

含硫希夫碱配合物的研究 II.

杜家声* 李自弘 黄渊泽 尹立辉

(云南大学化学系, 昆明 650091)

合成了由硫代对称二氨基脲和 α -乙酰吡啶及邻氯苯甲醛缩合的两种新的含硫希夫碱配体, 及它们与 Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 的配合物, 所有化合物用元素分析、红外光谱、紫外—可见光谱、磁化率、摩尔电导等测试进行了表征。对某些配合物还进行了生物活性的初步试验。

关键词: 硫代对称二氨基脲 α -乙酰吡啶 邻氯苯甲醛 配合物 锰
钴 镍 铜 锌

前 言

含硫希夫碱的金属配合物由于具有广泛的生物活性而十分引人注目^[1-2]。以往研究中, 含硫希夫碱多从缩氨基硫脲及其衍生物出发, 而用硫代对称二氨基脲作为伯胺类化合物, 利用它处于两端的 $-NH_2$ 基同时与二摩尔量的醛、酮缩合, 使成为含多个配位原子的多齿希夫碱配体的工作尚不多见。1977 年, R. Singh 等曾用硫代对称二氨基脲与水杨醛缩合, 合成了希夫碱 $(OH)C_6H_4CHNHNHC(S)NHNHC_6H_4(OH)(H_2-bctcz)^{[3]}$ 。取决于金属离子的性质、反应条件及介质 pH 等, $H_2-bctcz$ 可起三、四、五齿配体作用。我们用 α -乙酰吡啶和邻氯苯甲醛与硫代对称二氨基脲缩合, 合成了两种新的含硫希夫碱配体: $C_5H_4NC(Mc)NHNHC(S)NHNHC(Mc)NC_5H_4(L^1)$ 及 $(Cl)C_6H_4CHNHNHC(S)NHNHC_6H_4(Cl)(HL^2)$, 并合成了它们与 Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II) 及 Zn(II) 的七种配合物, 经多种手段的分析测试, 同样发现 HL^2 有多种配位方式。

实 验

一. 配体合成

1. 硫代对称二氨基脲按文献[4]方法合成, 其红外光谱与 Sadtler 标准图谱完全一致(Sadtler Standard Infrared Grating Spectra, Vol.27—28, 26010K, Heyen & Sons Ltd, London, 1973)。

2. 配体 L^1 的合成 将 0.06mol 的 α -乙酰吡啶(LIGHT L. R.)溶于 150ml 95%的乙醇, 加入充分研细的 0.025 mol 的硫代对称二氨基脲, 加热回流 4 小时, 结束反应前加入 10mol $\cdot$ l^{-1} 盐酸数滴, 室温放置过夜, 抽滤, 用 95%乙醇洗涤, 真空干燥。

3. 配体 HL^2 的合成 合成方法基本同 L^1 , 但溶剂为 75%的乙醇, 酸催化用冰醋酸, 邻氯苯甲醛为 E. MERCK 产品, pure 级。

本文于1992年12月25日收到。

* 通讯联系人。

二. 配合物的合成

Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)配合物用它们的氯化物, Zn(II)配合物用其醋酸盐合成。将金属盐溶于无水乙醇, 再缓慢地滴入加热搅拌下等摩尔量配体的无水乙醇溶液中, 保持 60℃ 搅拌约 30 分钟, 即有配合物沉淀析出。抽滤, 无水乙醇洗涤, 真空干燥。

三. 仪器及测试方法

碳、氢、氮用 Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer 测定, 红外光谱用 ALPAH ENTNURI-付立叶红外分光光度计测定, 磁化率用 CTP-F82 型法拉第磁天平测定(上海华师科教仪器厂), 紫外-可见光谱用 HITACHI Model 100-40 光度计测定, 金属含量用原子吸收光谱法及光度法测定, 氯含量用离子选择性电极法测定。

结 果 与 讨 论

一. 配体及配合物的组成和某些物理性质

有关的数据示于表 1

表 1 配体及配合物的物理性质及分析数据

Table 1 Physical Properties and Analytical Data for Ligands and Complexes

compound	M.P. or decomp. temp.(℃)	color	elemental analysis (%) (calcd.)						Λ_M $S \cdot cm^2$ $\cdot mol^{-2}$	μ_{eff} B.M.
			C	H	N	Cl	M	S		
L ¹	164-166	pale yellow	57.49 (57.69)	5.13 (5.13)	26.03 (26.92)			10.25 (10.26)		
[CuL ¹]Cl ₂	172	grass- green	40.97 (40.30)	4.01 (3.58)	19.28 (18.81)	16.04 (15.87)	14.25 (14.22)		64.05	1.69
[NiL ¹]Cl ₂	204	yellow	41.69 (40.76)	4.11 (3.65)	19.03 (19.01)	16.54 (16.04)	12.94 (13.28)		62.03	diam.
[MnL ¹]Cl ₂	253	yellow	41.14 (41.11)	3.74 (3.68)	18.89 (19.18)		12.48 (12.54)		28.08	5.83
HL ²	194-197	pale yellow	51.36 (51.28)	3.43 (3.42)	15.13 (15.95)	20.50 (20.19)		9.15 (9.13)		
[CuL ²] ₂ Cl ₂	215	yellow- brown	39.96 (40.10)	2.41 (2.38)	12.78 (12.47)	23.19 (23.68)	14.24 (14.18)		105.8	1.21
[Ni(HL ²) ₂]Cl ₂	201	green- yellow	42.69 (43.30)	3.11 (2.91)	13.07 (13.47)	23.69 (23.93)	7.41 (7.05)		82.95	diam.
[ZnL ²]	104	yellow	46.84 (47.05)	2.85 (2.90)	13.94 (14.63)		8.78 (8.54)		12.13	diam.
[CoL ²]	179	purple	48.14 (47.45)	3.07 (2.92)	14.04 (14.76)	18.65 (18.67)	7.65 (7.76)		14.90	3.82

* in DMF(25℃)

二. 红外光谱

配体及配合物的红外光谱数据见表 2。两个配体在 $\sim 3200cm^{-1}$ 处均有 ν_{NH} 吸收峰, 但在

2600–2700 cm^{-1} 范围未出现 ν_{SH} 吸收, 说明固态时均取硫酮式结构. 配体在 1605 及 1596 cm^{-1} 处的吸收峰是它们的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 振动^[5]. 配体中都含有硫代酰胺基(–NH–CS–), 应在 1500–750 cm^{-1} 范围表现出四个特征的硫代酰胺谱带^[6]. 配体 L^1 中的主要由 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 及 $\delta_{\text{N}-\text{H}}$ 振动的组合产生的第一硫代酰胺带出现在 1500 cm^{-1} , 配体 HL^2 的相应谱带在 1530 cm^{-1} . 主要由 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 及 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 贡献的第二硫代酰胺谱带在 L^1 中位于 1290 cm^{-1} , 在 HL^2 中位于 1278 cm^{-1} . L^1 及 HL^2 在 967 和 950 cm^{-1} 出现的强而锐的吸收峰是第三硫代酰胺特征带, 它主要归因于 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 及 δ_{CNN} , $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 振动也有较小贡献. 第四个硫代酰胺谱带分别出现在 780(L^1)及 770(HL^2) cm^{-1} , 主要由 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 振动产生. 另外, 在 L^1 中, 在 1575 和 614、415 cm^{-1} 观察到吡啶环的伸缩振动和环的面内和面外弯曲振动吸收. 在 HL^2 中, 于 760 cm^{-1} 处观察到 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 的吸收.

表 2 化合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data for Ligands and Their Complexes (cm^{-1})

Table 2. IR Data for Ligands and Their Complexes (cm ⁻¹)															
assign. compd.	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	ν_{py}	I	II	III	IV	$\nu_{\text{C-Cl}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	ν_{py}		$\nu_{\text{M-Cl}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-S}}$	$\nu_{\text{M-N(py)}}$
				thio- amide	thio- amide	thio- amide	thio- amide			in-plane bending	out of plane bending				
L ¹	3200	1605	1575	1500	1290	967	780			614	415				
[CuL ¹]Cl ₂	3400	1608, 1575	1580	1523	1315, 1295	split	750			630	420		362	345	263
[NiL ¹]Cl ₂	3350	1600, 1590	1570	1520	1315, 1275	split	752			620	425		358	344	262
[MnL ¹]Cl ₂	3200	1605, 1580	1572	1525	1305, 1283	split	775			640	420	280	362	345	263
HL ²	3170	1596		1530	1278	950	770	760							
[CuL ²]Cl ₂	3150	1588		1575	1285, 1258	957, 936	765	763	738				397	338	
[Ni(HL ²)]Cl ₂	3175	1600, 1590		1550	1285, 1265	split	752	760					390	330	
[ZnL ²]	3200	1595, 1585		1550	1292, 1270	975, 955	750	750	730				405	358	
[CoL ²]	3200	1595, 1565		1535	1305, 1275	split	750	750	726				394	343	

所有配合物在 3200–3400 cm^{-1} 范围仍表现有 ν_{NH} 振动吸收. 配合物 $[\text{CuL}^2]_2\text{Cl}_2$ 中, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 出现在 1588 cm^{-1} , 比游离配体向低波数位移约 10 cm^{-1} , 表明配体的甲亚胺氮原子参与了配位^[7]. 其余配合物中, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 分裂为两个谱带, 一个基本处于原位, 另一个向低波数位移 $\sim 10\text{--}30\text{cm}^{-1}$, 表明两个 $\text{C}=\text{N}$ 中仅一个参与配位^[8]. 所有配合物中第一个硫代酰胺带均向高波数位移 $\sim 10\text{--}30\text{cm}^{-1}$, 强度大且变宽. 第二个硫代酰胺谱带分裂为两个谱带, 与配体对比, 一个稍向高能量方向移动, 另一个则稍红移. 配体中原来强而锐的第三个硫代酰胺谱带在配合物中强度极大减弱, 有的可观察到明显地分裂, 有的则因强度太弱已分辨不出其分裂^[3]. 第四个硫代酰胺谱带在所有配合物中都向低波数移动了 $\sim 20\text{--}30\text{cm}^{-1}$, 表明硫原子参与了配位作用. 配体 L^1 的三个配合物中, 吡啶环的面内及面外弯曲振动与游离时对比, 向高波数位移了 $\sim 5\text{--}25\text{cm}^{-1}$, 是吡啶氮原子参与配位作用的明证^[9]. HL^2 的所有配合物中, $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 与游离时基本一致, 表明氯原子未参与配位. 在它的 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物中, 分别于 726、738 及 730 cm^{-1} 观察到 $\nu_{\text{C}-\text{S}}$ 的弱吸收. 配合物在 200–400 cm^{-1} 范围内的吸收, 分别归属于

$\nu_{\text{M}-\text{N(py)}}$, $\nu_{\text{M}-\text{S}}$, $\nu_{\text{M}-\text{N}}$ 及 $\nu_{\text{M}-\text{Cl}}$ (参看表 2).

三. 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 3. 在 261–262nm 及 330–338nm 的吸

收为配体内跃迁。在配合物中,第一个跃迁的位置基本未变,但第二个跃迁明显红移,这是参与配位作用的结果。出现在 400nm 以上的新吸收带,从强度判断,应为 M-L 间的电荷迁移跃迁。

表 3 配体及配合物的紫外-可见光谱

Table 3 UV-Visible Spectra for Ligands and Complexes

compound	λ_{nm} (ϵ $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
L^1	261(2.71×10^4)	330(1.94×10^4)	
$[\text{Cu}L^1]\text{Cl}_2$	261(2.89×10^4)	328(2.10×10^4)	435(2.10×10^4)
$[\text{Ni}L^1]\text{Cl}_2$	262(6.68×10^4)	385(1.64×10^4)	510(3.38×10^4)
$[\text{Mn}L^1]\text{Cl}_2$	262(9.03×10^4)	346(1.78×10^4)	419(2.34×10^4)
HL^2	262(1.88×10^4)	330(2.25×10^4)	
$[\text{Cu}L^2]_2\text{Cl}_2$	264.2(2.89×10^4)	362(8.49×10^3)	426(4.92×10^3)
$[\text{Ni}(\text{HL}^2)]_2\text{Cl}_2$	264.4(3.01×10^4)	340(4.95×10^4)	430(4.48×10^3)
$[\text{Zn}L^2]$	263(2.46×10^3)	340(2.97×10^3)	437(4.76×10^3)
$[\text{Co}L^2]$	264.4(2.82×10^4)	356(5.70×10^4)	440(4.60×10^3)

四. 磁化率

表 1 的磁化率数据表明, $[\text{Mn}L^1]\text{Cl}_2$ 及 $[\text{Co}L^2]$ 中的 Mn(II)、Co(II) 均取高自旋状态。 $[\text{Cu}L^2]_2\text{Cl}_2$ 的顺磁性比预计的 1.73 B.M. 有较大偏差, 这可能和它的特殊结构有关。在此配合物中, 两个 HL^2 以脱质子形式以硫原子桥联两个铜(II)离子, 这可能导致 Cu-Cu 间距较短, 使未成对电子间存在着较强烈的反铁磁性自旋交换相互作用, 这种情形在铜(II)的双核羧酸桥等化合物中都曾观察到^[10]。

五. 生物活性试验

用真菌类微生物热假酵母菌及赫克青霉菌, 及细菌类微生物金黄葡萄球菌对某些配合物进行了生物活性的初步定性试验, 结果表明, 配体 L^1 衍生的配合物表现出明显的生物活性(表 4)。

表 4 某些配合物的生物活性

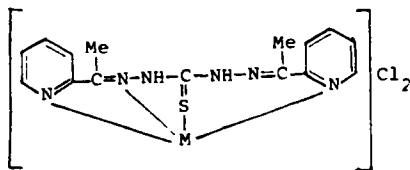
Table 4 Biological Activity of Some Complexes

microbe		complex	obvious inhibition growth	controlling growth to a certain degree
fungi	candida tropicalis			$[\text{Cu}L^1]\text{Cl}_2$
	pencillium herquei		$[\text{Cu}L^1]\text{Cl}_2$	
bacteria	staphylococcus aureus		$[\text{Cu}L^1]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}L^2]_2\text{Cl}_2$
			$[\text{Ni}L^1]\text{Cl}_2$	

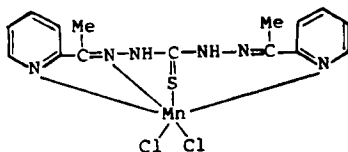
综合以上讨论, 并注意到配合物的摩尔电导数据, 我们认为, L^1 在配合物中起中性四齿配体作用, 与 Cu(II)、Ni(II) 生成平面正方形结构配合物, 与 Mn(II) 生成六配位变形八面体配合物。 HL^2 在与 Cu(II) 配位时, 起 -1 价阴离子三齿配体作用, 与 Ni(II) 配位则起中性二齿配体作用, 与 Co(II)、Zn(II) 配位时, 起 -1 价阴离子二齿配体作用。Cu(II)、Ni(II) 的配合

物可能仍具平面正方形结构, 而 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物应具四面体结构.

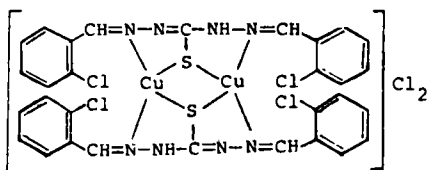
$[\text{ML}^1]\text{Cl}_2 (\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}))$:



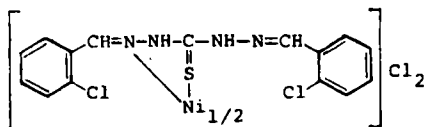
$[\text{MnL}^1\text{Cl}_2]$:



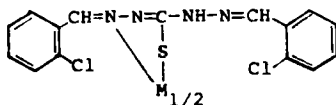
$[\text{CuL}^2]_2\text{Cl}_2$:



$[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]\text{Cl}_2$:



$[\text{ML}_2^2] (\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}))$:



参 考 文 献

- [1] Kher, S. et al., *Transition Met. Chem.*, **8**, 163(1983).
- [2] Thimmaiah, K. N. et al., *ibid*, **10**, 299(1985).
- [3] Singh, R. et al., *Indian J. Chem.*, **15A**, 805(1977).
- [4] Audrith, L. F. et al., *J. Org. Chem.*, **19**, 733(1954).
- [5] Singh, B. et al., *Polyhedron*, **4**, 401(1985).
- [6] Rao, C. N. R. et al., *Can. J. Chem.*, **42**, 36(1964).
- [7] Dashora, R. et al., *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **13**, 209(1983).
- [8] Satapathy, S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2223(1970).
- [9] Ali, M. A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1785(1977).
- [10] F. A. 科顿等著, 北京师范大学等译, 高等无机化学, 下册, 511 页, 人民教育出版社 (1980 年).

STUDIES ON METAL COMPLEXES OF SCHIFF BASES CONTAINING SURFUR II.

Du Jiasheng Li Zihong Huang Yuanze Yin Lihui

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

From thiocarbohydrazide, α -acetylpyridine and *o*-chloro-benzaldehyde, two new Schiff bases containing surfur were synthesized. With these Schiff bases ligands, the complexes of Co(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) were prepared. Ligands and their complexes were characterized by elemental analysis, IR, UV-Visible spectra, magnetic susceptibility and conductance measurements etc. The results show that the ligand derived from α -acetylpyridine behaves as quadridentate, but the other derived from *o*-chlorobenzaldehyde coordinates to metal ions in varied forms. For some complexes, the biological activity was examined preliminarily.

Keywords: thiocarbohydrazide α -acetylpyridine *o*-chlorobenzaldehyde
coordination compound cobalt manganese nickel
copper zinc