-Cu(1)-N(1)	172.219	172.481
Energies of molecular orbital and total energy (eV)	E_{HOMO}	-4.665 9	-10.445 9
	E_{LUMO}	-1.825 1	-7.540 7
	$\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$	2.840 8	2.905 2
	Total energy	-168 687.455 3	-168 672.093 2
Frequency analysis	—	No imaginary frequency	No imaginary frequency

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

不足以充分说明配合物结构的相对稳定性。而 Cu 为+1 价时的总能量低于 Cu 为+2 价时的总能量 15.3621 eV, 这是一个明显的能量差, 故从能量的角度来说, Cu 为+1 价时配合物更稳定。综合键长键角及能量的分析, 可以认为: 配合物 2 中 Cu 为+1 价, 这一结果与前述晶体结构的讨论及光谱分析的结果一致。表 5 列出了 Cu(I)配合物 2 及相应配体各原子的 Mulliken 电荷。

表 5　配合物 2 及相应配体的 Mulliken 原子电荷

Table 5　Mulliken atomic charges of compound 2 and corresponding ligand

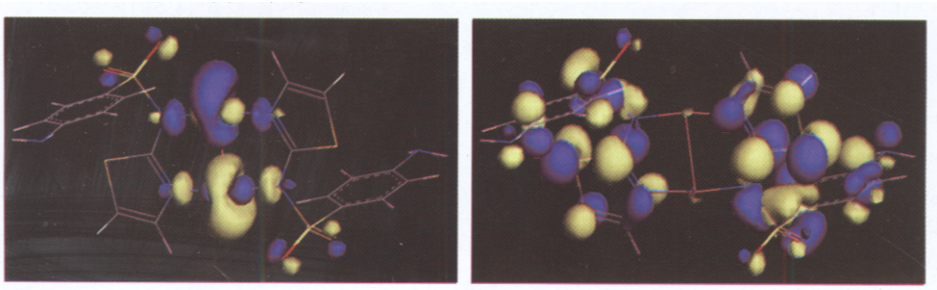
Atom	Charge		Atom	Charge		Atom	Charge	
	Compound	Ligand		Compound	Ligand		Compound	Ligand
C(1)	0.503	0.412	C(13)	- 0.060		Cu(1)	0.318	
C(2)	0.135	0.104	C(14)	- 0.037		Cu(2)	0.319	
C(3)	- 0.087	- 0.049	C(15)	- 0.120		O(1)	- 0.396	- 0.358
C(4)	- 0.062	- 0.029	C(16)	0.194		O(2)	- 0.403	- 0.409
C(5)	- 0.037	- 0.007	C(17)	- 0.118		O(3)	- 0.402	
C(6)	- 0.120	- 0.104	C(18)	- 0.033		O(4)	- 0.400	
C(7)	0.191	0.220	N(1)	- 0.487	- 0.373	S(1)	0.570	0.586
C(8)	- 0.114	- 0.103	N(2)	- 0.418	- 0.330	S(2)	- 0.105	- 0.164
C(9)	- 0.033	- 0.031	N(3)	- 0.410	- 0.404	S(3)	0.571	
C(10)	0.500		N(4)	- 0.485		S(4)	- 0.100	
C(11)	0.135		N(5)	- 0.417				
C(12)	- 0.096		N(6)	- 0.411				

2.4.2　净电荷分布

由表 5 可以看出: 配合物 2 中负电荷主要集中在几个参与配位的 N 原子 N(1)、N(2)、N(4)及 N(5)上, 未参与配位的 N 原子的负电荷呈减小的趋势, 正电荷主要集中在与配位 N 原子相连的 C 原子 C(1)、C(10)和 S 原子 S(1)、S(3)上, 说明配体与金属配位时, 均有一定的电荷从配位原子移向中心原子 Cu(I)。Cu 的净电荷分别为 0.318 和 0.319, 它们都不是原来的+1, 说明 Cu^+的正电荷都已部分离域到配位原子上, 因而 Cu 原子和 N 原子电子云相互交叠, 有明显的成键现象, 形成了配位键。根据其净电荷可以预见, Cu^+仍具有成键能力, 晶体结构中的一维链状结构也证明了 Cu^+仍具有配位成键能力。另外, N(5)-Cu(1)-N(1)-C(1)-N(2)-Cu(2)-N(4)-C(10)组成了一个八元环, 环中的每个原子之间净电荷呈现正负极性交替出现的规律 (- 0.417, 0.318, - 0.487, 0.503, - 0.418, 0.319, - 0.485, 0.500), 说明这 8 个原子间存在一定的共轭作用, 较大共轭体系的生成有利于分子体系总能量的降低, 增强了配合物 2 的结构的稳定性。

2.4.3　前线轨道

根据分子轨道理论, 药物分子前沿轨道及其附近的分子轨道对其生物活性影响最大, 最高占据分子轨道 HOMO 及附近的占据轨道具有优先提供电子的作用, 最低空轨道 LUMO 及附近的空轨道具有接受电子的作用。图 4 是配合物 2 的 HOMO 和 LUMO 的轨道密度等值面, 从图中等值面在分子骨架上的分布可见: 配合物 2 中 HOMO 的主要成分是



(a)　　(b)

图 4　配合物 **2** 的最高占据轨道(a)和最低空轨道(b)

Fig.4　HOMO(a) and LUMO(b) of compound **2**

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Cu 及与之配位的 N 原子; LUMO 的主要成份几乎遍布于整个磺胺噻唑配体, 尤其以噻唑环和磺酰胺基上分布的更多, 说明这些原子和基团的空轨道作为电子的接受体, 能够成为配体的活性中心, 对该配体的抑菌活性起到了重要的作用[24], 而该配体作为整个配合物的活性中心将显著影响配合物的生物活性。另外金属 Cu 原子在 HOMO 中占有较大的比重, 对 LUMO 也有一定的贡献, 这与配合物的疗效主要依靠金属离子所键合点的性质一致[25]。由以上分析可以推测: 该配合物应具有较好的抑菌活性。

对配合物 1 的量子化学计算也得到了与配合物 2 类似的结果。

3 结 论

(1) 采用水(溶剂)热法合成了磺胺间甲氧嘧啶及磺胺噻唑与金属 Cu 的双核配合物, 元素分析、X-射线单晶衍射、IR、UV-Vis 表征确定了配合物的构型, 配合物中 Cu 原子均采取二配位的直线型几何构型。

(2) 根据实验事实推测出反应过程中 Cu(II)被还原为 Cu(I), 而量子化学密度泛函计算也从能量及构型的角度进一步证实配合物中金属 Cu 以+1 价存在, 这也与晶体结构的讨论及光谱分析的结果一致。

(3) 晶体结构分析显示 Cu(I)与配体磺胺基及嘧啶环(或噻唑环)上的 N 配位形成了配合物, 量子化学 Mulliken 电荷布局分析验证了这一点, 且由轨道密度等值面的分析推测配合物具有较好的抑菌活性。

参考文献:

[1] Blasco F, Perello L, Latorre J, et al. J. Inorg. Biochem, 1996,61(2):143~154

[2] Blasco F, Ortiz R, Perellóʼ L, et al. J. Inorg. Biochem, 1994, 53(2):117~126

[3] Peter A A, Gabriel A K, Paul O B, et al. Inorg. Chim. Acta, 2006,359(10):3111~3116

[4] Kesimli B, Topacli A. Spectrochim. Acta, Part A, 2001,57 (5):1031~1036

[5] Casanova J, Alzuet G, Ferrer S, et al. J. Inorg. Biochem, 1993,51(4):689~699

[6] Ledi M, Monica S. J. Inorg. Biochem, 1993,49(3):201~207

[7] Elisa B, Gloria A, Joaquin B, et al. Polyhedron, 2000,19(15): 1859~1866

[8] YUAN Rong-Xin(袁荣鑫), SHI Jian-Dong(石建东), YANG Gao-Wen(杨高文). Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2006,22(5):877~880

[9] Casanova J, Alzuet G, Borras J, et al. J. Inorg. Biochem, 1995,60(3):219~230

[10]Gulko A, Rittner W F, Ron G, et al. J. Inorg. Nucl. Chem, 1971,33(3):761~766

[11]Angel G R, Juan J F, Santiago R, et al. Polyhedron, 2000,19 (8):991~1004

[12]Casanova J, Alzuet G, Latorre J, et al. Inorg. Chem, 1997,36 (10):2052~2058

[13]Sheldrick G M. SHELXTL, Reference Manual, Version 5.1, Siemens Analytical X-ray Systems, Madison, WI, USA, 1997.

[14]HE Jiang-Hua(何江华), YU Ji-Hong(于吉红), PAN Qin-He (潘勤鹤), et al. Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 2005,26(5):797~800

[15]David J B, Gisbert H, Peter C K, et al. Inorg. Chem, 1990,29 (12):2370~2375

[16]TAN Yan-Shu(谭晏纾). Thesis for the Master of Guangxi Normal University(广西师范大学硕士论文). 2005.

[17]JIN Dou-Man(金斗满), YANG Rui-Na(杨瑞娜), WANG Dong-Mei(王冬梅), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2000,16(2):335~340

[18]DEGE Ji-Hu(德格吉乎), HUANG Ru-Dan(黄如丹), LI Yang-Guang(李阳光), et al. Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 2004,25(2):212~215

[19]Jyoti S, Geeta H, Montserrat C, et al. Polyhedron, 2007,26 (14):3893~3903

[20]Subal C M, Joan R, Ennio Z, et al. Inorg. Chim. Acta, 2007, 360(8):2589~2597

[21]Angel G R, Juan J F, G M, et al. Polyhedron, 1997,16(4): 613~621

[22]LI Xia(李 夏). Spectrosc. Spect. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi), 2004,24(1): 92~94

[23]ZHANG Ri-Guang(章日光), HUANG Wei(黄 伟), WANG Bao-Jun(王宝俊). Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao), 2007, 28(7):641~645

[24]PENG Si-Xun(彭司勋). Medicinal Chemistry(药物化学). Beijing: Chemical Industry Press, 2002.199~202

[25]Baenziger N C, Modak S L, Fox Jr C L, et al. Acta Cryst., 1983,C39:1620~1623

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net