

HL 的 Cu(I), Zn(I), Fe(I) 配合物的直接电化学合成

刘建宁, 顾爱萍, 张荣兰, 赵建社

(西北大学 化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要:合成了新的含硫希夫碱配体二苯甲酮双缩硫代氨基脲(HL),在以此化合物为配体的非水溶剂中用 Cu, Zn, Fe 金属作阳极,首次用电化学金属阳极氧化法合成了二苯甲酮双缩硫代氨基脲(HL)与 Cu(I), Zn(I), Fe(I) 的金属配合物。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、磁化率、摩尔电导等方法对配体和配合物进行了表征。

关键词:电化学合成;二苯甲酮双缩硫代氨基脲;Cu(I);Zn(I);Fe(I)

中图分类号:0641.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X(2002)03-0261-04

含硫希夫碱及其金属配合物因具有良好的抑菌、抗癌和抗病毒的生物活性^[1,2],而受到人们的重视。以往含硫希夫碱金属配合物的合成,大都是配体和相应金属的盐在乙醇溶液中完成的,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不多见^[3],而非水溶剂中电化学阳极溶出法是合成低价金属氧化物的有效途径之一^[4]。因此,笔者合成了新的希夫碱二苯甲酮双缩硫代氨基脲(HL),并用金属电化学氧化法合成了该配体的 Cu(I), Zn(I), Fe(I) 配合物。通过元素分析、IR、UV、磁化率、摩尔电导等方法,对配体、配合物进行了结构表征。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Carlo-Erba 106 型元素分析仪, XT-4 型显微熔点仪, 岛津 IR-440 型红外仪(KBr 压片, 4 000~300 cm⁻¹), 岛津 UV-240 型可见紫外分光光度计, 国产 DDS-11A 型电导率仪, 磁化率用 CTP-F82 型法拉第磁天平测定(上海华师科教仪器厂), 金属含量用 EDTA 滴定法测定;所用试剂均为分析纯。

1.2 二苯甲酮双缩硫代氨基脲的合成

1.2.1 硫代对称二氨基脲的合成 据文献^[5]的方法合成,其红外光谱与 Sadtler 标准图谱完全一致。

1.2.2 二苯甲酮双缩硫代氨基脲的合成 将 0.1 mol 硫代对称二氨基脲溶于 20 mL 蒸馏水中,同时加入 2 mL 36% 的醋酸,在搅拌下逐滴加入 0.03 mol 二苯甲酮的乙醇溶液 50 mL。水浴加热回流 4 h,产生沉淀,抽滤,无水乙醇重结晶,真空干燥。其表征见后,反应按下式进行:



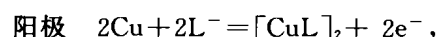
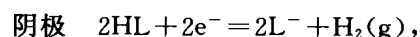
1.3 配合物的电化学合成

在 50 mL 溶剂中加入配体和 20 mg N(C₂H₅)₄ClO₄, 金属(Cu, Zn, Fe)为阳极,铂片为阴极。通入直流电电解后,在阴极产生 H₂,一定时间后产生沉淀,抽滤,产物经乙醚、乙醚洗涤,真空干燥。电解合成条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 配合物电化学合成

在含配体的非水溶液中,用电化学阳极溶出法合成了 Cu, Zn, Fe 的配合物 [CuL]₂, Zn(L)₂, Fe(L)₂。测定了体系的电化学效率 E_t, Cu/HL, Zn/HL, Fe/HL 体系的 E_t 分别为 1.01, 0.52, 0.49 mol/F, 相应的电极反应为:



收稿日期:2000-10-13

作者简介:刘建宁(1963-),男,甘肃合水人,西北大学硕士生,副教授,从事无机化学研究。

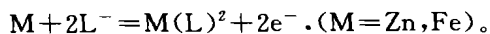


表 1 直接电化学合成配合物的实验条件

Tab. 1 Experimental conditions for the direct electrochemical synthesis of complexes

溶液组成		金属	起始电压 ^b /V	电解时间/h	金属溶解量/mg
HL/g	溶剂 ^a				
0.5	CH ₃ COCH ₃	Cu	13	3.5	168
0.7	CH ₃ CN	Zn	8	5	126
0.5	CH ₃ CN	Fe	30	4.5	92

注:a 溶液中含有 20 mg (C₂H₅)₄NClO₄; b 要求产生 20 mA 的电流。

2.2 化合物的元素分析和物理性质(见表 2)

物; 10⁻³ mol/L 配合物的 DMF 溶液的摩尔电导在非电解质范围内。

从表 2 可见: 元素分析测定值与计算值吻合; [CuL]₂, Zn(L)₂ 为反磁性, Fe(L)₂ 为高自旋型配合

表 2 化合物的元素分析和某些物理性质

Tab. 2 Analytical data and some physical properties of compounds

化合物 a	产率/%	颜色	熔点/℃	元素分析(计算值)/%				μ_{eff} /A · m ² × 10 ²³	摩尔电导率 ^b /S · cm ² · mol ⁻¹
				M	C	H	N		
HL	84	白	218~219	75.01 (74.62)	5.08 (5.10)	12.77 (12.90)			
[CuL] ₂	70 ^a	橙	178~179	12.83 (12.78)	65.09 (65.23)	4.27 (4.26)	11.20 (11.27)	0	8.32
Zn(L) ₂	66 ^a	黄	>300	7.04 (7.01)	69.27 (69.55)	4.54 (4.54)	11.95 (12.02)	0	12.8
Fe(L) ₂	73 ^a	棕	>300	6.09 (6.05)	70.14 (70.27)	4.58 (4.59)	12.05 (12.14)	5.1	15.1

注:a 以金属溶解量为基础计算; b 在 DMF 中(25℃)

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 3 220 cm⁻¹ 处有 ν_{NH} 吸收峰, 但在 2 600~2 700 cm⁻¹ 处未出现 ν_{SH} 吸收, 说明配体在固态时呈硫酮式结构。配体在 1 655 cm⁻¹ 处的吸收是它的 $\nu_{C=N}$ 振动吸收^[6]。配体中含有硫代酰胺基(-NH-CS-), 应在 1 500~750 cm⁻¹ 处表现出 4 个特征的硫代酰胺谱带^[7]。由 ν_{C-N} 及 δ_{N-H} 振动组合产生的第 I 硫代酰胺谱带出现在 1 495 cm⁻¹ 处; 由 ν_{C-N} 及 ν_{N-H} 贡献的第 II 硫代酰胺谱带位于 1 355 cm⁻¹ 处; 由 ν_{C-N} 及 $\nu_{C=NN}$ 组合产生的第 III 硫代酰胺谱带位于 1 005 cm⁻¹ 处; 主要由 ν_{C-S} 振动产生的第 IV 硫代酰胺谱带位于 835 cm⁻¹, 配合物在 3 230~3 265 cm⁻¹ 范围仍表现有 ν_{NH} 振动吸收。原配体在 1 655 cm⁻¹ 处的 $\nu_{C=N}$ 吸收, 在配合物 [CuL]₂ 中出现在 1 620, 1 625 cm⁻¹ 处, 说明两个乙亚氨基氮原子均参与了配位。在其他两个配合物中, $\nu_{C=N}$ 吸收分裂

为两个谱带, 一个基本处于原位 1 655 cm⁻¹ 处, 另一个 $\nu_{C=N}$ 吸收, Zn(L)₂ 出现在 1 632 cm⁻¹ 处, 向低波数移动 23 cm⁻¹, Fe(L)₂ 出现在 1 615 cm⁻¹ 附近, 向低波数移动 42 cm⁻¹, 表明两个乙亚氨基氮原子中仅一个参与配位^[3]。另外, 3 个配合物中出现在 1 645 cm⁻¹ 处的吸收峰被指认为与硫原子相邻的 $\nu_{C=N}$ 振动吸收。所有配合物中硫代酰胺谱带与配体比较, 均发生位移或分裂为两个峰, 表明硫原子参与了配位作用。在配合物中 760 cm⁻¹ 处出现了 ν_{C-S} 的弱吸收, 配合物在 530, 460 cm⁻¹ 处的吸收分别归属于 ν_{M-N} , ν_{M-S} ^[8]。

2.4 配体及配合物的可见与紫外光谱

在 DMF 中测定的可见与紫外光谱数据见表 4。在 275 nm 及 311 nm 的吸收为配体的内跃迁, 在配合物中这两个吸收峰位置均发生了变化, 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

Tab. 3 IR data of ligand and complexes

cm⁻¹

化合物	ν_{N-H}	$\nu_{C=N}$	ν_{-NHCS-}				ν_{C-S}	ν_{M-N}	ν_{M-S}
			I	II	III	IV			
HL	3 220	1 655 1 620	1 495	1 355	1 005	835			
[CuL] ₂	3 230	1 625 1 645 1 655	1 505	1 340	1 030	840	758	520	460
Zn(L) ₂	3 240	1 632 1 650 1 657	1 520 1 485	1 345	1 045	838	760	530	480
Fe(L) ₂	3 265	1 615 1 645	1 510 1 490	1 350	1 020	848	775	530	460

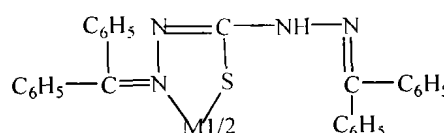
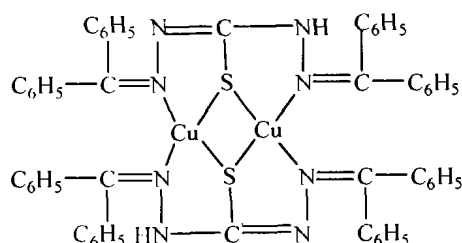
表 4 配体及配合物的紫外-可见光谱

Tab. 4 UV-visible spectra of ligand and complexes

化合物	$\lambda/nm(\epsilon/L \cdot mol \cdot cm^{-1})$		
HL	275(2.37 × 10 ⁴)	311(5.10 × 10 ⁴)	
[CuL] ₂	280(2.50 × 10 ⁴)	350(3.42 × 10 ⁴)	485(4.65 × 10 ³)
Zn(L) ₂	278(2.78 × 10 ⁴)	365(4.31 × 10 ⁴)	505(7.51 × 10 ³)
Fe(L) ₂	285(3.31 × 10 ⁴)	372(4.04 × 10 ⁴)	537(5.33 × 10 ³)

综上所述,配体是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,配合物可能的结

构式如下:



参考文献:

- [1] 刘建宁,董彦杰,于新桥.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):86-89.
- [2] RAJESHWAR S, SRIVASTAVA J P, MISHRA L K. Chelates of thiocarbohydrazone derivatives: part I -complexes of Mn(I), Ni(I), Cu(I), Zn(I), Pd(I), Cd(I), Pb(I) with 1,5-Bis(salicylidene) thiocarbohydrazone[J]. Indian J Chem, 1977, 15A:805-808.
- [3] 刘建宁,于新桥,史启祯.间硝基苯乙酮双缩硫代对称二氨基脲 Cu(I), Zn(I), Fe(I), Sn(I), Pb(I)配合物的直接电化学合成[J].无机化学学报,1999,15(5):680-684.
- [4] HENCHER J L, MASOOD A K, FAROUQ F S. The direct electrochemical synthesis and crystal structure of salts of [M₄(SC₆H₅)₁₀]₂ Anions (M=Zn, Cd)[J]. Polyhedron, 1985, 4(7):1 263-1 267.
- [5] AUDRIETH L F, SCOTT E S, KIPPUR P S. The preparation and properties of thiocarbohydrazone[J]. J Org Chem, 1954, (19):733-741.
- [6] ZHU Xinde, WANG Chenggang, LE Zhifeng. Synthesis characterization of copper (I) and zinc (I) complexes derived from thiosemicarbazide[J]. Synth React Met Org Chem, 1991, 21(9):1 365-1 373.
- [7] RAO C N R, VENKATARAGHAVAN R, KASTURL T R. Contribution to the infrared spectra of organosulphur

compounds[J]. Can J Chem, 1964, (42):36-42.

- [8] EL-ASMY A A, SHEDAIWA Y M. Some metal(I) complexes of 1-(o-Aminoacetophenone)-4- phenythiosemicarbazone; Their preparation, characterization and antimicrobial activity[J]. Synth Inorg Met Org Chem, 1988,18(4):331-345.

(编辑 张银玲)

The direct electrochemical synthesis of Cu(I), Zn(II), Fe(II) complexes of 1, 5-bis(benzophenone) thiocarbohydrazone

LIU Jian-ning, GU Ai-ping, ZHANG Rong-lan, ZHAO Jian-she

(1. Department of Chemistry / Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The new schiff base containing sulphur 1, 5-bis(benzophenone) thiocarbohydrazone (HL) was synthesized. Metal complexes of Cu(I), Zn(II), Fe(II) were synthesized by the electrochemical oxidation of anodic metal method with Cu, Zn, Fe as anodic, in containing ligand(HL) non-aqueous solvent. The ligand and complexes were characterized by elemental analysis, IR, UV-visible spectra, magnetic susceptibility and conductance measurements, etc.

Key words: electrochemical synthesis; 1, 5-bis(benzophenone)thiocarbohydrazone; Cu(I); Zn(II); Fe(II)

(上接第 257 页)

A study on reconstruction of algorithms for two-dimensional medium target

WANG Xiao-ning^{1,2}, YAN Li¹, XU Jia-dong²

(1. Department of Electronic Science, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Department of Electrical Engineering, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Reconstruction of two-dimensional medium target is an advancing field. Based on the Fourier diffraction projection theorem, specific reconstruction of algorithm of microwave imaging is studied, and the resolution is discussed. In a weak dielectric contrast case, the forward scattered fields is be simulated with the computer by Moment Methods and the imaging of a cylinder is be reconstructed. A project in laboratory has been given to.

Key words: microwave imaging; scattered filed; Fourier diffraction projection theorem