

含噻吩环的席夫碱大环及其过渡金属配合物的合成与表征

周双生 程旺兴 谢复新¹ 倪诗圣²

(安徽中医学院药理学系 合肥 230038 ¹安徽大学化学系 合肥 230039 ²南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)

摘 要 合成了一种新的席夫碱大环配体 4,5:13,14-二苯并-9-甲基-3, 15-二氧杂-20-硫杂-7, 11-二氮杂双环[15.2.1]二十环-1(19), 6, 11, 17-四烯及其 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Hg(II)和 Zn(II)配合物,所有化合物经元素分析、IR、UV-Vis、¹H NMR、MS 和摩尔电导表征,结果表明大环配体中的氧原子和氮原子均与金属离子参与配位。

关键词 硫氮杂冠醚 席夫碱大环配合物 合成 表征

Synthesis and Characterization of Schiff Base Macrocylic Containing Thiophene Ring and its Transition Metal Complexes

Zhou Shuangsheng, Cheng Wangxing, Xie Fuxin¹, Ni Shisheng²

(Department of Pharmacy, Anhui College of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230038; ¹Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039; ²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The synthesis of a new Schiff base macrocyclic ligand 4,5:13,14-dibenzo-9-methyl-3,15-dioxa-20-thia-7,11-diazabicyclo [15.2.1] eicosa-1(19),6,11,17-tetraene and its five transition metal complexes [ML] Cl₂(M=Cu(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II), Zn(II)) are reported. All compounds are characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis, ¹H NMR, MS and molar conductance measurements. Their probable structures were conjectured. The results show that oxygen and nitrogen atoms from ligand are coordinated to the metal ion.

Key words Thiazacrown ether, Schiff base macrocyclic complex, Synthesis, Characterization

席夫碱大环在配位化学中作为一种重要配体,近年来其配合物逐渐成为生命科学和功能性材料科学研究的重要基础^[1,2],人们对氮杂大环配体及其配合物研究较多^[3,4],而对硫氮杂席夫碱大环研究较少,将硫原子引入到大环,由于硫原子的软碱性质,对过渡金属和重金属等离子显示出良好的络合作用^[5,6],可预测硫氮杂冠醚会在愈来愈多的领域中展现良好的应用前景。本文以噻吩、水杨醛和二胺为原料采用非模板法合成了一种新的含噻吩环的席夫碱大环配体:4, 5:13, 14-二苯并-9-甲基-3, 15-二氧杂-20-硫杂-7, 11-二氮杂双环[15.2.1]二十环-1(19), 6, 11, 17-四烯(简称 L),并制备了它的五种过渡金属配合物。反应途径如图 1 所示:

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet-170 SX 型红外光谱仪(KBr 压片), Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪, FX-90Q 型核

周双生 男, 37岁, 副教授, 从事配位化学的研究。

国家自然科学基金资助项目(29871001)

2002-07-18 收稿, 2002-11-22 修回

磁共振仪, VG-ZAB-HS 型质谱仪(FAB 源), DDS-11A 型电导率仪; 岛津 UV-300 型紫外分光光度计, PE-703 型原子吸收仪。

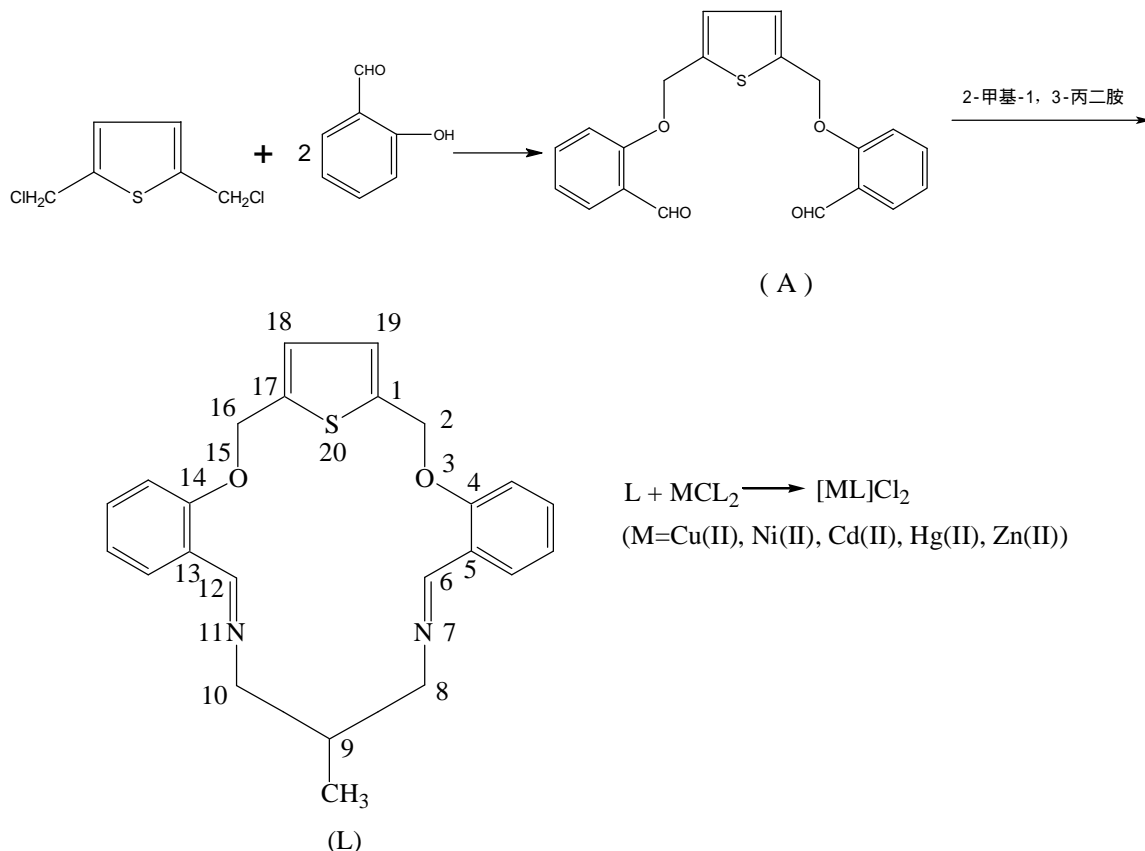


图 1 目的物的合成途径
Fig.1 Synthetic route of target molecules

试剂: 除水杨醛外, 其余试剂均为分析纯。2,5-二(2-甲酰苯氧甲基)噻吩(A)按文献[7]制得。1,2,4,5,13,14-二苯并-9-甲基-3,15-二氧杂-20-硫杂-7,11-二氮杂双环[15.2.1]二十环-1(19),6,11,17-四烯[L]的合成。

在 1000mL 三颈园底烧瓶中加入 400mL 无水甲醇, 通氮气, 加 3.52g(0.01mol)A, 搅拌加热使其溶解。回流条件下慢慢滴加 0.89g(0.01mol)2-甲基-1,3-丙二胺的 120mL 无水甲醇溶液, 滴完后, 再回流 5h。蒸去大部分甲醇后倒入 500mL 冰水中, 有沉淀生成。旋转蒸去剩余甲醇, 放置过夜, 抽滤, 置空气中干燥。先用乙酸乙酯重结晶, 加入活性炭脱色后, 再用无水乙醇二次结晶, 干燥, 得淡黄色针状晶体 2.2g, 产率 52.2%, m.p:164~165.5℃。元素分析(C₂₄H₂₄N₂O₂S), 实验值(计算值)/%: C 71.08(71.26), H 6.05(5.98), N 6.62(6.93); ¹H NMR(CDCl₃ 为溶剂), δ:1.31(s,3H,-CH₃), 1.96~2.70(m,H, C-CH-C), 3.68(t,4H,N-CH₂), 5.26(t,4H,O-CH₂), 6.76~8.12(m, 10H, Ar-H, 噻吩-H), 8.80(s,2H,N=CH); MS: m/z: 405(M+1, 61), 325, 309, 279, 217, 109, 91(100)。

1.3 过渡金属配合物的合成

称取 0.8g(2mmol)大环配体 L 溶于 20mL 无水乙醇中, 加热搅拌下滴加 10mL 含等摩尔量

Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Hg(II)和 Zn(II)的氯化物水溶液,滴完后继续回流 2h,冷却过滤,以少量水、乙醇洗涤产物,真空干燥。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成以及某些物理性质

配合物的元素分析数据及组成列于表 1。

表 1 配合物的元素分析数据和物理性质
Tab.1 Physical Properties and Analytical Data for complexe

配合物	颜色	元素分析, 实测值(计算值)/%				熔点分解温度/°C	$I/(s \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$
		C	H	N	M		
[CuL]Cl ₂	黑兰	53.23(53.48)	4.71(4.49)	4.86(5.20)	12.13(11.79)	190~192	142.3
[NiL]Cl ₂	亮紫	53.62(53.97)	4.24(4.53)	5.48(5.25)	10.62(10.99)	181~183	140.5
[CdL]Cl ₂	白	49.31(49.03)	4.45(4.12)	4.54(4.77)	18.67(19.12)	196~198	137.8
[HgL]Cl ₂	白	42.35(42.64)	4.01(3.58)	4.37(4.14)	29.96(29.67)	214~216	135.6
[ZnL]Cl ₂	白	53.06(53.38)	4.72(4.48)	5.43(5.19)	11.85(12.11)	185~186.5	144.42

上述五种配合物在空气中稳定性较好。常温下,配合物均能溶于乙腈、DMSO 和 DMF,微溶于甲醇、乙醇、难溶于水、苯和石油醚。

在 25°C, $10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ 的 DMF 溶液中,测得配合物的摩尔电导(表 1),与 1:2 型电解质的摩尔电导相当^[8],表明配合物中两个氯离子均未参与配位。

2.2 波谱性质

配体及其配合物的主要红外光谱数据见表 2。从表 2 可知,五种配合物的 IR 谱相似,表明它们有相似的结构。配体芳烷基醚(Ar-O-C)的特征吸收频率从 1256 和 1117 cm^{-1} 分别向低波数方向移动了 8~44 cm^{-1} ,这种位移是因为 M-O 离子-偶极子配键形成后,醚氧上的电子云移向中心离子而使 C-O 键伸缩振动所需能量减少、键力常数降低所致。由于配合物的形成,亚胺基(C=N)吸收峰向低波数方向移动了 8~20 cm^{-1} ,而 d_{C-H} 吸收峰则向高波数方向发生了一定程度的位移,这表明配体中亚胺基上的氮原子参与了配位,由于氮原子配位,削弱了 C=N 双键的强度,加强了碳原子上的 C-H 键弯曲振动,从而使 C=N 吸收峰向低波数位移, d_{C-H} 吸收峰向高波数位移。配体和配合物中的 C-S 伸缩振动吸收峰基本没有改变,且噻吩环上的 C-S 吸收峰在 640~670 cm^{-1} 范围内出现,因此认为噻吩环上的硫原子没有参与配位^[9],另外配合物在 345~376 cm^{-1} 和 428~452 cm^{-1} 范围内的吸收峰分别归属于 M-N 和 M-O 的伸缩振动^[10]。

表 2 化合物的红外光谱数据(cm^{-1})

Tab.2 IR Data of the compounds

化合物	$\nu_{C=N}$	ν_{Ar-O-C}	ν_{C-S}	δ_{C-H}	ν_{M-O}	ν_{M-N}	UV-Visnm(cm^{-1})		
L	1632	1256,1117	671	803			260.1(30541)	302.4(24465)	
[CuL]Cl ₂	1612	1245,1087	668	811	435	354	260.8(30482)	307.5(28751)	429.8(22546)
[NiL]Cl ₂	1616	1241,1082	673	813	428	345	261.0(30565)	308.3(28423)	438.4(23004)
[CdL]Cl ₂	1624	1243,1096	672	819	443	357	260.7(30893)	306.7(27549)	424.5(22652)
[HgL]Cl ₂	1622	1237,1072	669	814	437	376	259.8(30721)	307.6(27218)	420.7(22056)
[ZnL]Cl ₂	1620	1248,1079	670	809	452	363	260.5(20512)	308.1(28103)	434.2(21865)

紫外-可见光谱是在 DMF 中测定的,与配体比较(表 2),配合物中第一个跃迁为芳环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,其位置基本未变(仍在 260nm 处),第二个跃迁为 C=N 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,红移了 4~

6nm, 且摩尔消光系数明显增大, 同时在 420~438nm 范围内出现了 M-L 间较强的 $\pi \rightarrow d$ 新吸收峰, 这些都表明配合物确已生成^[11]。质谱采用快原子轰击法, 自由配体 L 得到了相对丰度较高的 M+1 离子峰, 说明合成的席夫碱大环配体具有较好的稳定性, 基于配体 L 的结构并考虑到质谱分析中要用少许甘油(易生成 $\cdot OH$ 和 $\cdot H$ 等自由基碎片)作为基质以及邻位取代化合物中两个基团的空间邻近会相互影响等情况, 配体 L 的质谱裂解如图 1 所示:

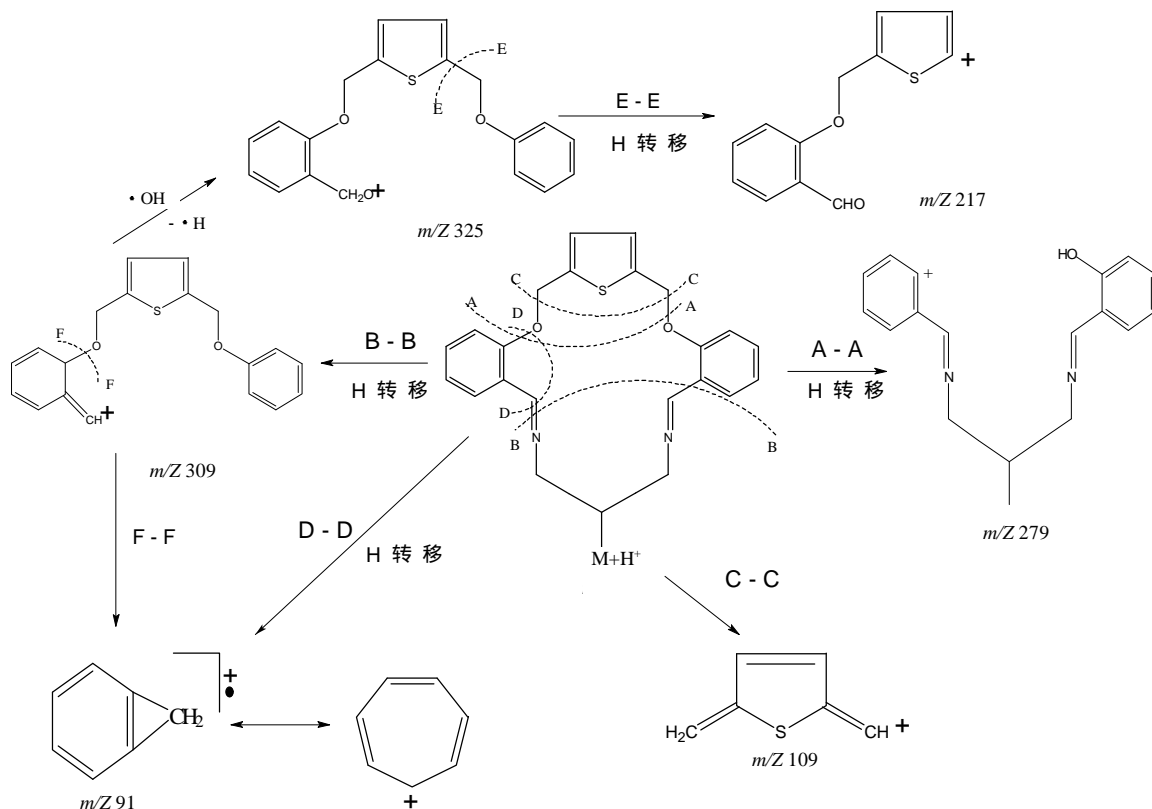


图 1 配体 L 的质谱裂解

Fig.1 The Mass Spectrometric Analysis of Ligand L

根据以上分析, 推测席夫碱大环配体 L 在配合物中起中性四齿配体作用, 即中心离子只与席夫碱大环中的两个氧原子和两个氮原子配位, 硫和氯未参与配位。

参考文献

- [1] H J Shneider, H Darr. *Frontiers in Supramolecular organic chemistry and photochemistry*. VCH Publishers, 1991.
- [2] T Gyr, H R Macke, M Henning. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 24: 2786~2790.
- [3] L G Armstrong L F Lingdoy. *Inorg. Chem.*, 1975, 14:1322~1325.
- [4] J W L Martin, K P Wainwright et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 99: 15~19.
- [5] R M Izatt, J S Bradshaw, S A Nielsen et al. *Chem. Rev.*, 1985, 85: 271~276.
- [6] K R Adam, M Antolovich, D S Baldwin et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 1869~1873.
- [7] 周双生, 谢复新, 许志强 等. *化学试剂*, 2001, 23(3): 154~155.
- [8] W J Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7: 81.
- [9] H G Singh, S N Devender, V K Gupta. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, 43: 1915~1918.
- [10] 中本一雄 著. 黄德如, 汪仁庆 译. *无机和配合物的红外和拉曼光谱*. 第三版, 北京:化学工业出版社, 1986.
- [11] 杜家声, 李自弘, 黄渊泽 等. *无机化学学报*, 1994, 10(1): 47~52.