研究简报

2,2 - 对苯二甲硫基二乙酸配合物的合成及表征

王建华

(淮北煤炭师范学院生物化学系,淮北 235000)

本文报道了配体2,2-对苯二甲硫基二乙酸和过渡金属铜()、钴()、镍()配合物的合成。 经元素分析、X射线衍射分析、红外光谱、差热-热重分析等推算了它们的组成并指认了谱带的归 属。对铜()配合物进行了电子顺磁共振谱研究。

关键词: 2,2-对苯二甲硫基二乙酸 配合物 表征

二元硫醚酸类化合物在结构上由于同时存在着可电离的羧基和参与金属配位的硫原 子,其研究正在不断的深入^[1,2]。早期的研究大多采用的是非芳环体系的二元硫醚酸^[1~3],很 少涉及芳环体系,本文在合成了一系列芳环体系对称二元硫醚酸的基础上^[4],初步研究了2, 2 -对苯二甲硫基二乙酸与二价过渡金属(Cu、Co、Ni)配合物的合成,并利用元素分析、红外光 谱、紫外可见光谱、X 射线衍射分析等对它们进行了表征,推测出可能的结构。

实验部分

一. 仪器和测试方法

碳、氢、氧含量采用美国 Perkin-Elmer 240 C 型自动元素分析仪测定, 金属含量用 EDTA 配位滴定法滴定; 红外光谱用 Nicolet FT-IR 170 SX 型仪器测定, KBr 压片; 吸收光谱用岛津 UV-240紫外可见分光光度计测定; XRD 用日本 Shim adzu XD-3 A 型 X 射线粉末衍射仪测 定, Cu 靶, 波长 λ = 0. 154051 nm; ESR 用德国 Bruker 200 D-SRC 型顺磁共振谱仪测定; 差热– 热重分析数据在 LCT-1型微量差热热重分析仪上获得。

二. 试剂的制备

配体2,2-对苯二甲硫基二乙酸(H2L)按文献[4]合成。其余试剂均为分析纯。

三. 配合物的合成

分别配制等物质量的金属醋酸盐或氯化物与配体的甲醇溶液,在微热、不断搅拌下,将 金属盐的甲醇溶液滴加到配体溶液中。铜体系中较快析出结晶,钴、镍体系微热搅拌6小时左 右才析出结晶,冷却,甲醇洗涤数次,真空干燥。

* 收稿日期: 1995-05-29。

煤炭部青年科学基金资助课题。

第一作者: 男, 33岁, 副教授; 研究方向为生物无机化学。

结 果讨 论

一. 配合物的组成和一般性质

配体、配合物的产率、颜色、元素分析等结果列于表1。从表中元素分析数据可以看出测 定结果与理论值基本吻合、三种金属与配体均生成1·1(M·L)配合物。这些配合物在二甲基 甲酰胺、二甲基亚砜、甲醇等溶剂中溶解度较小,不溶干苯、乙醚和四氯化碳。 表1 化合物产率、颜色和元素分析结果

vield color С Н М complexes (%) (solid state) calcd. found caled. found calcd. found 4.94 4.97 H₂L 96.5 white 50.34 50.13 _ _ CuL•H2O 91.3 39.34 39.05 3.86 3.54 17.37 17.27 green 89.7 39.90 39.87 3.91 3.88 16.31 16.42 CoL•H2O dark brown 85.5 38.03 38.13 4.26 4.29 15.49 15.56 NiL•2H2O brow n

Elemental Analysis Data, Yield and Color of Complexes Table 1

二. X 射线粉末衍射分析

c

d

16

图1 X 射线粉末衍射图

2'∩

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern

3'0

d. CoL•H2O e. NiL•2H2O

配体及配合物的 X 射线粉末衍射结果见图1. 从图1可以看出. 配合物的衍射峰位置(20) 及相对强度(/ ____)均明显不同于配体,也不是盐和配体的机械加合物,说明有新物相生成。 以铜为例,表明配体和醋酸铜的衍射峰完全消失,新的晶体配合物生成。



采用石蜡油糊法,在4000~250 cm⁻¹范围 内测得配体及配合物的红外光谱数据见表2. 从中可以看出. 配体在3100 cm⁻¹以上无任何 吸收,而三个配合物在3100~3500 cm⁻¹区域 均出现较强而宽的水的 、心田振动吸收, 但未出 现配位水的摇摆振动吸收,表明配合物分子 中仅存在未配位的晶格水^[5]。其次,配合物在 1600 ~ 1670 cm⁻¹之间比配体的 ν= □向低波数 方向移动了 $20 \sim 90 \text{ cm}^{-1}$,表明配体中羧基基 a. H₂L b. Cu(OAc)₂•H₂O c. CuL•H₂O 团参与配位而改变了其电子云密度,引起红 移的现象^[6]。再者, wa振动吸收峰由于形成配

合物而从693 cm⁻¹红移到683~678 cm⁻¹, 而 v_{se}(s-cH₂)则配位后发生蓝移, 且强度减弱, 表明硫 原子参加了配位 $^{[6,7]}$ 。另外,在配合物的红外光谱中,Cu()、Co()、Ni()与配体形成配合 物后, 其 չм-я和 չм-о分别被标识为332、320、326和455、438、432 cm^{-1[5,8]}。根据以上结果, 可以 认为配体中 O_{S} 原子均参与了对中心离子 M(-) 的配位^[7]。

50

表2 配体及配合物的红外光谱特征频率 (\mathbf{cm}^{-1})

Table 2 Characteristic Frequencies of IR Spectra for H₂L and Its Complexes (cm⁻¹)

| compound | ν0-Н | VAr H | V C= 0 | vc-s | Nas(S | 5-CH ₂) | W -S | v M-0 |
|-----------------------|----------------------------|----------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------|---------------------|
| H2L | - | 3067(m) | 1696(_s) | 693(_s) | 2948(_s) | 2905(s) | - | - |
| CuL• H2O | 3135- 3470(_s) | 3022(w) | 1601(_s) | 683(_s) | 2984(m) | 2938(_w) | 332(s) | 455(_s) |
| CoL•H2O | 3115- 3466(_s) | 3043(m) | 1660(s) | 680(_s) | 2981(m) | 2933(m) | 320(s) | 438(s) |
| NiL•2H ₂ O | 3127- 3447(_s) | 3047(m) | 1672(_s) | 678(_s) | 2984(m) | 2934(m) | 326(s) | 432(_s) |

四. 紫外--可见光谱

配合物的紫外-可见光谱数据列于表3。与第一过渡系列其他金属配合物相似, 配合物紫 外可见光谱在264~287 nm、321~330 nm 和389~434 nm 区域的吸收分别是配体的 $n \sigma^*$ 、 $\pi \pi^* 和 n \pi^*$ 电子跃迁吸收^[9]。在571~610 nm 处的吸收峰, 根据其强度可标识为 M-L 电 荷迁移吸收峰。

表3 配合物紫外可见光谱数据

Table 3 UV-Visible Spectra Data for Complexes

| complex | $\lambda \text{ nm } (\epsilon \text{ mol}^{-1} \circ \text{cm}^{-1})$ | | | | | |
|----------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|--|--|
| CuL • H_2O | $264(2.7 \times 10^4)$ | $321(5.5 \times 10^4)$ | $399(2.8 \times 10^4)$ | $585(6.1 \times 10^2)$ | | |
| CoL•H ₂ O | $276(2.0 \times 10^4)$ | $330(2.5 \times 10^4)$ | $434(1.3 \times 10^4)$ | $571(2.0 \times 10^3)$ | | |
| $NiL \bullet 2H_2O$ | $287(2.3 \times 10^4)$ | $323(2.1 \times 10^4)$ | $389(1.6 \times 10^4)$ | $610(4.1 \times 10^3)$ | | |

solvent: DMF, concentration $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

五.铜配合物的顺磁共振谱

室温下测定铜配合物的 ESR 谱, 见图2。 测试条件为: 磁场强度3.401 × 10⁻¹T, 磁场调 制频率100 kHz, 调制强度5 × 10⁻⁴ T。结果表 明室温下的铜配合物具有轴对称性质, 金属 离子 Cu()中有一未偶合d 电子未参与成键 作用。根据 ESR 谱计算得: $g \parallel = 2.21$, g =2.07, $g \parallel > g$, 可知未偶合电子处于 $dx^{2}-y^{2}$ 轨 道上, 配合物中 Cu()周围的配位数为偶 数^[10]。

六. 热重分析

所有配合物都在110 附近有一与含水 量相当的失重,即Cu()、Co()和Ni() 配合物失重率分别为4.5,4.7和9.9(理论值: 4.9、5.0和9.5),说明在此范围内配合物中相 应水失去。在230~240 之间它们开始分解。

根据以上分析讨论,并结合我们早期的 低热温度下固相反应研究^[11],我们推定三种 配合物可能结构为图3所示,当然这还有待于 单晶培养实验所证实。



图2 CuL•H₂O 配合物的 ESR 谱

Fig. 2 ESR spectra of the complex CuL • H2O



图3 配合物的可能结构



参考文献

- [1] Casassas, E., Esteban, M., Arino, C., Electrochim. A cta, 32(1), 67(1987).
- [2] Hoste, S., Van, D. F., Huys, C. T. et al, Spectrochim. Acta, **39A**(11), 963(1983).
- [3] Pieterse, M.M. J., Janssen, L.J.J., J. Electr. Anal. Chem., 40, 365(1972).
- [4] Wang, J. H., Zhang, Z., Synth. Commun., 23(3), 373(1993).
- [5] 中本一雄著,黄德如、汪仁庆译,无机和配位化合物的紫外及拉曼光谱,化工出版社,北京(1986).
- [6] Yoda, N., Makromol. Chem., 56, 36(1962).
- [7] 萧文锦等, 无机化学学报, 8(1), 54(1992).
- [8] Podlahova, J., Collect Czech. Chem. Commun., 41, 1485(1976).
- [9] 戴 寰等, 无机化学学报, 6(3), 329(1990).
- [10] 雷秀斌、萧文锦, 无机化学学报, 5(1), 14(1989).
- [11] 张卫华、王建华等, 化学学报, 52(3), 280(1994).

SYNTHESES AND PROPERTIES OF COMPLEXES OF 2, 2 –(*p*–PHENYLENEDIMETHYLENETHIO) DIACETIC ACID WITH TRANSITION METALS IONS

Wang Jianhua

(Department of Biochemistry, Huaibei Coal Mining Teachers College, Huaibei 235000)

The complexes of a new 2, 2 – (p-phenylenedimethylenethio) diacetic acid, H₂L with transition metal ions Cu(), Co(), Ni() have been synthesized and characterized by elemental analysis, XRD spectra, IR spectra, UV-Vis spectra, differential thermalanalysis and thermogravimetry and ESR spectra.

Keywords: 2,2 -(p-phenylenedimethylenethio) diacetic acid complex characterization