

研究简报

间硝基苯乙酮双缩硫代对称二氨基脲 Cu(I)、Zn(II)、Fe(II)
Sn(II)、Pb(II)配合物的直接电化学合成刘建宁^{*} 于新桥 董彦杰

(庆阳师范高等专科学校化学系, 西峰 745000)

史启祯[✓]

(西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: 电化学合成 间硝基苯乙酮双缩硫代对称二氨基脲

Cu(I)、Zn(II)、Fe(II)、Sn(II)、Pb(II)

分类号: O641.4

配合物

芳香醛、酮缩氨基硫脲及其金属配合物因其具有良好的抑菌、抗癌和抗病毒的生物活性^[1-3]而受到人们的重视。以往芳香醛、酮缩氨基硫脲金属配合物的合成大都是配体和相应金属的盐在乙醇溶剂中完成,用金属阳极在含配体的非水溶剂中的电化学氧化直接合成金属配合物尚未见报道,而非水溶剂电化学阳极溶出法是合成低价金属化合物的有效途径之一^[4]。为此,我们合成了新希夫碱间硝基苯乙酮双缩硫代对称二氨基脲(HL),并用金属阳极电化学氧化法合成了该配体的 Cu(I)、Zn(II)、Fe(II)、Sn(II)、Pb(II)配合物。通过元素分析、IR、UV等手段对配体、配合物进行了结构测定和表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XT-4 型显微熔点仪;岛津 IR-440 型红外光谱仪(KBr 压片, 4000~300 cm⁻¹);CARLOERBA-1106 型元素分析仪,金属含量用 EDTA 容量法;岛津 UV-240 紫外可见分光光度计;国产 DDS-11A 型电导率仪;CTP-F82 型法拉第磁天平测定磁化率([Ni(en)₃]S₂O₃ 作基准物);所用试剂均为分析纯。

1.2 间硝基苯乙酮双缩硫代对称二氨基脲的合成

1.2.1 硫代对称二氨基脲按文献^[5]方法合成

1.2.2 间硝基苯乙酮双缩硫代对称二氨基脲的合成

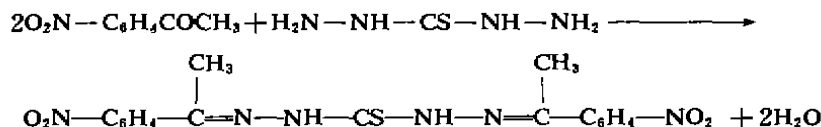
收稿日期:1998-11-17。 收修改稿日期:1999-01-26。

甘肃省自然科学基金资助项目(No. 96-6)。

* 通讯联系人。

第一作者:刘建宁,男,35岁,讲师,硕士,研究方向:含硫希夫碱金属配合物的合成、表征和生物活性研究。

将 0.01 mol 硫代对称二氨基脒溶于 20 mL 蒸馏水中, 加入 2 mL 醋酸, 在搅拌下逐滴加入 0.025 mol 间硝基苯乙酮的乙醇溶液 50 mL, 水浴加热回流 6 h, 将产生的沉淀抽滤后, 用无水乙醇重结晶, 真空干燥。表征见后。反应按下式进行:



1.3 配合物的电化学合成

在 50 mL 溶剂中加入配体和 20 mg 季铵盐 $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4)$, 以金属(Cu、Zn、Fe、Sn、Pb)为阳极, 铂片为阴极, 通入直流电电解, 在阴极产生 H_2 , 一定时间后产生沉淀, 抽滤, 产物经丁酮、乙醚洗涤, 真空干燥。电解合成的条件列于表 1。

表 1 直接电化学合成配合物的实验条件

Table 1 Experimental Conditions for the Direct Electrochemical Synthesis of Complexes

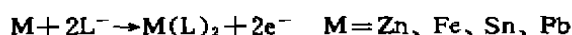
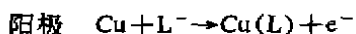
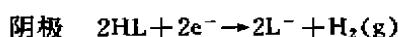
solution composition		anodic metal	initial ^a voltage/V	time of electrolysis/h	metal dissolved/mg	$E_f/(\text{mol} \cdot \text{F}^{-1})$
HL/g	solvent					
1.0	CH_3CN	Cu	20	5	239	1.01
1.2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	Zn	20	5	127	0.52
1.0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	Fe	15	5	104	0.50
1.2	CH_3CN	Sn	15	5	230	0.52
1.0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	Pb	20	3	227	0.49

a: voltage required to produce a current of 20 mA

2 结果与讨论

2.1 配合物的电化学合成

在含配体的季铵盐非水溶液中, 用电化学阳极溶出法合成了铜、铁、锡、铅的低价配合物 $\text{Cu}(\text{L})$ 、 $\text{Fe}(\text{L})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{L})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{L})_2$ 及锌的正常价态化合物 $\text{Zn}(\text{L})_2$ 。测定了体系的电化学效率 E_f , 相应的电极反应为:

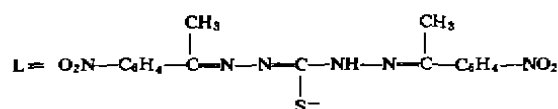
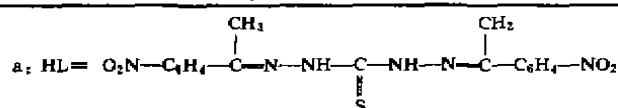


2.2 化合物的元素分析和物理性质

有关的数据列于表 2。元素分析测定值与计算值吻合; 磁矩测定结果表明: $\text{Cu}(\text{L})$ 、 $\text{Zn}(\text{L})_2$ 为反磁性, $\text{Fe}(\text{L})_2$ 为高自旋型配合物, 非过渡元素锡、铅配合物的磁矩未测定。 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}$ 配合物的 DMF 溶液的摩尔电导在非电解质范围内^[6]。

表 2 化合物的元素分析和某些物理性质
Table 2 Analytical Data and Some Physical Properties of Compounds

compound ^a	yield/%	color	decomp. temp. / °C	elemental analysis/% (calcd.)				μ_{eff} /B. M.	molar conductance /(S · cm ² · mol ⁻¹)
				M	C	H	N		
HL	91	white	202		50.48	4.03	21.11		
			-203		(50.99)	(4.03)	(20.99)		
Cu(L)	81 ^b	yellow	>300	13.73	44.00	3.27	18.18	diam.	6.57
				(13.73)	(44.10)	(3.27)	(18.16)		
Zn(L) ₂	65 ^b	white	217	7.57	47.18	3.50	19.36	diam.	9.12
			-218	(7.57)	(47.25)	(3.50)	(19.45)		
Fe(L) ₂	73 ^b	brown	>300	6.54	47.59	3.54	19.55	5.2	10.18
				(6.54)	(47.78)	(3.54)	(19.67)		
Sn(L) ₂	76 ^b	light	245	12.94	44.40	3.31	18.25		13.20
		yellow	-246	(12.94)	(44.50)	(3.30)	(18.32)		
Pb(L) ₂	85 ^b	light	201	20.62	40.41	3.02	16.66		5.37
		yellow	-202	(20.60)	(40.59)	(3.01)	(16.71)		



b₁ based on the quantity of metal dissolved

c₂ in DMF (25 °C)

2.3 配体及配合物的红外光谱

配体及配合物的红外光谱主要吸收峰(cm^{-1})指认列于表 3。配体在 3200 cm^{-1} 处有 ν_{NH} 吸收峰,但在 $2600 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内未出现 ν_{SH} 吸收,说明固态时取硫酮式结构。配体在 1620 cm^{-1} 处的吸收是它的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 振动^[7]。配体中含有硫代酰胺基($-\text{NH}-\text{CS}-$),应在 $1500 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 范围表现出四个特征的硫代酰胺谱带^[8],由 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 及 $\delta_{\text{N}-\text{H}}$ 振动组合产生的第一硫代酰胺谱带出现在 1500 cm^{-1} ,由 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 及 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 贡献的第二硫代酰胺谱带位于 1350 cm^{-1} ,由 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 及 $\delta_{\text{C}=\text{N}}$ 组合产生的第三硫代酰胺谱带位于 1010 cm^{-1} ,主要由 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 振动产生的第四硫代酰胺谱带位于 830 cm^{-1} 处。配合物在 $3400 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 范围内仍表现出 ν_{NH} 振动吸收;原配体在 1620 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收分裂为两个谱带,一个基本处于原位,另一个处于 1580 cm^{-1} 附近,向低波数移动 $35 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$,表明两个乙亚胺基氮原子中仅一个参与配位,另外在 1630 cm^{-1} 处出现了一个新的 $\text{C}=\text{N}$ 吸收,我们将其指认为配体阴离子中与硫原子相邻的 $\text{C}=\text{N}$ 振动吸收;所有配合物中第一个硫代酰胺谱带均向高波数位移 $20 \sim 25 \text{ cm}^{-1}$,第二硫代酰胺谱带向低波数移动 $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$,第三个硫代酰胺谱带除配合物 $\text{Fe}(\text{L})_2$ 处于原位外,其他向高波数位移 $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$,第四硫代酰胺谱带向高波数移动 $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$,表明硫原子参与了配位作用;在配合物中 $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 的弱吸收,配合物在 $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ 、 375 cm^{-1} 处的弱吸收分别归属于 $\nu_{\text{M}-\text{N}}$ 、 $\nu_{\text{M}-\text{S}}$ ^[9]。

2.4 可见与紫外光谱

可见与紫外光谱是在 DMF 中测定的,数据列于表 4。在 270 nm 及 340 nm 处的吸收为配

体内跃迁,在配合物中这两个吸收峰位置均发生了变化,这是配体参与配位的结果。配合物中出现在 400 nm 以上的新吸收带,应为 M-L 间的电荷迁移跃迁。

表 3 化合物的红外光谱数据

Table 3 IR Data of for Ligand and Complexes

compound	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	thioamide				$\nu_{\text{C-S}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-S}}$
			I	II	III	IV			
HL	3200	1620	1500	1350	1010	830			
Cu(L)	3400	1620	1525	1340	1030	840	750	485	375
		1580							
		1630							
Zn(L) ₂	3400	1615	1523	1348	1208	845	758	495	390
		1585							
		1635							
Fe(L) ₂	3400	1620	1530	1345	1010	840	740	500	390
		1620							
		1630							
Sn(L) ₂	3450	1620	1520	1350	1030	850	740	490	360
		1585							
		1630							
Pb(L) ₂	3450	1620	1520	1345	1020	838	730	495	350
		1580							

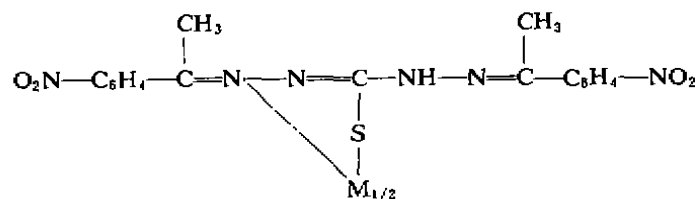
表 4 配体及配合物的紫外-可见光谱

Table 4 UV-Visible Spectra of Ligand and Complexes

compound	$\lambda/\text{nm}[\epsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})]$		
HL	270(2.18 × 10 ⁴)	340(2.55 × 10 ⁴)	
Cu(L)	280(2.50 × 10 ⁴)	356(2.58 × 10 ⁴)	433(4.82 × 10 ³)
Zn(L) ₂	281(2.31 × 10 ⁴)	361(2.92 × 10 ⁴)	448(4.16 × 10 ³)
Fe(L) ₂	275(2.42 × 10 ⁴)	354(2.82 × 10 ⁴)	451(4.50 × 10 ³)
Sn(L) ₂	286(2.13 × 10 ⁴)	377(2.41 × 10 ⁴)	447(4.11 × 10 ³)
Pb(L) ₂	278(2.33 × 10 ⁴)	346(2.70 × 10 ⁴)	445(4.17 × 10 ³)

综合以上讨论,配体是以一个酮亚胺基氮原子和硫原子参与配位的-1价阴离子二齿配体。Cu(L)配合物中配体的S和N原子与Cu(I)配位可能形成螯合物,其它配合物可能的结构式表示如下:

M(L)₂(Zn(II), Fe(II), Sn(II), Pb(II)):



参 考 文 献

- [1] BI Si-Wei(毕思玮), LIU Shu-Xiang(刘树祥), LIU Yong-Jun(刘永军) et al *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, 1998, 13(2), 15.
- [2] BI Si-Wei(毕思玮), LI Gui-Zhi(李桂芝), LIU Shu-Xiang(刘树祥) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1998, 14(2), 153.
- [3] LIU Jian-Ning(刘建宁), DONG Yan-Jie(董彦杰), YU Xing-Qiao(于新桥) et al *Fenzi Kexue Xuebao (Journal of Molecular Science)*, 1998, 14(2), 86.
- [4] Raj K. Chadha, Rajesh Kumar, Dennis, G. Tuck. *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 1336.
- [5] Audrieth L. F., Earle S. Scott, Perry S. Klippur. *J. Org. Chem.*, 1954, 19, 733.
- [6] Qearry W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, (7), 81.
- [7] Zhu Xinde, Wang Chengang, Le Zhifeng et al *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1991, 21(9), 1365.
- [8] Rao C. N. R., Venkataraghavan R., Kasturi T. R. *Can. J. Chem.*, 1964, 42, 36.
- [9] Al-Aamy A. A., Shaibi Y. M., Shedaiba L. M. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1988, 18(4), 331.

THE DIRECT ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF Cu(I), Zn(I), Fe(I)
Sn(I), Pb(I) COMPLEXES OF 1,5-Bis(3-NITROACETOPHENONE)
THIOCARBOHYDRAZONE

LIU Jian-Ning YU Xing-Qiao DONG Yan-Jie

(Department of Chemistry, Qingyang Teacher's College, Xifeng 745000)

SHI Qi-Zhen

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Cu(I), Zn(I), Fe(I), Sn(I), Pb(I) complexes of 1,5-bis(3-nitroacetophenone) thiocarbohydrazone were synthesized by the electrochemical oxidation of anodic metal in non-aqueous solvents. The complexes were characterized by elemental analysis, IR UV, magnetic measurement, and molar conductivity etc.

Keyword: electrochemical synthesis 1,5-bis(3-nitroacetophenone) thiocarbohydrazone
Cu(I), Zn(I), Fe(I), Sn(I), Pb(I)