

1-羟基-2-乙酰基咕吨酮类希夫碱双核配合物的研究

I Cu(II)配合物的合成和表征

张朝* 韩志坚 戴 寰**

(南京大学化学系, 南京 210008)

以1-羟基-2-乙酰基咕吨酮和胼基二硫代甲酸甲酯缩合所得希夫碱(以 H_2L 表示), 与 $Cu(II)$ 反应制得三种双核配合物。通过元素分析、红外、紫外-可见、磁化率、电子顺磁共振和循环伏安法等对配合物进行了表征和研究。表明这些配合物中, 在所处化学环境不同的两个 $Cu(II)$ 之间存在较弱的自旋交换作用。桥联配体为醋酸根时, 表现出不可逆的氧化还原性质, 其余配合物显示准可逆的双电子转移过程。在吡啶存在时, 醋酸根配位的双核铜配合物的氧化还原可逆性增加, 其余配合物表现出可逆的两步单电子转移过程, 同时还原电位正向移动。

关键词: 1-羟基-2-乙酰基咕吨酮 希夫碱配合物 铜

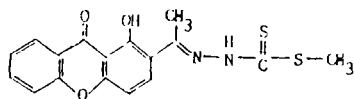
铜蛋白以其独特的结构和生物功能引起广泛注意^[1]。近十多年来, 已合成了不少以硫醚^[2]、含氧杂环^[3]等小分子多齿希夫碱为配体的双核铜配合物作为模型化合物, 其中有两类配合物已进行了较深入的研究。第一类具有 Cu_2O_6 结构单元, 在氧还过程中具有一步双电子还原过程; 第二类具有 Cu_2NS-O_2-SN 配位方式, 在氧还过程中表现准可逆的两步单电子转移过程。这两类配合物之所以会显示这种氧化还原性质, 是由于它们分子的几何构型易从 $Cu(II)$ 的平面正方形向 $Cu(I)$ 的四面体转化。它们另一个相同处就是 $Cu(II)$ 的配位环境相同。为了研究配合物中两个 $Cu(II)$ 的配位环境不同时的情况, 本文合成了 $Cu(II)$ 与1-羟基-2-乙酰基咕吨酮缩胼基二硫代甲酸甲酯所形成的配合物及其类似物。在这些配合物中, 存在氧、氮、硫、卤素四种配位原子, 两个 $Cu(II)$ 的配位环境不同。实验结果表明: 由于含有卤素等小分子配体, 配合物有很大的曲绕性。因此, 它们本身在电化学氧化还原中表现出一步准可逆的双电子转移性质。

实 验 部 分

一、配体的合成

1.1-羟基-2-乙酰基咕吨酮参照文献^[4,5]合成。

2. 配体 H_2L :



将 1-羟基-2-乙酰基咕吨酮

本文于1990年8月10日收到。

* 现在贵州大学化学系。

** 通讯联系人。

5mmol 溶于 25ml 氯仿和 25ml 乙醇中, 7.5mmol 胍基硫代甲酸甲酯溶于 7ml 氯仿和 7ml 乙醇中。混合这两种溶液, 加 1 滴浓盐酸作为催化剂, 水浴加热 3min 后出现黄色固体, 回流 2h 过滤, 固体用甲苯重结晶, 得黄色针状晶体。

二、配合物的合成

1. $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$ 和 Cu_2LCl_2 :

$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$: 将 0.1mmol H_2L 溶于 6ml 氯仿中, 在加热搅拌的同时, 加入 0.25mmol $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 4ml 乙醇热溶液, 立即出现黑色固体, 很快转变为绿色, 回流搅拌 1h, 离心分离, 用乙醇洗涤数次, 得暗绿色粉末, 100℃ 真空干燥。

Cu_2LCl_2 : 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 用同样方法制备得到黑色晶体固体。

2. $\text{Cu}_2\text{L}(\text{EtO})\text{HSO}_4$:

将 0.1mmol H_2L 溶于 10ml 乙醇中, 水浴加热剧烈搅拌, 再加入 0.21mmol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 2ml 水溶液, 回流搅拌 10h, 离心分离, 得黄绿色固体产物, 乙醇洗涤数次, 100℃ 真空干燥。

三、测试

C、H、N 含量用 PERKIN ELMER 240C 元素分析仪测定; Cu 含量用碘量法测定; 红外光谱用 SHIMADZU IR 440 和 NICOLET-170SXFT 红外谱仪测试; 紫外-可见光谱用 SHIMADZU UV-240 分光光度计测试; ESR 谱由 JEOL-FEIXG 电子顺磁共振仪测试 (g 值测试用 Mn^{2+} 作标准); 磁化率用 CTP-F82 法拉第磁天平测试。

循环伏安法用 79-1 伏安分析仪进行, 图形由 L23-100 型函数记录仪绘制, 用 SH-84 型悬汞滴电极作工作电极, 铂丝作对电极, 双液接饱和甘汞电极作参比电极, 经处理过的 DMF 作溶剂, $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Et}_4\text{NClO}_4$ 作支持电解质。

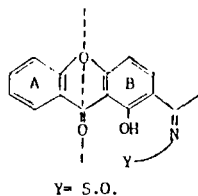
结 果 与 讨 论

一、配合物的元素分析: 配合物的元素分析结果见表 1。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Analytical Data for the Complexes

compound	color	% found				% calcd.			
		C	H	N	M	C	H	N	M
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$	dark green	41.95	2.91	4.28	20.60	41.92	3.02	4.66	21.11
Cu_2LCl_2	black	36.47	2.16	5.16	22.36	36.83	2.18	5.05	22.88
$\text{Cu}_2(\text{EtO})\text{HSO}_4$	greenish-yellow	36.16	2.53	4.57	20.07	35.67	2.83	4.38	19.86



二、电子光谱

用 DMF 作溶剂, 测定了化合物在室温下的紫外-可见光谱。

与黄酮类化合物相似, 我们可以把配体分为 A 和 B 两个共轭部分, 其中 A 为苯甲酰核, B 为取代苯甲酰核, 各有不同的特征吸收带, 分别对应于有机分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁⁽⁶⁾。

化合物的紫外-可见光谱数据列于表 2。

表 2 化合物的紫外—可见光谱数据

Table 2 UV-Visible Spectra Data for Schiff Base and Its Complexes

compound	λ_{nm}	$(\epsilon: 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	
H_2L	268(2.1) (A)	300(1.7) (B)	364(0.58)
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$	266(2.1)	292(2.7)	404(2.4)
Cu_2LCl_2	266(1.8)	292(2.7)	404(2.6)
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{EtO})\text{HSO}_4$	266(2.2)	292(3.0)	404(2.6)

从表 2 可见, 结构 A 的吸收波长在 268nm, 形成配合物后, 吸收波长稍有变化, 吸收强度变化不大。结构 B 的吸收波长在 300nm, 形成配合物后, 吸收波长也略有变化, 吸收强度明显增大。配合物在 404nm 处出现了配体没有的吸收峰, 根据其强度可以认为是配合物的荷移谱带, 这一谱带强烈依赖于主要配体和中心金属离子, 几乎不受其他小分子配体如 CH_3COO^- 、 Cl^- 、 EtO^- 等的影响。

三、红外光谱

化合物的红外光谱数据列于表 3 中。

表 3 化合物的红外光谱数据

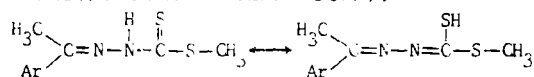
Table 3 IR Data for Schiff Base and Its Complexes

compound	$\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{N-C-S}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	$\nu_{\text{M-S}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	other assignments
H_2L	1630	1600	1450 1050	780					
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$	1620 1580	1600	1480	780	690	427	334	405	bridging bidentate $\nu_{\text{CH}_2\text{COO}^-}$ 1380
Cu_2LCl_2	1615 1580	1600	1480	780	695	429	323	413	$\delta_{\text{M-Cl}}$ terminal 343 bridge 146
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{EtO})\text{HSO}_4$	1610	1590	1480	780	700	436	340	418	bridging bidentate $\nu_{\text{HSO}_4^-}$ 1160, 1084, 1032

配体 1630cm^{-1} 处的吸收是芳酮的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 生成配合物后, 该吸收峰位移到 1615cm^{-1} 附近, 表明芳酮的 O 原子参与配位, 使得 $\text{C}=\text{O}$ 键变弱。

配体和配合物在 1600cm^{-1} 和 780cm^{-1} 附近出现尖锐的强吸收峰, 对应于芳香体系的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动和芳环上 C-H 弯曲振动, 特别是 $\delta_{\text{C-H}}$ 峰, 其强度和位置在全部化合物中几乎不变。

配体 H_2L 中, 可能存在硫酮 $\longleftrightarrow$ 硫醇互变异构:



配体 H_2L 在固相时, 硫酮是唯一的存在形式。生成配合物后, 由于 S 原子参与配位, $\text{C}=\text{S}$ 双键变弱, 同时诱导效应使 N-N 极性增大, 削弱了对氢的引力, 从而易于脱去一质子, 实际上相当于以硫醇形式配位^[7]。配体的 $\nu_{\text{C-S}}$ 在 1050cm^{-1} 附近, 配合物不出现此峰, 但在 $690\sim 700\text{cm}^{-1}$ 处出现原来没有的 $\nu_{\text{C-S}}$, 证实了以上推测。

H_2L 的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动频率为 1634cm^{-1} , 在配合物中, 此吸收向低波数方向移动 $20\sim 50\text{cm}^{-1}$, 表明 N 原子参与配位。

H_2L 的一个中强吸收峰 1450cm^{-1} 是 $\text{>N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{S}$ 的特征峰之一, 在配合物中该频率向高波数方向移动 30cm^{-1} , 即出现了 1480cm^{-1} 的强吸收, 进一步证明在配合物中, 该基团是以硫醇方式与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位, 使得 $\text{C}-\text{N}$ 键有较多的双键成分, 键级增大, 极性增加, 因而 $\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{S}}$ 的波数增高, 吸收强度也显著增大。

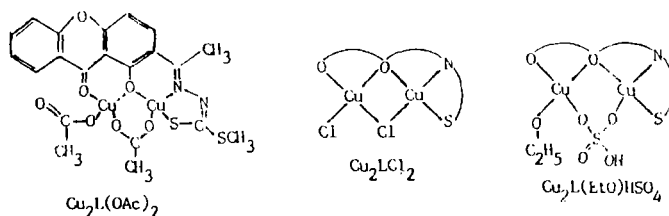
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$ 中 1380cm^{-1} 处的强吸收, 是双齿桥联 OAc^- 的一个特征峰^[8]。由于同时存在一个单齿 OAc^- 配体, 应该在 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 处出现 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 该吸收峰被主要配体的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 和 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 掩盖, 不能分辨。 $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$ 在远红外区的三个弱吸收 427cm^{-1} 、 334cm^{-1} 和 405cm^{-1} 分别归属于 $\nu_{\text{M}-\text{S}}$ 、 $\nu_{\text{M}-\text{N}}$ 和 $\nu_{\text{M}-\text{O}}$ 。

综上所述, 可以认为在 $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$ 中, L^{2-} 是以 O 、 O 、 N 、 S 参与配位的四齿二价配体, 桥联基 OAc^- 是双齿配体, $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位构型为变形的平面正方形。

在配合物 Cu_2LCl_2 中, 中红外区的吸收谱带与 $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$ 相似。在远红外区域 429cm^{-1} 、 323cm^{-1} 和 413cm^{-1} 三个吸收分别被指认为 $\text{M}-\text{S}$ 、 $\text{M}-\text{N}$ 和 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩频率。另外还在 343cm^{-1} 和 146cm^{-1} 处出现两个新吸收峰, 前者是端基 Cl 的 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 伸缩频率, 后者是桥式 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 的伸缩频率, 它比端基的 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 频率要低得多。 Cu_2LCl_2 的配位构型也是变形的平面正方形。

$\text{Cu}_2\text{L}(\text{EtO})\text{HSO}_4$ 中, 应有 EtO^- 桥联和 HSO_4^- 桥联两种可能的结构。通过仔细比较分析红外谱图可以发现: 1160cm^{-1} 、 1084cm^{-1} 和 1032cm^{-1} 处有 3 个中强峰, 这正是桥式双齿硫酸根配合物的特征吸收, 因此它的结构是以 HSO_4^- 为桥联基团的变形的平面正方形。

三种配合物的结构示意图如下:



四、磁化率和电子顺磁共振。配合物磁矩和 ESR 数据列于表 4 中。

表 4 配合物磁矩*和 ESR 数据

Table 4 Magnetic Susceptibilities* and ESR Data for the Complexes

compound	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})$	g_{iso}	$a_{\text{iso}} \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	
			a_{Cu}	a_{N}
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2$	1.39	2.148	80.2	15.0
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})_2 \cdot \text{py}$		2.099	73.5	14.7
Cu_2LCl_2	2.07	2.096	69.8	14.7
$\text{Cu}_2\text{LCl}_2 \cdot \text{py}$		2.099	70.5	12.6
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{EtO})\text{HSO}_4$	2.38	2.090	75.4	14.6
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{EtO})\text{HSO}_4 \cdot \text{py}$		2.102	74.5	13.7

* temperature: 25°C

由上表数据可见, 配合物的两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 之间存在较弱的反铁磁性交换作用, 同时还可

能具有通过桥联原子相互作用的超交换机制。

由于配合物在 DMF 稀溶液中室温下的 ESR 谱可见: 由于存在偶极-偶极相互作用, 谱峰有较大的线宽, 图形表现出各向同性的特性, 四条等间距的谱线代表磁性铜核 ($I = \frac{3}{2}$) 的超精细分裂。吡啶的引入对 g_{iso} 和 a_{iso} 数值不产生影响。但是各个配合物的谱线形状变得非常相似, 氮原子引起的三条分裂更加明显。这表明吡啶参加配位, 并且使 Cu (II) 的配位环境与相似的情形变化。

3. 配合物电化学性质研究

我们用循环伏安法对配合物氧化还原性质作了初步的研究, 所得循环伏安数据如表 5。

表 5 铜配合物的循环伏安数据(相对于 SCE)

Table 5 Cyclic Voltammetry Data (vs. SCE) for the Complexes

compound	scan range (V)	Ea(1) (V)	Ec(1) (V)	E _{1/2(1)} (V)	ΔE ₁ (mV)	Ea(2) (V)	Ec(2) (V)	E _{1/2(2)} (V)	ΔE ₂ (mV)
Cu ₂ L(OAc) ₂	-0.5 ~ -1.5		-1.2						
Cu ₂ L(OAc) ₂ · py	0 ~ -1	-0.36	-0.51	-0.44	150	-0.54	-0.66	-0.60	120
Cu ₂ LCl ₂	-0.2 ~ -1.2	-0.44	-0.59	-0.52	150				
Cu ₂ LCl ₂ · py	-0.2 ~ -1.2	-0.28	-0.40	-0.34	120	-0.53	-0.66	-0.60	130
Cu ₂ L(EtO)HSO ₄	-0.2 ~ -0.7	-0.46	-0.56	-0.51	100				
Cu ₂ L(EtO)HSO ₄ · py	-0.2 ~ -0.8	-0.32	-0.39	-0.36	70	-0.54	-0.62	-0.58	80

测试中, 配合物浓度为 $\sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 工作温度为 25℃, 用 N₂ 保护, 扫描速率为 100 mV · s⁻¹。

Cu₂L(OAc)₂ 的循环伏安图显示: 第一次扫描时出现一个很宽的还原峰, 回扫时没有出现相应的氧化峰, 表明这是一个完全不可逆的电极反应^[9]。随着扫描次数增加, 峰电流下降, 峰电位向负方向移动。体系中加入吡啶后, 第一次循环出现电位相差很小的两对氧化还原峰, 峰电流大小相近, 可认为是准可逆的电极反应。扫描次数增加, 阴极峰逐渐位移到更负的电位, 第五次循环后趋于稳定, 此时不再出现第一步的氧化还原电对。如果敲掉汞滴, 更换新的电极表面, 上述现象重复出现。这一特殊现象表明: 吡啶的引入改变了参加电极反应的性质, 循环数次后, 电极表面结构发生变化, 使还原电位变低。

Cu₂LCl₂ 的循环伏安图与 Cu₂L(OAc)₂ 相差较大, 扫描时出现一对准可逆峰和一个不可逆的还原峰。加入吡啶后, 出现了两对可逆的氧化还原峰。扫描次数增加, 第一对峰的电流明显增大, 峰的位置也有微小的位移, 这意味着配合物 Cu₂LCl₂ 在电极表面有较明显的吸附作用, 造成表面浓度增加, 峰电流随之增大。

Cu₂L(EtO)HSO₄ 的循环伏安曲线和 Cu₂LCl₂ 较相近, 唯一的区别是在 -0.9V 附近没有观察到不可逆的还原峰。加入吡啶前后的峰电位也很接近, 只不过吸附没有 Cu₂LCl₂ 那样显著。

综合分析, 由于 OAc⁻ 配位能力较强, 所以 Cu₂L(OAc)₂ 显示了电化学惰性, 即使在吡啶存在下, 也表现为不可逆的还原或还原电位很负。而 Cu₂LCl₂ 和 Cu₂L(EtO)HSO₄ 由于端基配体 Cl⁻ 和 EtO⁻ 较易离去, 尤其是吡啶与 Cu (II) 轴向加合以后, 更削弱了 Cl⁻、EtO⁻ 和 Cu (II) 的化学键, 使其容易离去, 有利于第一步还原。可以认为桥基的离去则是第二步电子转移的速率决定步骤, 其还原产物 Cu^ICu^IL(py)₃ 比原来的 Cu (II) 配合物更接近四面体结

构, 有利于 $\text{Cu}(\text{I})$ 的稳定。 Cl^- 、 HSO_4^- 较之 OAc^- 容易离去, 所以它们在电化学氧还过程中显示出上述的不同情况。

参 考 文 献

- (1) Karlin, K. D., Znbiet, J., *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives*, Adenine, Pr, Guilderland, N.Y., (1983).
- (2) Nikles, D. E., *Inorg. Chim. Acta*, **55**, 35 (1981).
- (3) Coughlin, P. K., Lippard, S.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3228 (1981).
- (4) Desai, B. M., Desai, P.R., Desai, R.D., *J. Indian Chem. Soc.*, **37**, 53 (1960).
- (5) Mustafa, A., Hishmat, O.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2225 (1957).
- (6) 中国科学院上海药物研究所化学研究室, 黄酮化合物鉴定手册, 科学出版社, 北京, P.399, (1981).
- (7) Ali El-Dissouky et al., *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **16**, 1035 (1986).
- (8) 中本一雄著, 黄德如等译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, P.237, 化学工业出版社, 北京, (1986).
- (9) Anson, F. 著, 黄慰曾等编译, 电化学和电化学分析, 北京大学出版社, 北京, (1983).

STUDIES ON DINUCLEAR COMPLEXES OF SCHIFF BASES DERIVED FROM 1-HYDROXY-2-ACETYL-XANTHENONE

1. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER(II) COMPLEXES

Zhang Chao Han Zhijian Dai Huan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Three dinuclear copper(II) complexes of Schiff bases, H_2L , derived from 1-hydroxy-2-acetyl-xanthone and S-methyl dithiocarbamate have been synthesized and characterized by elemental analyses, IR, UV-visible, ESR, magnetic susceptibility and cyclic voltammetry measurements.

The results obtained show that the weak-exchange is found between two copper atoms in these complexes and that the complex with bridging OAc^- ligand has irreversible redox behavior, whereas the other complexes undergo quasi-reversible two electron reduction. In the presence of pyridine, the OAc^- bridging complex shows the increment of the reversible redox behavior and the other complexes display a reversibly two-stepwise one electron transfer with the reduction potential more positive.

Keywords: 1-hydroxy-2-acetyl-xanthone Schiff base complex copper