

0614

2,4-二羟基苯乙酮缩氨基硫脲及其金属配合物的合成与性质

王建华* 杜 军

(重庆大学化学系, 重庆 400044)

关键词: 2,4-二羟基苯乙酮缩氨基硫脲 过渡金属 配合物 抗菌
 分类号: O614.12

缩氨基硫脲类衍生物与过渡金属形成的配合物具有抗菌、抗病毒和抗癌等生物活性^[1-3]。不同醛(酮)类的缩氨基硫脲和金属形成的配合物的生物活性差异很大,有关此方面的研究近年来十分活跃。为进一步深入研究该类配合物的合成、性质与应用之间的关系,探索高效低毒、抗菌能力强的抗菌类药物,我们合成了2,4-二羟基苯乙酮缩氨基硫脲及其与过渡金属离子形成的配合物,并利用元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱、磁化率等手段对它们进行了表征,研究了它们的部分抗菌性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氨基硫脲、冰醋酸、醋酸铜、醋酸钴、醋酸镍,均为分析纯。2,4-二羟基苯乙酮按文献^[4]合成熔点为142~144℃。

Perkin Elmer 240C 元素分析仪, Nicolet 170SXFT 型红外光谱仪, 岛津 XD-3AX 粉末衍射仪, DDS-11A 型电导率仪, CTP-F82 型法拉第磁天平, IL-Plasma-200 ICP 离子发射光谱仪等。

1.2 2,4-二羟基苯乙酮缩氨基硫脲的合成

称取 7.2 g (47.4 mmol) 2,4-二羟基苯乙酮和 4.3 g (47.4 mmol) 氨基硫脲于 250 mL 三颈瓶中, 加入 60 mL 无水乙醇, 搅拌下滴加冰醋酸, 调节 pH 至 3~4, 加热回流 2 h, 冷却至室温, 得黄色晶体, 过滤, 用 95% 乙醇重结晶, 真空干燥, 得针状晶体, 其 m. p. 为 218~220℃, 产率为 37.6%。

1.3 配合物的合成

分别配制一定物质量的金属醋酸盐与配体 2,4-二羟基苯乙酮缩氨基硫脲的 95% 乙醇溶液。在微热、不断搅拌下, 将金属盐的乙醇溶液滴加到配体溶液中, 加热回流 40~60 min 后, 停止加热, 冷却得沉淀, 过滤, 无水乙醇洗涤数次, 真空干燥。

收稿日期: 1998-10-15。 收修改稿日期: 1999-01-12。

* 通讯联系人。

第一作者: 王建华, 男, 35 岁, 副教授, 研究方向: 生物无机化学。

2 结果与讨论

2.1 配体和配合物的组成及某些物理性质

元素分析结果和其它物理常数列于表1。结果表明,所合成的配体和配合物各元素的实验值与理论计算值基本相符,除 Cu(Ⅰ)与配体的物质的量比为 1:1 外,其余配合物的金属离子 Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)对配体的物质的量比为 1:2。配合物易溶于 DMF 和 DMSO,不溶于水、甲醇、乙醇、丙酮和乙醚。摩尔电导率数值表明在 DMF 中以非电解质形式存在^[5]。

表1 化合物元素分析和物理性质

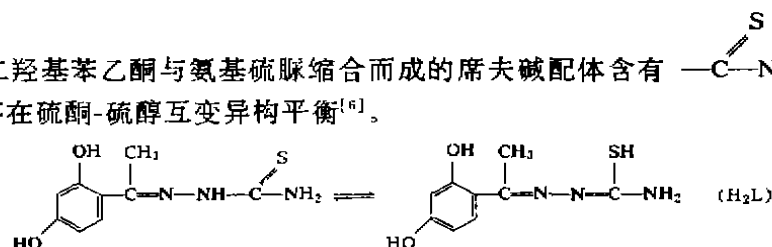
Table 1 Elemental Analysis Data and Some Physical Properties

compound (formula)	color	yield/%	elemental analysis/%				melting point/°C	conductivity / (S · cm ² · mol ⁻¹)
			C	H	N	M		
H ₂ L (C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂ S)	yellow	37	47.68 (47.99)	4.81 (4.93)	18.86 (18.66)		218~220	
CuL · H ₂ O (CuC ₉ H ₁₁ N ₃ O ₃ S)	brown	82	35.51 (35.47)	3.29 (3.64)	13.88 (13.79)	20.72 (20.84)	>350	12.2
Ni(HL) ₂ (NiC ₁₈ H ₂₂ N ₆ O ₄ S ₂)	yellow	75	42.44 (42.63)	3.76 (3.98)	16.11 (16.58)	11.79 (11.57)	>350	13.0
Co(HL) ₂ (CoC ₁₈ H ₂₂ N ₆ O ₄ S ₂)	dark brown	72	42.51 (42.61)	3.87 (3.98)	16.36 (16.57)	11.90 (11.61)	>350	9.4

The values in parentheses are calculating values.

2.2 红外光谱

由于 2,4-二羟基苯乙酮与氨基硫脲缩合而成的席夫碱配体含有 $-\text{C}=\text{NH}-$ 部分,因此在溶液中可能存在硫酮-硫醇互变异构平衡^[6]。



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,自由配体 H₂L 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 为 1650 cm⁻¹, ν_{NH_2} 、 ν_{NH} 在 3400~3200 cm⁻¹ 范围内, $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 为 851 cm⁻¹, 而没有出现 ν_{SH} 在 2700~2600 cm⁻¹ 区域吸收峰,表明自由配体在固相中不存在互变异构平衡,仅以硫酮式唯一结构存在。在所有配合物中 C=N 键的吸收在 1635~1625 cm⁻¹ 范围内,与配位前相比,波数降低 15~25 cm⁻¹,表明配体是通过甲亚胺的氮原子与金属离子配位^[7]。除 Cu(Ⅰ)配合物外,其它配合物中 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 分别为 816 cm⁻¹、823 cm⁻¹,与自由配体相比向低波数移动了 25 cm⁻¹ 和 28 cm⁻¹,说明配体以硫代羰基硫原子与金属离子配位^[3]。在 Cu(Ⅰ)配合物中,未观察到 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 吸收峰,而在 635 cm⁻¹ 处出现一新峰,表明配体在形成配合物时以硫醇式硫原子与 Cu(Ⅰ)配位。Cu(Ⅱ)的配合物谱图中还发现了水分子的伸缩振动宽峰 3432 cm⁻¹ 和水分子的面内振动峰 602 cm⁻¹,证明水分子参与了配位^[8],这与化学组成分析结果相符。另外,在配合物的红外光谱中,Cu(Ⅰ)、Ni(Ⅱ)、Co(Ⅱ)与配体形成配合物后其 $\nu_{\text{M}-\text{N}}$ 、 $\nu_{\text{M}-\text{S}}$ 和 $\nu_{\text{M}-\text{O}}$ 分别被标识为 520、507、515、427、422、433 和 415、419、420,说明金属离子与配体 H₂L 中的

氮、硫和氧原子配合^[9,10]。

表2 化合物的红外光谱数据

Table 2 Infra-Red Spectral Data of the Compounds (cm^{-1})

compound	$\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{H}_2\text{O}}$	ν_{NH_2}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{S}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{M}-\text{N}}$	$\nu_{\text{M}-\text{S}}$	$\nu_{\text{M}-\text{O}}$
H_2L	3450	3380	3220	1650	851	—	—	—	—
$\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3464~3400	3350	—	1635	635	602	520	427	415
					($\nu_{\text{C}-\text{S}}$)				
$\text{Ni}(\text{HL})_2$	3448	3371	3210	1629	816	—	507	422	419
$\text{Co}(\text{HL})_2$	3440	3360	3200	1625	823	—	515	433	420

2.3 磁性和电子光谱

配合物的磁矩和电子光谱数据见表3。磁化率数据表明: $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物的磁矩为 $1.77 \mu\text{B}$, 落在 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子的磁矩范围内, 配合物为平面正方形构型, 具有非简并的基态轨道, 无轨道角动量贡献。 $\text{Ni}(\text{I})$ 配合物和 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物的磁矩分别为 $2.98 \mu\text{B}$ 和 $4.20 \mu\text{B}$, 说明它们分别是八面体结构和高自旋八面体结构。由电子光谱数据可以看出: 与第一过渡系列中的其它金属配合物相似, 配合物的电子光谱在 $265 \sim 285 \text{ nm}$ 、 $307 \sim 310 \text{ nm}$ 、 $350 \sim 370 \text{ nm}$ 和 $380 \sim 397 \text{ nm}$ 区域的吸收分别是配体的 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)、 $\pi \rightarrow \pi^*$ (苯环) 和 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收^[11]。根据 $565 \sim 610 \text{ nm}$ 处的吸收峰的强度可推知为 M-L 电荷迁移吸收峰。

表3 配合物的磁矩和电子光谱数据

Table 3 Magnetic Susceptibilities* and Electronic Spectra** Data of the Complexes

complexes	$\mu_{\text{eff}} (\text{B. M.})$	$\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$						
$\text{CuL}_2\text{H}_2\text{O}$	1.77	265(2.6×10^4)	310(3.4×10^4)	370(2.8×10^4)	380(2.2×10^4)	573(6.2×10^2)		
$\text{Ni}(\text{HL})_2$	2.98	277(2.0×10^4)	310(3.1×10^4)	350(1.5×10^4)	397(2.1×10^4)	610(2.1×10^2)		
$\text{Co}(\text{HL})_2$	4.20	285(2.3×10^4)	307(2.5×10^4)	360(1.1×10^4)	380(3.1×10^4)	585(3.4×10^2)		

* temperature 25°C ** in DMF, concentration $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.4 X-射线粉末衍射分析

对配体、配合物进行了 X-射线粉末衍射测试, 各配合物 X 射线粉末衍射峰的位置 (2θ) 及相对强度 (I/I_0) 均明显不同于配体, 说明有新物相生成, 而不是金属盐和配体的加合混合物。表明配体和醋酸盐的衍射峰完全消失, 新的晶体配合物生成。

综上配位状态的分析, 配合物的可能结构式如图1所示。

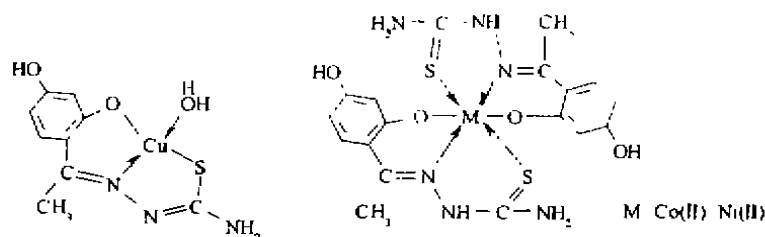


图1 配合物的可能结构式
Fig. 1 Structure of complexes

2.5 抑菌性质

用琼脂扩散法对配体及配合物进行了定性抑菌实验(配体及配合物浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 表4结果表明: 它们主要对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、产气杆菌和枯草杆菌等有抑菌或抗菌活性, 且配合物的抑菌活性大于配体的抑菌活性; 有关其构-效关系有待进一步研究。

表4 配体及其配合物的抗菌活性

Table 4 Antibacterial Activity of the Compounds

compound	E. coli	S. aureus	A. aerogenes	B. subtilis
H_2L	+	—	—	+
$\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$	++	++	++	++
$\text{Ni}(\text{HL})_2$	+	++	+	+
$\text{Co}(\text{HL})_2$	+	++	++	++

++ : high sensitive, + : sensitive, — : no sensitive.

参 考 文 献

- [1] Scovil J. P., Klayman D. L., Frachino C. F. *J. Med. Chem.*, 1982, 25(10), 1261.
- [2] Singh K. R. V., Tandon J. P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1986, 16(10), 1341.
- [3] Mohan M., Sharma P., Jha N. K. *Inorg. Chem. Acta*, 1985, 107, 91.
- [4] Horning E. C. *Organic Syntheses, Vol. II*, John Wiley, New York, 1955, 469.
- [5] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
- [6] Padhye S. et al *Coord. Chem. Rev.*, 1985, 83, 127.
- [7] Singh B., Urimal S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1985, 15(5), 519.
- [8] Nakamoto K. (中本一雄), Translated by HUAN De-Ru (黄德如), WANG Ren-Qing (汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (无机和配合物的红外和拉曼光谱), Beijing: Chemical Industry Press, 1986, p231.
- [9] ZHU Xin-De (祝心德) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1997, 13(1), 68.
- [10] EL-Asmy A. A. Shaibi Y. M. et al *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1988, 18(21), 339.
- [11] DAI Huan (戴 寰) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1990, 6(3), 329.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2,4-DIHYDROXYACETOPHENONE THIOSEMICARBANZONE AND THEIR COMPLEXES OF Cu(II), Ni(II) and Co(II)

WANG Jian-Hua DU Jun

(Department of Chemistry, Chongqing University, Chongqing 400044)

2,4-dihydroxyacetophenone thiosemicarbanzone and their complexes of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) have been synthesized and characterized by elemental analysis, electronic absorption spectrum, Infra-Red spectrum, molar conductivity and magnetic susceptibility. The antibacterial activity of these new complexes was examined.

Keywords: 2,4-dihydroxyacetophenone thiosemicarbanzone transition metal
complexes antibacterial