

4-[(N-甲基-N-羟乙基)氨基]苯甲醛缩氨基 硫脲及其过渡金属配合物的合成及表征

郝扶影 张宣军 胡寒梅 张明亮 田玉鹏*

(安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

Hoong Kun-Fun

(X-ray Crystallography Laboratory, School of Physics, Universiti Sains

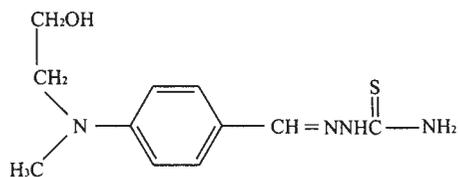
Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia)

本文报道了 4-[(N-甲基-N-羟乙基)氨基]苯甲醛缩氨基硫脲 (HL) 及其金属配合物的合成, 通过元素分析、红外光谱、紫外、核磁共振对配体和配合物进行了表征。配合物的组成为 ML_2 ($M = Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II)$)。晶体结构分析表明配体分子中除了羟乙基偏离平面外, 其余各原子几乎在一个平面上。晶体结构中存在 $N-H\cdots O(N1\cdots O1)$ 和 $O-H\cdots S$ 氢键, 形成一个二维网状结构。在与金属离子配合时, 配体由硫脲式转变为硫醇式作为负一价二齿配体通过 S 和 $\beta-N$ 与金属离子螯合, 形成稳定的中性配合物。

关键词: 4-[(N-甲基-N-羟乙基)氨基]苯甲醛缩氨基硫脲 晶体结构 过渡金属配合物

分类号: O614

近年来研究表明, 某些希夫碱与金属的配合物具有仿酶催化活性, 在仿酶催化合成及应用方面占有重要地位^[1]。芳醛缩氨基硫脲类希夫碱显示良好的广普生物活性也早有报道^[2,3]。含有 N、S 原子作为给予体的希夫碱类化合物能与多种过渡金属形成具有非线性光学效应的配合物而引起了人们的极大重视^[4]。作为前期工作^[5,6]的继续, 本文报道了新型希夫碱 (HL) 及其配合物的合成, 并用元素分析、红外、紫外、核磁共振等多种手段对配体和配合物进行了表征。配体的分子结构图如上。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

金属醋酸盐、卤化物和溶剂均为分析纯, C、H、N 的含量在 Perkin-Elmer 170 型元素分析仪上测定; 红外光谱 ($4000 \sim 500\text{cm}^{-1}$) 用岛津 IR-450 型红外光谱仪测定; 远红外光谱 ($500 \sim 50\text{cm}^{-1}$) 用 Nicolet Nesus-870 型红外光谱仪, 样品用液体石蜡调成糊状涂在聚乙烯薄膜上测

收稿日期: 2001-01-02。收修改稿日期: 2001-04-09。

国家自然科学基金资助项目(No. 20071001)和教育部骨干教师基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 郝扶影, 女, 25 岁, 研究生, 研究方向: 配位化学。

定,紫外光谱在 UV-265 型紫外光谱仪上测定;¹H NMR 用 BRUKER-500 型核磁共振仪测定(以氘代二甲亚砜为溶剂,TMS 为内标);电导用 DDS-11A 型电导率仪测试。

1.2 配体的合成

4-[(N-甲基-N-羟乙基)氨基]苯甲醛 17.9g(0.1mol)和氨基硫脲 9.1g(0.1mol)在无水乙醇中加热回流 3 小时,有大量黄色片状晶体生成,冷却抽滤,用乙醇重结晶得产品 20.1g(收率 80%)。配体经过元素分析、红外、紫外、核磁共振等进行了表征。

1.3 配合物的合成

ML₂ 型配合物的合成(M = Ni, Cu, Zn, Cd, Pd): M(OAc)₂ · nH₂O 和 HL 按摩尔比 1:2 在无水乙醇中回流 3 小时,冷却,抽滤得粉末状固体,用无水乙醇和乙醚洗涤,真空干燥。PdL₂ 的合成:将 PdL₂(CH₃CN)₂ 和 HL 按 1:2 摩尔比在无水乙醇中回流 3 小时,在反应过程中滴加三滴三乙胺,冷却,抽滤得粉末状固体,用无水乙醇和乙醚洗涤,真空干燥。

1.4 晶体结构测定

配体 HL 单晶在丙酮中缓慢结晶得到,为黄色透明单晶体,选取 0.44 × 0.32 × 0.14mm³ 尺寸的单晶体置于 Siemens SMART CCD 衍射仪上,用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda = 0.71073\text{\AA}$),以 ω -2 θ 方式在 $2.98^\circ < 2\theta < 56.66^\circ$ 范围内收集到 8696 个反射数据,其中独立衍射点 3071 个($R_{int} = 0.065$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 1860 个。全部数据进行半经验吸收校正,晶体结构由直接法采用 SHELXTL 程序解出。全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正,从差值电子密度函数并结合几何分析获得全部氢原子坐标。全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经全矩阵最小二乘法修正至收敛,最终偏离因子 $R = 0.065$,所有计算均用 SHELXTL 程序解出。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

配合物的合成以配体与金属醋酸盐反应得到,而使用盐酸盐得到目标配合物不纯。因为在反应过程中配体以硫酮式转变为硫醇式作为负一价离子与二价金属离子配位,选用醋酸盐是利用了醋酸根的碱性有效地脱去硫醇上的氢,有利于配合。在合成 PdL₂ 的过程中滴加三乙胺,其作用与醋酸根相同。

2.2 配体的晶体结构

晶体结构分析表明,该晶体属单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶胞参数 $a = 14.7856(3)\text{\AA}$, $b = 7.7565(1)\text{\AA}$, $c = 11.9575(2)\text{\AA}$, $\beta = 112.517(1)^\circ$, $V = 1266.75(4)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.323\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

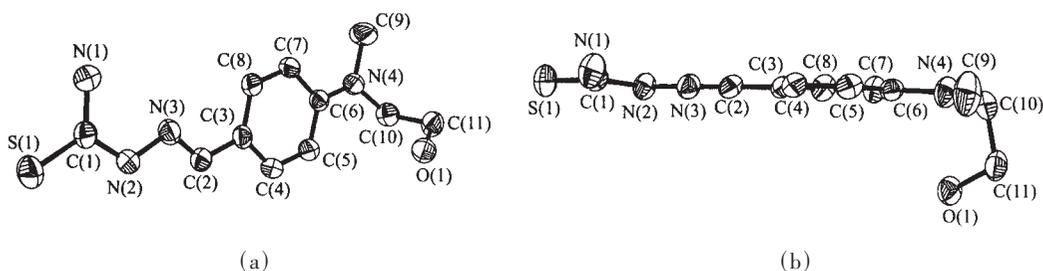


图 1 配体的分子结构和从侧面看配体分子显示平面型

Fig. 1 Molecular structure of the ligand(a) and side-view, showing planarity(b)

表 1 配体晶体结构中的氢键

Table 1 Hydrogen Bonds in the Crystal of the Ligand

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1)-H(1A)...S(1) ⁱ	0.82	2.39	3.187(2)	163
N(2)-H(2A)...O(1) ⁱⁱ	0.86	2.06	2.923(3)	177

Symmetry codes: (i) $-x, -y-1/2, 1/2-z$; (ii) $-x, -y, 1-z$.

表 2 配体 HL 中的主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths(Å) and Bond Angles(°) of the Ligand HL

O(1)-C(11)	1.428(3)	N(4)-C(6)	1.369(3)	N(1)-C(1)	1.342(3)
N(4)-C(9)	1.452(3)	N(2)-C(1)	1.337(3)	N(4)-C(10)	1.457(3)
N(3)-C(2)	1.275(3)	C(1)-S(1)	1.683(3)		
C(1)-N(2)-N(3)	119.9(2)	C(6)-N(4)-C(10)	122.7(2)	C(2)-N(3)-N(2)	115.3(2)
C(9)-N(4)-C(10)	115.3(2)	C(6)-N(4)-C(9)	120.7(2)		

cm^{-3} 。晶体结构示于图 1, 氢键列于表 1, 重要键长和键角列于表 2。

配体在 C(2)-N(3) 和 C(1)-N(2) 键部分呈 E 形近似平面结构, 这种结构在类似希夫碱配体中是常见的^[6]。键长 C(1)-S(1) [1.680(3) Å] 和 C(1)-N(2) [1.337(3) Å], C-S 键长在 C-S 单键 (1.82 Å) 和 C=S 双键 (1.56 Å) 之间, 可能是该平面型分子内化学键部分离域所致。分子内苯环的平面方程为 $0.945x + 6.108y + 6.749z = 4.622$ (最大偏离原子为 C(3), 偏差为 0.0210 Å; 平均偏差为 0.0123 Å); 分子中氨基硫脲部分平面方程为 $0.883x + 5.412y + 7.612z = 4.736$ (最大偏离原子为 N(2), 偏差为 0.0109 Å; 平均偏差为 0.0058 Å)。两平面的二面角 7.7° , 因此可以认为苯环和氨基硫脲部分几乎在一个平面上。在晶体中 (见图 2) 配体分子以两种平行层状方式排列, 通过 N-H...O 和 O-H...S 氢键连接。从图 2 分子堆积图很容易看出这两层几乎相互垂直。

2.3 配体的 ^1H NMR 谱

配体在 7.55 ~ 7.56 ppm 处给出双重峰和 6.68 ~ 6.70 之间给出双峰, 相应于苯环上的氢; 在 7.99 ppm 处的单峰可指认为 C(2) 上的氢, 11.17 ppm 处的单峰相应于 N(2) 上的氢, 7.91 和 7.75 ppm 处的两个单峰可指认为 N(1) 上的两个氢, 4.74 ppm 处的单峰相应于羟基上的氢, 3.42 ~ 3.54 ppm 之间的多重峰相应于 C(10) 和 C(11) 上的氢。

2.4 配合物的组成

配体和配合物的元素分析数据列于表 3。根据元素分析和光谱数据提供的信息, 推测配合物的组成为 ML_2 式。25°C 时测配合物在 DMF 溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中的摩尔电导值在 30 ~

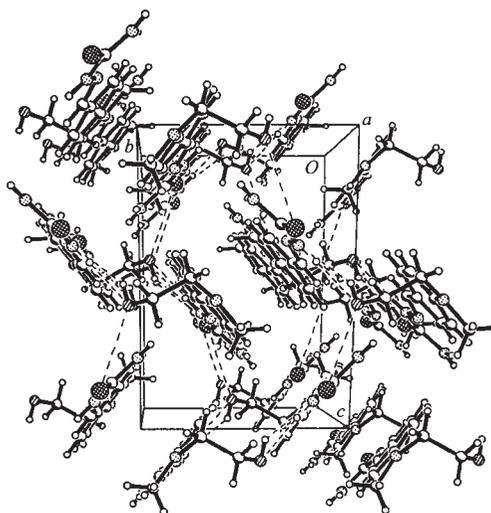
图 2 分子堆积图, 沿 a 轴方向观察Fig. 2 Packing of the ligand molecules, viewed down the a axis

表 3 配合物元素分析结果

Table 3 Elemental Analysis Data of the Complexes

compound	color	yield/%	C/%	H/%	N/%
[NiL ₂]	black	72	42.49(42.36)	5.21(5.15)	17.98(18.02)
[CuL ₂]	black	65	41.76(41.84)	5.12(5.07)	17.68(17.75)
[ZnL ₂]	yellow	75	41.52(41.59)	5.10(5.04)	17.59(17.64)
[CdL ₂]	yellow	68	36.17(36.22)	4.43(4.39)	15.29(15.37)
[PdL ₂]	red	56	36.76(36.83)	4.52(4.46)	15.57(15.62)

The value in parenthesis was obtained with calculation.

60S · cm² · mol⁻¹ 范围。表明这种配合物在溶液中为中性分子^[7,8]。

2.5 红外光谱

配体及配合物的红外光谱数据见表 4。将氨基硫脲、4-[(N-甲基-N-羟乙基)氨基]苯甲醛、配体与该配体的配合物的红外光谱相比较,有些谱带可以明确指认。配体的 IR 谱中 3471 和 3356cm⁻¹ 有一吸收峰,可以指认为 ν_{NH_2} , ν_{OH} ; 在 3165cm⁻¹ 有一吸收峰,可以指认为 ν_{NH} , 在形成配合物时该氮原子上的质子脱去,因此配合物的 IR 谱中此吸收峰消失。在 ~2500cm⁻¹ 处未出现任何谱带,可以确认配体在固体状态下是以硫酮式存在^[9]。配体在 1604 和 1523cm⁻¹ 的吸收峰在形成配合物后基本不变,可以指认为芳环的拉伸振动吸收峰。配体在 1546 和 1284cm⁻¹ 的谱带向高场移动与配体在形成配合物时脱去质子的结论一致^[10]。同时还观察到配体在 822cm⁻¹ 的峰消失,在 780~790cm⁻¹ 处有一新峰,这是由于原来的 C=S 双键在配位时变为 C-S 单键所致^[5,6,10,11]。在配合物的远红外光谱中,在 280~360cm⁻¹ 有一强吸收峰,可以指认为 $\nu_{\text{M-S}}$, 在 420~460 cm⁻¹ 范围内可以指认为 $\nu_{\text{M-N}}$ ^[10,12]。

表 4 配体及配合物的红外特征吸收峰

compounds	ν_{NH_2}	ν_{OH}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=S}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-S}}$
HL	3471	3356	3165	1546, 1284	822		
[NiL ₂]	3379	3285		1567, 1313	792	464	362
[CuL ₂]	3417	3286		1573, 1316	789	437	354
[ZnL ₂]	3362	3228		1584, 1320	782	434	316
[CdL ₂]	3371	3221		1584, 1317	781	427	280
[PdL ₂]	3413	3283		1583, 1315	781	456	280

2.6 紫外光谱

配体及配合物在 CH₂Cl₂ 中的紫外光谱数据列于表 5,实验结果表明配体在 359.6nm 的吸收峰应属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁,它在形成配合物以后发生不同程度的红移,这是因为在配合物中配体以硫醇式存在,形成 -C=N-N=C- 共轭双键,扩大了共轭体系,从而增色和红移。从以前的工作中发现,类似结构的配合物正是由于这样扩大共轭体系而引起较大的光学非线性效应^[5]。此类配合物的推测结构为:

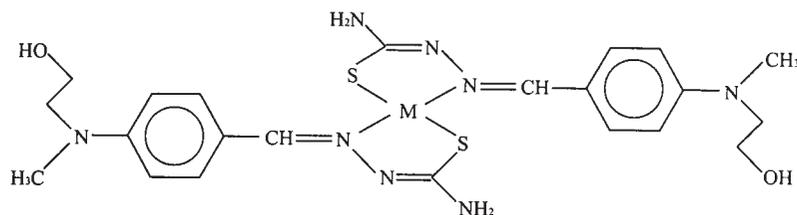


表 5 配体和配合物的电子光谱数据

Table 5 UV Spectra Data of the Ligand and its Complexes

compound	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\log \varepsilon)$	compound	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\log \varepsilon)$	compound	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\log \varepsilon)$
HL	359(2.56)	[ZnL ₂]	374(2.57)	[CuL ₂]	376(2.58)
[CdL ₂]	376(2.57)	[NiL ₂]	370(2.57)	[PdL ₂]	373(2.57)

参 考 文 献

- [1] YU Xiao-Qi(余孝其), LAN Zhong-Wei(蓝仲薇) *Ziran Zazhi(Chinese J. Nature)*, **1988**, **11**(12), 899.
- [2] Ali M. A., Bose R. N. *Polyhedron*, **1984**, **3**, 517.
- [3] Ali M. A., Tarafdar N. T. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, **39**, 1785.
- [4] Tian Y. P., Duan C. Y., Lu Z. L., You X. Z., Fun H. K., Kandasamy S. *Polyhedron*, **1996**, **15**, 2263.
- [5] Tian Y. P., Duan C. Y., You X. Z., Thomas C. W. Mak, Luo Qing, Zhou J. Y. *Transit Met. Chem.*, **1998**, **3**, 17.
- [6] Fun H. K., Sivakumar K., Yip B. C., Tian Y. P., Duan C. Y., Lu Z. L., You X. Z. *Acta Cryst.*, **1995**, **C51**, 2080.
- [7] Wichenden A. E., Krause R. A. *Inorg. Chem.*, **1965**, **4**, 404.
- [8] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**, 81.
- [9] Ferrari B. M., Fava G. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 2455.
- [10] Akinchan N. T., Akinchan R. *J. Cryst. Spectr. Res.*, **1992**, **22**, 741.
- [11] Geetharani K., Sathyanarayana D. N. *Aust. J. Chem.*, **1977**, **30**, 1617.
- [12] Nakamoto K., Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, Fourth Edition(无机和配合物的红外和拉曼光谱, 第四版)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1986**, p384 ~ 394.

Synthesis and Characterizations of 4-[(N-Hydroxyethyl-N-Methyl) Amino] Benzaldehyde Thiosemicarbazone and its Complexes with Transition Metals

HAO Fu-Ying ZHANG Xuan-Jun HU Han-Mei ZHANG Ming-Liang TIAN Yu-Peng

(Department of Chemistry Anhui University, Hefei 230039)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

FUN Hoong-Kun

(X-ray Crystallography Laboratory, School of Physics, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia)

A new ligand, 4-[(N-Hydroxyethyl-N-methyl) amino] benzaldehyde thiosemicarbazone(HL) and its complexes [ML₂] (M = Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II)) were synthesized and characterized with IR, UV, ¹H NMR spectra. The structure of HL was determined by X-ray analysis. The result reveals that the ligand C₁₁H₁₆N₄OS is nearly planar, whereas the hydroxyl group deviates from the plane. The crystal structure is governed by N-H...O(N1...O1) and O-H...S hydrogen bonds leading to the formation of a two-dimensional network. The ligand is deprotonated to give the thiol tautomer, coordinated to metal ions via the thiolato sulphur and β-nitrogen upon complex formation.

Keywords: 4-[(N-Hydroxyethyl-N-methyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazone
crystal structure transition-metal complex