

乙酰二茂铁缩 4-苯氨基硫脲与 UO_2^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的希夫碱配合物的合成与表征

樊耀亭 冉春玲

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

吕秉玲

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

乙酰二茂铁缩 4-苯氨基硫脲 ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{SFe}$) 与某些金属离子在无水乙醇中反应得到了希夫碱配合物 $\text{M} \cdot \text{L} \cdot \text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M 为 UO_2^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} ; L 为 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{SFe}$; X 为 NO_3^- 、 Cl^- 、 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$; $n=0-6$), 并对配合物的组成及某些物理化学性质进行了测试和表征。

关键词 乙酰二茂铁 4-苯氨基硫脲 铀酰 过渡金属 配合物

硫脲类化合物具有抗病毒、抗细菌、抗结核等生物活性^[1,2], 在该结构中引入二茂铁基团时, 还可用作紫外线防护剂而引起人们的关注^[3]。文献[3]报道了乙酰二茂铁缩氨基硫脲 (L) 与 Cu^{2+} 的酮式 (配合物分子中 L 与金属离子 M 的个数比 $R=1:1$) 和烯醇式 ($R=2:1$) 结构的希夫碱配合物, 但对于乙酰二茂铁缩 4-苯氨基硫脲配体仅得到了它与某些过渡金属离子的具有烯醇式结构的希夫碱配合物, 迄今未见有关酮式结构配合物的报道^[4]。本文旨在合成 UO_2^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 与乙酰二茂铁缩 4-苯氨基硫脲的具有酮式结构的希夫碱配合物, 并对配合物的组成、红外光谱、紫外光谱及热稳定性等性质进行测试和表征。

1 实验部分

1.1 仪器及测试方法

碳、氢、氮含量用 Carlo Erba 1106 型元素自动分析仪测定; 铀含量用偶氮胂 III 作显色剂, 用分光光度法测定; 其它金属含量用 EDTA 法滴定; 红外光谱用日本岛津 IR-435 型红外分光光度计测定; 紫外光谱用日立 220A 型紫外分光光度计测定; 热谱分析使用日本理学公司 Rigaku 热分析仪; ^1H NMR 谱用 Bruker AC-80 分光仪测定, 以氘代二甲基亚砜为溶剂, TMS 为内标。

1.2 试剂

乙酰二茂铁、4-苯氨基硫脲及无水乙醇分别按文献[2,5,6]的方法合成和提纯。实验所用其它试剂均为分析纯。

收稿日期: 1995-02-26 收到修改稿日期: 1995-09-27

1.3 配体乙酰二茂铁缩 4-苯氨基硫脲(L)的合成

将 4.56g 乙酰二茂铁和 3.34g 4-苯氨基硫脲分别溶于 40ml 和 60ml 无水乙醇中。二者混合后,回流、搅拌,并滴入几滴冰醋酸,逐渐有黄色沉淀生成。继续反应约 7h,冷却过滤,用热的无水乙醇洗涤,常温下真空干燥(五氧化二磷存在下)数小时,得棕色粉状产物,产率约 80%。

1.4 配合物的合成

将等毫摩尔的金属盐($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 HgCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和配体 L 分别溶于热的无水乙醇中,加热搅拌下,将金属盐溶液缓缓滴加到配体 L 的溶液中,回流搅拌数小时,逐渐有沉淀生成。将反应物冷却过滤,用热的无水乙醇反复洗涤,常温下真空干燥(五氧化二磷存在下)数小时,得粉状产物,产率大于 75%。

2 结果和讨论

2.1 红外光谱

配体及配合物的特征红外光谱数据见表 1。配体在 3330、3210、1597 和 785 cm^{-1} 区域的红外光谱特征吸收峰,相应于配体的 $\sigma_{\text{t}(\text{N}^*\text{H})}$ 、 $\sigma_{\text{t}(\text{NH})}$ 、 $\sigma_{\text{t}(\text{C}=\text{N})}$ 和 $\sigma_{\text{t}(\text{C}=\text{S})}$, σ_{t} 表示伸缩振动波数; (N^*H 代表配体末端 NHC_6H_5 中的 NH 基团, NH 代表配体 $\text{N}-\text{NH}-\text{C}$ 中的 NH 基团)。与自由配体相比,诸配合物在 $-\text{NH}$ 区域的两个吸收峰分别出现在 3324—3335 cm^{-1} ($\sigma_{\text{t}(\text{CN}^*\text{H})}$) 和 3149—3190 cm^{-1} ($\sigma_{\text{t}(\text{NH})}$)。自由配体在 1260 cm^{-1} ($\sigma_{\text{t}(\text{CN})} + \sigma_{\text{b}(\text{NH})}$, σ_{b} 表示弯曲振动波数)附近呈现的中等强度吸收峰,在诸配合物中分别位移至 1205—1245 cm^{-1} ,且强度有所减弱。配合物中 $\sigma_{\text{t}(\text{NH})}$ 和 $\sigma_{\text{t}(\text{CN})} + \sigma_{\text{b}(\text{NH})}$ 峰没有消失,说明形成配合物后,配体中 $\text{N}-\text{NH}-\text{C}$ 基团没有转变为 $\text{N}-\text{N}=\text{C}$ 基团^[3,4]。另外,还观察到诸配合物在 745—770 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{S}$ 特征吸收峰,且在 450 cm^{-1} 附近没有观察到 $\text{C}-\text{S}$ 的特征吸收峰。上述信息表明,在配合物中配体是以酮式结构参与对金属离子的配位。自由配体在 1597 cm^{-1} ($\sigma_{\text{t}(\text{C}=\text{N})}$) 和 785 cm^{-1} ($\sigma_{\text{t}(\text{C}=\text{S})}$) 的吸收峰,在诸配合物中分别位移至 1540—1590 cm^{-1} 和 745—770 cm^{-1} 附近,并在 428—480 cm^{-1} 附近观察到 $\text{M}-\text{S}$ 的弱吸收峰,说明配体 $\text{C}=\text{N}$ 上的氮原子和 $\text{C}=\text{S}$ 上的硫原子分别参与配位,与金属离子形成 $\text{M}-\text{N}$ 和 $\text{M}-\text{S}$ 键,并使该基团上的电子云分布发生了变化。

表 1 配体和配合物的主要红外吸收带

cm^{-1}

L	I	II	III	IV	归属
3330 m	3330 m	3324 m	3335 m	3332 m	$\sigma_{\text{t}(\text{N}^*\text{H})}$
3210 m	3165 m	3190 m	3182 m	3149 m	$\sigma_{\text{t}(\text{NH})}$
1597 m	1540 m	1559 s	1545 m	1590 m	$\sigma_{\text{t}(\text{C}=\text{N})}$
1520 s	1495 m	1500 m	1490 s	1492 s	
1260 m	1210 m	1205 m	1245 m	1207 w	$\sigma_{\text{t}(\text{CN})} + \sigma_{\text{b}(\text{NH})}$
933 w		917 w			
1041 m	1035 m	1069 m	1045 m	995 w	$\sigma_{\text{t}(\text{N}-\text{N})}$
785 s	748 m	770 m	755 m	745 m	$\sigma_{\text{t}(\text{C}=\text{S})}$
		428 w	455 w	470 m	$\sigma_{\text{t}(\text{M}-\text{S})}$
	3270 br		3250 br	3260 br	$\sigma_{\text{t}(\text{O}-\text{H})}$

注:w,m,s,br 分别表示弱、中、强、宽峰; I、II、III、IV 分别表示 UO_2^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的希夫碱配合物。下同

除汞外,诸配合物在 3250—3270 cm^{-1} 附近均呈现 $\text{O}-\text{H}$ 的特征吸收峰,结合元素分析和热分析结果,说明配合物中含有水分子。铀酰配合物,在 912 cm^{-1} 附近还观察到 $\text{U}=\text{O}$ 键的特

征吸收峰,并在 $1015, 750\text{cm}^{-1}$ 处呈现双齿配位的 NO_3^- 特征吸收峰,但在 $1450, 1300\text{cm}^{-1}$ 和 740cm^{-1} 附近没有出现单齿配位的 NO_3^- 特征吸收峰,由此可以推测在铀酰配合物中 NO_3^- 是以双齿配位基团参与对铀酰的配位^[7],以满足铀酰(Ⅱ)离子配位数的需要。对于汞、镍和锌的配合物,阴离子的特征吸收峰在配位前后无明显的变化。此外,在 $3086, 1445, 825$ 和 495cm^{-1} 附近还观察到配体和配合物中二茂铁基团的特征吸收峰。

2.2 紫外光谱

配体和配合物在四氢呋喃(THF)中的紫外光谱数据列入表 2。配体和配合物在 $248-265\text{nm}$ 附近的吸收带,相应于环戊二烯环的 B 带所引起的 $d-d$ 跃迁带;配体在 316nm 的高能吸收带,形成配合物后向高波长方向位移至 $320-338\text{nm}$,相应于 $M \rightarrow L$ 的电荷跃迁所引起的变化。诸配合物在 $441-450\text{nm}$ 的宽带与自由配体的位置接近,相应于二茂铁中铁原子的 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ 的跃迁^[3]。

表 2 配体和配合物在 THF 中的紫外光谱、摩尔电导率及热分析数据

化合物	$10^5 \epsilon$ /mol · l ⁻¹	$10^{-4} k$ /m ² · mol ⁻¹	λ/nm			$\Delta_m/S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	热分析温度/°C			
							吸热峰		放热峰	
L	2.4	2.55	252	316	445	5.8	172	284	485	
I	2.1	1.79	265	324	442	3.4	189	173-175	295	512
Ⅱ	1.4	1.58	250	338	450	1.9		168-171	236	404
Ⅲ	1.9	2.32	250	326	443	4.3	89	169-170	244	492
Ⅳ	2.0	1.34	248	320	446	3.5	130	177-179	282	496

2.3 热稳定性

诸配合物的热分解过程不同于自由配体(表 2),配体于 172°C 吸热熔化,其后分别于 284 和 485°C 呈现两个放热峰,大约在 800°C 附近开始恒定,相应于配体的逐级氧化、分解过程。各配合物均在 180°C 以下熔化,铀酰、镍和锌的配合物分别在 $189, 89$ 和 130°C 附近失重约 $4.69\%, 12.90\%$ 和 16.10% ,并在差热曲线上呈现弱的吸收峰,相应于这三个配合物分别失去 $2, 5$ 和 6 个水分子。由于铀酰配合物的失水温度较高,推测其水分子是以配位水的形式存在,而镍和锌配合物的失水温度较低,推测其水分子是以结晶水的形式存在,该结果与红外光谱及元素分析结果相符。尔后,四个配合物分别在 $236-295^\circ\text{C}$ 和 $404-512^\circ\text{C}$ 附近呈现强度不等的放热峰,在 $700-800^\circ\text{C}$ 以上开始恒定,相应于配合物的逐级分解过程。热分析结果表明,除汞外,其它金属离子配合物的热稳定性均高于配体。

2.4 ${}^1\text{HNMR}$ 谱

表 3 是配体及汞、锌配合物的 ${}^1\text{HNMR}$ 谱。在配体的 ${}^1\text{HNMR}$ 谱中,芳环的质子信号出现在 $(7.3-7.6) \times 10^{-6}$ (多重峰),未取代的环戊二烯基的质子信号出现在 4.22×10^{-6} (单峰),取代的环戊二烯基的质子信号出现在 $4.4 \times 10^{-6}, 4.7 \times 10^{-6}$ (单峰), N^*H 和 NH (N^*H 和 NH 意义同前)的质子信号分别出现在 8.5×10^{-6} 和 9.4×10^{-6} (单峰)。与自由配体相比,在汞和锌的配合物中,环戊二烯和芳环的质子信号分别位移到低场(表 3),说明形成配合物后电子云密度有所降低; NH 的质子信号在配位前后没有发生变化,说明配体的酮式结构在形成配合物后没有改变。由积分曲线计算的质子数也表明,配体以酮式结构与金属离子配位,其结果与红外光谱的分析结果相符。配合物的其它质子信号与自由配体相似。

表 3 配体及汞、锌配合物的¹H NMR 化学位移10⁻⁶

化合物	未取代的 C _P	取代的 C _P	CH ₃	N·H	NH	芳环
L	4.22 (5H,s)	4.4, 4.7 (4H,d)	2.45 (3H,s)	8.5 (1H,s)	9.4 (1H,s)	7.3-7.6 (5H,m)
I	4.22 (5H,s)	4.43, 4.91 (4H,d)	2.45 (3H,s)	8.5 (1H,s)	9.4 (1H,s)	7.39 (5H,m)
IV	4.26 (5H,s)	4.46, 4.84 (4H,d)	2.45 (3H,s)	8.5 (1H,s)	9.4 (1H,s)	7.43 (5H,m)

注: C_P——环戊二烯基; s——单峰; d——双峰; m——多重峰

2.5 配合物的组成

根据元素分析结果(表 4)和光谱及热分析结果所提供的信息,推测配合物的组成为 M·L·X₂·nH₂O(M 为 UO₂²⁺、Hg²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺; L 为 C₁₉H₁₉N₃SFe; X 为 NO₃⁻、Cl⁻ 或 $\frac{1}{2}$ SO₄²⁻; n=0-6)。配合物(除汞外)均含水分子。所有配合物在空气中稳定,并呈现与配体类似的颜色。配合物的形成可用下式表示: MX₂·nH₂O+L→M·L·X₂·nH₂O。

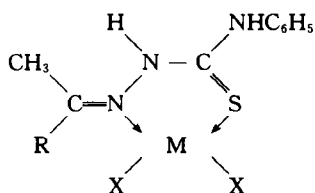
表 4 配体及配合物的元素分析结果

%

化合物	化学式	颜色	M	C	H	N
L	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ SFe	棕黄		60.33 (60.48)	5.22 (5.04)	11.26 (11.14)
I	UO ₂ ·C ₁₉ H ₁₉ N ₃ SFe·(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	棕红	30.17 (29.49)	28.50 (28.27)	3.08 (2.87)	9.13 (8.67)
II	Hg·C ₁₉ H ₁₉ N ₃ SFe·Cl ₂	淡棕	31.23 (30.93)	34.68 (35.15)	2.68 (2.93)	6.15 (6.48)
III	Ni·C ₁₉ H ₁₉ N ₃ SFe·(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	棕红	9.45 (9.03)	34.78 (35.09)	4.82 (4.46)	10.41 (10.77)
IV	Zn·C ₁₉ H ₁₉ N ₃ SFe·(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	棕红	10.63 (10.12)	34.62 (35.27)	5.12 (4.80)	6.21 (6.50)

注:括号内为计算值。

根据分析结果,配合物可能有如下结构:



R 代表二茂铁基团。配合物不溶于水、乙醇及甲醇,不同程度地溶于丙酮、氯仿和四氢呋喃,易溶于二甲基亚砷、二甲基甲酰胺。诸配合物在四氢呋喃中所呈现的低摩尔电导率 Λ_m (见表 2),说明它们在该溶剂中具有非电解质行为。

3 结论

(1) 乙酰二茂铁缩 4-苯氨基硫脲与某些金属盐(UO₂(NO₃)₂·6H₂O, HgCl₂, Ni(NO₃)₂·6H₂O, ZnSO₄·7H₂O)在无水乙醇中进行缩合反应得到了相应的希夫碱配合物。

(2)由元素分析结果和光谱及热分析结果推测配合物的组成为: $\text{M} \cdot \text{L} \cdot \text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M 为 UO_2^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} ; L 为 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{SFe}$; X 为 NO_3^- 、 Cl^- 或 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$; $n=0-6$)。

(3)红外光谱及 $^1\text{HNMR}$ 谱证实,在配合物中配体以酮式结构参与对金属离子的配位。

参 考 文 献

- 1 张力学,张自义,曾福礼. 酰氨基硫脲及其相关杂环衍生物的研究(XI). 高等学校化学学报,1990,11(2): 148.
- 2 Badiger BM,Patil SR,Angadi SD. Homobinuclear Complexes of Copper(I) With Copper(II) Thiocarbonylhydrazones. Synth React Inorg Met-Org Chem,1986,16:201.
- 3 Bhagwansingh Gary. Spectral Characterization of Bimetallic Complexes of Thiosemicarbazone of Monoacetylferrocene With Cu(I) Halides. Inorg Chim Acta,1990,170:177.
- 4 Zhou Xiaoxian,Liang Yongmin,Nan Fajun, et al. Ferrocenyl Thiosemicarbazone and Its Transition Metal Complexes. Polyhedron,1992,11(4):447.
- 5 张帆,樊祺泉,安镜如. 新有机试剂的合成. 北京:海洋出版社,1985. 268.
- 6 Perrin DD,Armarego WLF,Perrin DR. 实验室化学药品的提纯方法. 时雨译. 第2版. 北京:化学工业出版社,1987. 416.
- 7 Ramalingam SK,Soundararajan S. Dimethyl Sulphoxide Complexes of Lanthanide and Yttrium Nitrates. J Inorg Nucl Chem,1967,29:1763.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF MONOACETYL FERROCENE-4-PHENYL THIOSEMICARBAZONE WITH UO_2^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} OR Zn^{2+} IONS

Fan Yaoting Ran Chunling

(*Department of Chemistry,Zhengzhou University,Zhengzhou 450052*)

Lu Bingling

(*School of Chemical Engineering,Dalian University of Technology,Dalian 116012*)

ABSTRACT

Complexes have been synthesized with monoacetylferrocene-4-phenyl thiosemicarbazone (L) combining with UO_2^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} or Zn^{2+} ions, Characterized through elemental analysis, IR spectrum, UV spectrum and $^1\text{HNMR}$ spectrum. The thermal stability and molar conductance have been studied. It shows that L coordinates to the metal ion in a Keto form and is a bidentate ligand.

Key words Monoacetylferrocene 4-Phenyl thiosemicarbanone Uranyl Transition metal ions Schiff complex