

N-氧化吡啶-2-甲醛缩氨基硫脲钴配合物的研究

陆勤 王国雄 尹湛峰* 曾成

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

本文报导了 N-氧化吡啶-2-甲醛缩氨基硫脲合钴(III) 配合物的合成和表征, 并对配合物的成键方式与中心原子价态之间的关系进行了讨论。有趣的结果是, 尽管原料都是二价钴盐, 得到的却都是抗磁性的三价钴配合物。

关键词: N-氧化吡啶-2-甲醛缩氨基硫脲 钴配合物 互变异构体

某些含硫化合物具有杀菌作用、抗病毒、抗疟疾和抗肿瘤活性, 并且这些活性与它们和金属形成配合物的能力密切相关, 近年来已引起人们的广泛兴趣。我们合成和表征了四种 N-氧化吡啶-2-甲醛缩氨基硫脲钴(III) 配合物, 并对配合物的性质进行了讨论。

实 验 部 分

一、试剂

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备分别参照文献〔1〕、〔2〕, N-氧化吡啶-2-甲醛缩氨基硫脲(Hpiotsc)的制备参照文献〔3〕、〔4〕、〔5〕, 其他试剂均为分析纯级。

二、测试仪器

配合物 C、H、N 含量在 P-E240C 元素分析仪上测得。IR 光谱用 Nicolet 170 SXFT 红外光谱仪测定, KBr 压片。Vis-UV 光谱用岛津 UV-240 可见—紫外分光光度计测定, 溶剂为 50%乙醇水溶液。摩尔电导测定采用 DDS-11A 型电导率仪, DMF 作溶剂。磁化率测定用 CTP-F 法拉第磁天平。

三、配合物的合成

将 2mmol 配体(Hpiotsc)溶于 20ml 50%乙醇水溶液中, 搅拌下加入 5ml 含 1mmol 钴盐(CoX_2 , $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , Cl^- , SCN^-)的乙醇液, 水浴加热数十分钟。静置, 过滤, 用无水乙醇洗涤晶体数次, 干燥。晶体皆为棕色。元素分析结果见表 1。

本文于 1988 年 12 月 28 日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 现在南京化工学院应化系。

表 1 配合物的元素分析

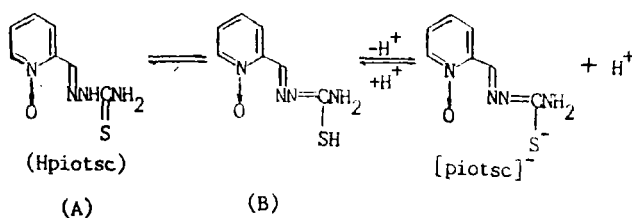
Table 1 Elemental Analysis of Complexes

complex	found (calcd.) %			
	Co	C	H	N
$(\text{Co}(\text{piotsc})_2) \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.47 (10.40)	30.55 (29.67)	2.66 (2.85)	19.64 (19.77)
$(\text{Co}(\text{piotsc})_2) \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.98 (11.13)	31.68 (31.76)	2.71 (3.02)	23.99 (23.81)
$(\text{Co}(\text{piotsc})_2) \cdot \text{SCN} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	11.43 (11.41)	34.81 (34.88)	2.68 (2.93)	24.24 (24.41)
$(\text{Co}(\text{piotsc})_2) \cdot \text{Cl}$	12.30 (12.12)	34.42 (34.58)	2.90 (2.88)	22.67 (23.05)

结 果 与 讨 论

一、红外光谱

生成配合物后, N-氧化吡啶上的 N-O 振动峰由 1217cm^{-1} 向低频移动约 $16\text{--}30\text{cm}^{-1}$, 即氧化吡啶上的氧为配位原子。已知配体 Hpiotsc 在溶液中存在下列互变异构平衡^[6], 它能以硫酮式 (A) 或硫醇式 (B) 与金属配位形成配合物。配体在 1250cm^{-1} 处有一吸收峰, 此峰为 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 的特征峰。生成配合物后, 此峰消失。配体在 1622cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 在大多数配合物中分裂为两个峰, 两峰波数差值为 $17\text{--}30\text{cm}^{-1}$, 表明配合物中有两种不同的 C=N 双键。从红外光谱, 结合电导分析及晶体结构 (另文报导) 测定结果, 得知在配合物中, Hpiotsc 是以硫醇式负一价阴离子 [piotsc]⁻ 与钴配位生成配合物的。[piotsc]⁻ 作为三齿配体, 配位原子是 N-氧化吡啶上的氧, 亚胺上的氮和氨基硫脲上的硫。



二、磁化率和电导

磁化率测定结果表明, 所得到的钴配合物都是抗磁性的钴 (Co (III), d^6) 配合物, 尽管起始原料是二价的亚钴盐。我们曾合成过一些 N-氧化吡啶-2-甲醛缩氨基脲的钴配合物^[7], 它们的红外光谱表明, 配体的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在配合物中仍然存在, 证实了配体是以酮式与亚钴盐配位生成配合物的。磁化率测定结果证明这些钴配合物均为高自旋的 Co (II) 配合物。有作者指出^[6], 在缩氨基脲和缩氨基硫脲这类配体中, 都存在酮式和醇式两种互变异构体, 只有醇式异构体与二价钴盐作用, 才能得到抗磁性的 Co (III) 配合物。

由实验结果可以推知,在缩氨基硫脲和缩氨基脲的两种互变异构体中,醇式的配体场较之酮式的为强,它们与钴(II)盐形成配合物时,钴(II)的7个d电子呈低自旋排列($t_{2g}^6 e_g^1$),由于 e_g^* 轨道上的一个电子能量较高,易被空气中的氧夺走使Co(II)氧化成Co(III),最终得到抗磁性的钴配合物。

配合物的摩尔电导值为 $56.03-69.25 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,可知配合物的价型为 $1:1$ ^[8],与设想的结构式一致。

三、紫外可见光谱

表2列出了配合物可见-紫外光谱的主要吸收峰。

$[\text{Co}(\text{piotsc})_2] \cdot \text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{Cl}^-$) 中的钴为低自旋 d^6 Co(III),晶体结构测定结果表明,钴与周围配位原子呈近似八面体构型,因而可用 O_h 强场对其进行近似处理。

在 O_h 强场中,中心原子Co(III)分裂出以下几个状态^[9]:

基态 $^1A_{1g}$	$6\varepsilon_o + 6A - 16B + 8C$
$^3T_{1g}$	$6\varepsilon_o + 10Dq + 6A - 16B + 5C$
$^1T_{1g}$	$6\varepsilon_o + 10Dq + 6A - 16B + 7C$
$^1T_{2g}$	$6\varepsilon_o + 10Dq + 6A + 7C$

可能的跃迁为: $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$, $10Dq - 3C$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, $10Dq - C$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$, $10Dq + 16B - C$, $[\text{Co}(\text{piotsc})_2] \cdot \text{ClO}_4$ 的d-d跃迁光谱可归属如下:

$^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$	$10Dq - 3C = 11,900\text{cm}^{-1}$
$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$	$10Dq - C = 15,820\text{cm}^{-1}$
$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$	$10Dq + 16B - C = 25,000\text{cm}^{-1}$

解联立方程,得 $C = 1,960\text{cm}^{-1}$, $10Dq = 17,780\text{cm}^{-1}$, $B = 574\text{cm}^{-1}$ 。与 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($10Dq = 18,600\text{cm}^{-1}$, $B = 660\text{cm}^{-1}$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, $16,600\text{cm}^{-1}$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$, $23,800\text{cm}^{-1}$ ^[9]) 相比较,具有近似的配体场强,并呈现出相同的自旋态(都是低自旋),说明我们的计算结果基本合理。与自由钴离子的 B_o 值(1050cm^{-1})相比, $\beta = B / B_o = 574 / 1050 \approx 0.55$,说明中心原子与配体之间有较强的共价作用。

表2 配合物的可见-紫外光谱

Table 2 Vis-UV Spectra of Complexes

complex	$\lambda_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{piotsc})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50500, 43400, 34500, 25000, 15820, 11930
$[\text{Co}(\text{piotsc})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50500, 43400, 34200, 25200, 15200, 12000
$[\text{Co}(\text{piotsc})_2] \cdot \text{SCN} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	50500, 43400, 34200, 25200, 15700, 12000
$[\text{Co}(\text{piotsc})_2] \cdot \text{Cl}$	43400, 35200, 26300, 15060, 12400

参 考 文 献

- (1) Freund, H., Schneider, C. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4780(1959).
- (2) Bobtelsky, M., Spiegler, K.S., *J. Chem. Soc.*, 143(1949).
- (3) Boekelheide, V., Linn, W.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1286(1954).
- (4) Jerchel, V.D., Heider, J., *Ann. Chem.*, **613**, 153(1958).
- (5) 李述文、范如霖编译, 实用有机化学手册, 上海科技出版社, 315 页(1981).
- (6) Padhye, S., Kauffman, G.B., *Coord. Chem. Rev.*, **63**, 127 (1985).
- (7) Lu, Q., Zang, Y., Zeng, C., Wang, G.X., XXV ICCC, Book of Abstract, C2-492.
- (8) Geary, W J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- (9) Griffith, J.S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge, (1961).

STUDIES ON COBALT COMPLEXES OF PICOLINALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE N-OXIDE

Lu Qin Wang Guoxiong Yin Zhanfeng Zeng Cheng
(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Four new complexes of cobalt with picolinaldehyde thiosemicarbazone N-oxide have been synthesized. These complexes were identified by elemental analysis, IR, magnetic susceptibility measurement, UV and molar conductance in DMF. The relationship between the bonding type of complexes and the valence state of central metal atoms has been discussed. An interesting result is that all the thiosemicarbazone complexes are diamagnetic cobaltic (Co (III), d^6) complexes, no matter the original salts are all cobaltous salts.

Keywords: picolinaldehyde thiosemicarbazone N-oxide cobalt complex tautomer