

一种新型双 Schiff 碱及配合物的合成

江元汝, 张漩卓一, 党方方, 陈利君

(西安建筑科技大学理学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: Schiff 碱及过渡金属配合物是一类具有优异的光谱学特性、应用广泛的多功能化合物。以邻苯二甲醛和氨基硫脲为单体, 合成了邻苯二甲醛缩氨基硫脲 Schiff 碱配体(H_2L), 利用该配体与铜(II)和钴(II)、镍(II)、锰(II)、锌(II)形成配合物并用红外光谱、核磁等方法进行了表征。结果表明: 邻苯二甲醛和氨基硫脲生成了一种新型的具有对称结构的双希夫碱配体, 这种新型配体与过渡金属铜(II)和钴(II)、镍(II)、锰(II)、锌(II)按照硫醇式进行配位, 生成了具有双桥结构的邻苯二甲醛双缩氨基硫脲合铜(II), 邻苯二甲醛双缩氨基硫脲合钴(II)等几个新配合物。

关键词: 双 Schiff 碱; 邻苯二甲醛; 氨基硫脲

中图分类号: O625

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2013)01-0117-04

Schiff 碱是一类含有 $C=N$ 基团且具有多个氧、氮配位原子的一类重要的有机配体^[1], 在光敏材料、催化材料、半导体材料及超分子设计等方面具有重要应用^[5-6]。由于 $C=N$ 键存在, 其杂化轨道上的 N 原子具有孤对电子, 因此具有重要的化学和生物学意义, 缩氨基脲(硫脲)中 $C=S$ 键中 S 原子的孤对电子同样具有重要的生理学意义, 已经证明含有 S、N 配位原子的希夫碱具有较强的抗癌、杀菌生物活性^[2-3]。含有硫脲基的希夫碱是一类与金属离子稳定配位并具有良好抑菌、抗病毒和抗肿瘤等多种生物活性的化合物, 其中一些配合物还具有仿酶催化活性和潜在的药用价值。钴(II)、镍(II)、锰(II)、锌(II)等过渡金属是生物体必需的微量元素^[4], 邻苯二甲醛双缩氨基硫脲希夫碱具有多个活性基团及共轭结构, 与多种金属离子可形成不同类型的螯合环, 由于邻苯二甲醛双缩氨基硫脲希夫碱及其金属配合物的生物活性与金属的配位结构密切相关, 而金属配合物的特殊结构及生物活性较含硫 Schiff 碱本身具有更优越的性能。

以邻苯二甲醛和氨基硫脲为单体, 合成了一种新型对称结构的双希夫碱配体, 将这种配体与钴(II)、镍(II)、锰(II)、锌(II)反应得到一系列 Schiff 碱金属配合物。通过核磁、红外等方法对配体及其配合物进行了表征。

1 实 验

1.1 实验试剂与仪器

邻苯二甲醛、氨基硫脲(化学纯)、冰醋酸、甲醇、无水乙醇、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、丙酮、氯仿、乙醚等, 试剂均为分析纯。

DF-101 集热式恒温加热磁力搅拌器、循环水真空泵、电子天平、X-5 显微熔点测定仪、FT-IR 红外光谱分析仪、核磁共振波谱仪、RE-5 205 上海亚荣旋转蒸发仪、真空干燥箱等。

1.2 配体的合成

邻苯二甲醛缩氨基硫脲配体(H_2L)的合成: 取一定量氨基硫脲, 溶于甲醇后置于三颈瓶中, 水浴升温至 $40^\circ C$, 恒温缓慢滴加含有 3 mmol 邻苯二甲醛的甲醇溶液。加热、搅拌, 回流 4 h, TCL 跟踪反应, 反应完全后冷却、静置, 有大量淡黄色沉淀析出, 抽滤得到淡黄色粉末状配体。沉淀用甲醇、水交替多次洗

收稿日期: 2012-04-09 修改稿日期: 2013-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21205092)

作者简介: 江元汝(1960-), 女, 湖北宜昌人, 教授, 主要从事功能材料化学方面的教学与科研工作。

涤,真空干燥 24 h,得到产物配体.

1.3 配合物的合成

Cu 配合物的合成:取 0.5 mmol 配体 H_2L 溶于 20 ml 无水乙醇,缓慢滴加 10 ml 溶有 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 的无水乙醇溶液,室温下搅拌 2 h,有大量沉淀析出,离心.用少量乙醇洗涤 2~3 次,真空干燥 12 h,得到黄绿色固体粉末状配合物.

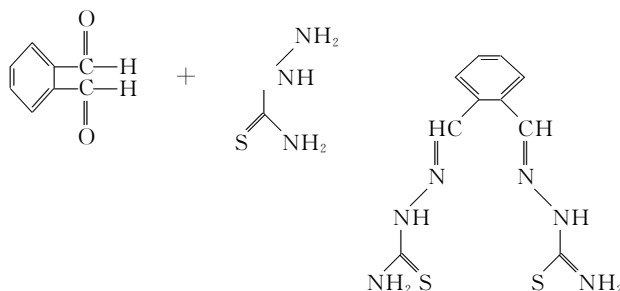
Ni、Co、Mn、Zn 配合物的合成:方法与 Cu 配合物的合成相同,在温度上略有不同.同样取 0.5 mmol 配体 H_2L 溶于 20 ml 无水乙醇,缓慢滴加 10 ml 溶有 Ni、Co、Mn、Zn 的乙醇溶液,55 °C 至 79 °C 加热、搅拌,回流 4 h,静置,离心得到固体沉淀,用少量无水乙醇洗涤,真空干燥 12 h.

2 结果与讨论

2.1 配体红外吸收图谱及核磁氢谱

2.1.1 配体 IR

图 1 是配体和邻苯二甲醛的红外图.图中位于 3425 cm^{-1} 和 3448 cm^{-1} 处的谱峰是配体的伯胺 N—H 的对称和反对称伸缩振动峰;位于 3259 cm^{-1} 、 3168 cm^{-1} 处的谱峰是配体中仲胺 N—H 的振动峰吸收;在 1602 cm^{-1} 处出现的谱峰是苯环骨架的振动吸收峰;位于 1687 cm^{-1} 处的谱峰则为 OPA 的 C=O 特征吸收峰.由图可知,对照配体和单体邻苯二甲醛的红外谱峰,在 1612 cm^{-1} 处出现了 C=N 伸缩振动峰,而 C=O 特征吸收峰消失,表明得到了预期的配体.反应式如下:



2.1.2 配体的 ^1H NMR

配体的核磁 H 谱见图 2.以 $d_6\text{-DMSO}$ 为溶剂,测得 Schiff 碱的核磁共振氢谱 ^1H NMR 数据为, δ : 7.950(2H, Ph—H), 7.425(2H, Ph—H), 8.577(2H, —NH₂), 8.355(2H, —NH₂), 7.907(2H, HC=N), 11.622(2H, N—N—H). 2 个胺基质子峰化学位移不相等,这是由于硫酰胺中氮原子上的孤对电子与 C=S 产生了 p- π 共轭,使 C—N 键带有部分双键性质,—NH₂ 的 2 个 H 为不等价质子,化学位移略有不同^[7].依据核磁数据,配体有 5 组不同的质子峰,且苯环上与 HC=N 相邻的质子是双重峰,与 HC=N 处于间位的苯环上的质子是四重峰,可以进一步验证得到了预期的配体.

2.2 配合物 IR

采用实验制得的双 Schiff 碱配体,分别与过渡金属 Cu、Ni、Co、Mn、Zn 等反应得到相应的金属 Schiff 碱配合物,对配合物进行了相应表征.

配体和配合物的红外数据见表 1:根据表 1,在 $1601\sim 1564\text{ cm}^{-1}$ 处出现的谱峰分别为配合物的 C=N 伸缩振动,而配体在 1612 cm^{-1} 处有 C=N 伸缩振动频率,与配体比较配合物发生了红移,表明配体 H_2L 中 C=N 上的 N 原子在配合物中与金属离子发生了配位.同时,在 $418\sim 472\text{ cm}^{-1}$ 处新振动峰的出现,说明 S 原子与金属离子形成 S—M 配位键.在 $1390\sim 1383\text{ cm}^{-1}$ 处的新出现的振动峰,归属于硝基的特征吸收峰,也表明其参与了与金属离子的配位.配体和配合物在 $3446\sim 3425\text{ cm}^{-1}$ 处,均有两个 $\nu(\text{NH}_2, \text{as})$ 和 $\nu(\text{NH}_2, \text{s})$ 的振动谱带,说明两个伯胺没有参与配位.同时,配体的 =C—N 基团在 3

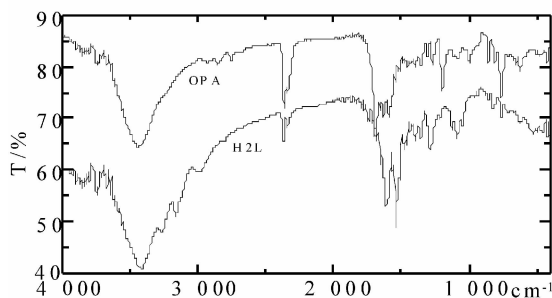


图 1 配体和 OPA 红外光谱图

Fig. 1 IR for ligand and OPA

表 2 配体及配合物的物理性质

Tab. 2 Physical properties for ligand and complexes

			溶解性									颜色
熔点/℃			DMF	DMSO	乙醇	30%乙醇	甲醇	水	乙醚	丙酮	氯仿	
配体	H ₂ L	157~158	易溶	易溶	微溶	微溶	难溶	不溶	不溶	不溶	不溶	土黄色
	CuL	167~168	易溶	可溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	棕色
	NiL	154~155	易溶	可溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	粉红色
配合物	CoL	161~162	易溶	可溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	褐色
	MnL	157~158	易溶	可溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	白色
	ZnL	147~148	易溶	可溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	棕黄色

配体和配合物在室温下可以稳定存在. 由表 2 可知, 配体和配合物较易溶于强极性的非质子偶极溶剂, 可溶于水、乙醇等极性溶剂, 不溶于低极性和无极性的溶剂. 配合物大多有较深的颜色, 不同金属配合物有明显的颜色差异.

3 结 论

以邻苯二甲醛和氨基硫脲为原料成功合成了一种新型双 Schiff 碱邻苯二甲醛双缩氨基硫脲配体. 通过红外、核磁等表征手段对其进行检测, 表明双希夫碱配体具有对称结构.

将合成的新型对称结构的双 Schiff 碱配体与铜(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、锰(Ⅱ)和锌(Ⅱ)等过渡金属元素配合, 合成了 5 种金属-邻苯二甲醛双缩氨基硫脲配合物. 红外光谱分析表明, 配体 H₂L 中 C=N 基团上的 N 原子在配合物中与金属离子发生了配位. 同时, 在 418~472 cm⁻¹ 处新振动峰的出现, 说明 S 原子与金属离子形成 S-M 配位键.

配体的 =C-N 在 3 259 cm⁻¹、3 168 cm⁻¹ 处有振动吸收峰, 而配合物在 C-N 处的吸收峰消失, 出现了 C=N 吸收峰, 表明配体与金属是按照硫醇式进行配位. 实验表征了邻苯二甲醛双缩氨基硫脲配体及其过渡金属配合物的结构和物理化学性质, 为进一步研究这种新型结构的配合物提供了具有价值的理论依据.

邻苯二甲醛双缩氨基硫脲的过渡金属配合物的特殊功能及应用有待进一步的研究开发.

参考文献 References

- [1] 游效曾, 孟庆金, 韩万书. 配位化学进展[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 17-55.
YOU Xiao-ceng, MENG Qing-jin, HAN Wan-shu. The progress of Coordination chemistry [M]. Beijing: Higher education press, 2000: 17-55.
- [2] 刘建宁, 尚 虹. 苯甲醛缩胺基硫脲与 Cu⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn(SCN)₂ 配合物的抗癌活性研究[J]. 兰州医学院学报, 1997, 23(1): 22-25.
LIU Jian-ning, SHANG Hong. The second study of antitumor activities of Cu(Ⅰ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Mn(Ⅱ)(SCN)₂ complexes of benzaldehyde thiosemicarbazone[J]. Journal of LANZHOU medical college, 1997, 23(1): 22-25.
- [3] 刘建宁, 董彦杰. 对溴苯乙酮缩胺基硫脲配合物的合成表征与抑菌活性[J]. 分子科学学报, 1998, 14(2): 21-24.
LIU Jian-ning, DONG Yan-jie. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of p - Bromineacetophenone Thiosemicarbazone Complexes[J]. Journal of Molecular science, 1998, 14(2): 21-24.
- [4] 江元汝. 化学与健康[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 25-44.
JIANG Yuan-ru. Chemical and health[M]. Beijing: Science press, 2009: 25-44.
- [5] Adsule S, Barve V, Chen D, et al. Novel Schiff base copper complexes of quinoline-2-carboxaldehyde as protease inhibitors in human prostate cancer cells[J]. J Med Chem, 2006, 49(24): 7242-7246.
- [6] Masoud SN, Maryam SA, Fatemeh D. Flexible ligand synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexanone with host (nanocavity of zeolite, -Y) /guest (Mn(Ⅱ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ) and Cu(Ⅱ)) complexes of tetra-hydro-salophen) nanocomposite materials[J]. Micro-porous and Mesoporous Materials, 2008, 116: 77-85.

(下转第 125 页)

Simulation test of pollutants release from sediments of the Bosten Lake

GAO Xiang¹, LIU Hai-bin¹, ZHAO Xin-yue¹, CHEN Yong-min²,
Jiarhen • AHATI², ZHANG Ming²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Xinjiang Academy of Environmental Protection Science, Urumqi 830011, China)

Abstract: Through the study of the Bosten Lake sediment nutrient release, the impact of sediment nutrient release on eutrophication in Bosten Lake was studied. By analyses of the initial state of the Bosten Lake sediments, sediment particle size distribution obtained was characterized by: on the south coast of the big but, small in the west bank; and high deoxidized sediments were detected in the sediment surface. Indoor simulation tests on nutrient release of Bosten Lake surface sediments showed releasing velocities of nutrients were TN 0.25 mg/(m² · d), NH⁴⁺-N 0.17 mg/(m² · d), TP 0.0036 mg/(m² · d), DP 0.0015 mg/(m² · d).

Key words: Bosten Lake; sediments; nutrients; release

Biography: GAO Xiang, Associate Professor, Ph. D., Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-13096907737, E-mail: gxiang666@163.com

(上接第 120 页)

- [7] 缪 谦, 胡茂林, 程亚倩, 等. 对苯二甲醛双缩硫代氨基脲的合成与晶体结构[J]. 应用化学, 2004, 21(5): 527-529.
MIAO Qian, HU Mao-Lin, CHENG Ya-Qian, et al. Synthesis and Characterization of Terephthaldehyde bis thiosemicarbazone[J]. Chinese Journal of Applied chemistry, 2004, 21(5): 527-529.
- [8] (日) 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社, 1986.
Zhong ben yi xiong. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. HUANG De-ru, WANG Ren-qing, Translate. Beijing: Chemical industry press, 1986.

Synthesis and character of the new bis-schiff-base and its complexes

JIANG Yuan-ru, ZHANG Xuan-zhuo-yi, DANG Fang-fang, CHEN Li-jun

(School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Schiff base and its complexes have special structure and properties. A symmetrical OPA-diaminothiourea schiff base ligand is synthesized by OPA and aminothiurea under different conditions, and its complexes of copper (II), cobalt (III), nickel (II), manganese (II) and zinc (II) are synthesized. The structures of the ligand and its complexes were characterized by IR, MAR. The melting point and then solubility of the metal complexes were determined. The results show that the new mixed-ligand are OPA-diaminothiourea Schiff Base and the metal complexes are sulphur-containing bis-Schiff bases.

Key words: bis-Schiff base; OPA; thiosemicarbazide

Biography: JIANG Yuan-ru, Professor, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-13609189183, E-mail: jiangyuanru@sina.com