

N-(2,4-二氯苯基)-*N'*-(苯甲酰基)硫脲脱硫物合铜(Ⅱ)配合物的合成与晶体结构

赵毅莎^a 黄洁^{a*} 宋纪蓉^{a,b} 何建云^a 马聪^a 徐抗震^a

(^a西北大学化工学院,陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069;^b故宫博物院文保科技部 北京 100009)

摘 要 在甲醇中由 *N*-(2,4-二氯苯基)-*N'*-(苯甲酰基)硫脲(H_2met)和 $CuCl_2$ 回流,合成了脱 H_2S 的 CuL_2 ($HL = N$ -(苯甲酰基)-*O*-甲基-*N'*-(2,4-二氯苯基)假硫脲),其中 HL 由 H_2met 脱硫得到。在室温条件下,采用缓慢挥发溶剂法培养出适合用于 X 射线衍射测试的单晶。由 X 单晶衍射确定了其晶体和分子结构,在配合物分子中, $Cu(II)$ 与 2 个配体分子(HL)的 N 原子和 2 个羰基 O 原子发生配位,形成了 2 个六元螯合环 [$N(1A)-Cu-N(1)$ 的键角为 180.0° , $O(1A)-Cu(1)-O(1)$ 的键角为 180.0°]组成的配合物。

关键词 *N*-(二氯苯基)-*N'*-(苯甲酰基)硫脲, $Cu(II)$ 配合物,晶体结构

中图分类号:O626

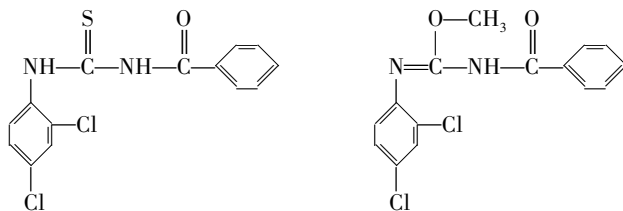
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)08-0897-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20456

N-取代-*N'*-苯甲酰基硫脲类化合物具有如消炎、抗菌、抗癌、杀虫及植物生长调节^[1-4]等良好的生物活性。近年来,*N*-取代-*N'*-苯甲酰基硫脲因其与过渡金属有很强的配位能力而引起人们的关注^[5]。酰基硫脲在许多情况下可以通过硫原子、氧原子与金属离子的配位构成六元环状结构,提高了酰基硫脲配合物的稳定性。过渡金属与此类硫脲的配合物已有大量报道,此前本课题组已合成了系列此类硫脲衍生物及其与某些金属配合物,如 *N*-(4,6-二甲氧基嘧啶)-*N'*-(苯甲酰基)硫脲^[6]、*N*-(嘧啶-2-基)-*N'*-(苯甲酰基)硫脲^[7]、*N*-(4,6-二甲氧基嘧啶)-*N'*-(乙氧羰基)硫脲^[8]及 *N*-(2,3-二甲基)-*N'*-(苯甲酰基)硫脲^[9]与 $Cu(II)$ 的配合物。

硫脲与金属形成的配合物中还会发生脱 H_2S 的新奇反应。张有明等^[10]利用 *N*-(2,4,6-三氯)-*N'*-(乙氧羰基)硫脲与 $CuCl_2$ 在乙醇中发生了脱硫反应。沈旭等^[11]在 *N*-(*p*-硝基)-*N'*-(乙氧羰基)硫脲与 $CuCl_2$ 的乙醇溶液中,通过加强亲核试剂 CH_3ONa 发生了脱硫反应。为了扩大此类脱硫反应,本文合成了一个由 H_2met 脱硫化氢得到的配体 HL 与 $Cu(II)$ 的配合物^[10]。通过 X 射线衍射测定了该配合物的晶体结构和分子结构,并对其进行了热分析研究。



Scheme 1 Structures of *N*-(2,4-dichlorophenyl)-*N'*-(benzoyl)-thiourea (H_2met) and *N*-benzoyl-*O*-methyl-*N'*-(2,4-dichlorophenyl)-isourea (HL)

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所用试剂均为市售分析纯。熔点用 X-4 型显微熔点测定仪(北京泰克)测定;C、H、N 元素含量用

Vario ELIII 型元素分析仪(德国艾乐曼公司)测定;EQUINOX 55 型红外光谱仪(德国布鲁克公司);单晶衍射仪为 Bruker SMART APEX II CCD X 射线面探测仪(德国 Bruker 公司);DSC-TG 用 SDT Q600 综合热分析仪(美国 TA 公司)测定。

1.2 *N*-(苯甲酰基)-*N'*-(2,4-二氯苯基)硫脲的合成与表征

参照文献[12]方法合成该配体, $C_{14}H_{10}Cl_2N_2OS$ 。产率 74.97%, mp 148.6 ~ 150.4 °C; 红外分析 FI-IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3465.63, 3311.34 (N—H), 1702.06 (C=O), 1245.82 (C=S)。

元素分析实测值(计算值)/%: C 51.55(51.70), H 3.22(3.10), N 8.69(8.61)。

1.3 Cu(II) 配合物 CuL_2 的合成及单晶制备

将 0.0325 g (0.1 mmol) 配体溶解于 15 mL 甲醇中。加入含有 0.0085 g (0.05 mmol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 的 5 mL 甲醇溶液。加热回流反应 2 h, 得到黄色溶液, 过滤掉反应过程中可能产生的杂质。将滤液放入 25 mL 烧杯中, 室温缓慢挥发溶剂, 2 周后得到用于 X 射线衍射测定的单晶。

$C_{30}H_{22}Cl_4CuN_4O_4$ 元素分析实测值(计算值)/%: C 50.92(50.90), H 3.25(3.13), N 7.98(7.91)。

1.4 衍射数据收集和晶体结构测定

选取尺寸为 0.37 mm × 0.26 mm × 0.14 mm 的单晶, 在 X 射线面探衍射仪上经石墨单色器单色化的 $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.071073$ nm) 射线为光源, 在 296(2) K 温度下, 以 ω - θ 方式扫描, 扫描范围为 $2.96^\circ \leq \theta \leq 23.81^\circ$, $-9 \leq h \leq 4$, $-20 \leq k \leq 20$, $-13 \leq l \leq 13$ 共收集 7432 个衍射点, 其中 2704 个独立衍射点 [$R_{int} = 0.0301$]。数据经 LP 和经验吸收校正。由直接法解出晶体结构, 所有非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 对全部非氢原子的坐标以及各项异性热参数用全矩阵最小二乘法对 F^2 进行修正。结构分析用 SHELXL-97 软件^[13]完成。配合物的晶体为单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群。配合物的 CCDC 号为 901438。

1.5 配合物的热分析

热分析仪用样品池为氧化铝上坩埚(无盖), N_2 气氛, 气速 100 mL/min, 加热速率为 10 °C/min, 试样质量 0.7 mg, 热量计用纯钢、锡的溶解热进行校准。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构和分子结构

配合物的单晶结构数据列于表 1, 部分键长和键角数据列于表 2。Cu(II) 配合物的分子结构如图 1 所示, 中心 Cu(II) 与 2 个配体提供的 4 个配位原子(N(1A)、N(1)、O(1A) 和 O(1)) 形成平面四边形结构(N(1A)—Cu(1)—N(1) 键角为 180.0° , O(1A)—Cu(1)—O(1) = 180.0°), 形成 2 个对称的六元螯合环。配合物中 Cu(1)—N(1) 和 Cu(1)—N(1A) 键长均为 0.1967(3) nm。Cu(1)—O(1) 和 Cu(1)—O(1A) 键长均为 0.1922(2) nm 处于 Cu—O(羰基) 键长范围内^[9]。O(2)—C(7) 键长 0.1355(4) nm 为典型的 C—O 单键^[14]。由表 2 可看出, N(1)—C(7)、C(7)—N(2) 和 N(2)—C(8) 键长分别为 0.1316(5)、0.1327(4) 和 0.1320(4) nm, 它们分别介于 C—N 单键(0.1471 nm) 和双键(0.1273 nm) 之间^[15]。又因, N(1)、C(7)、N(2)、C(8) 和 O(1) 共面, 说明 N(1)—C(7)—N(2)—C(8)—O(1) 形成共轭体系^[16-17]。并且 N(1)、C(7)、N(2)、C(8) 和 O(1) 形成的平面与苯环几乎垂直。

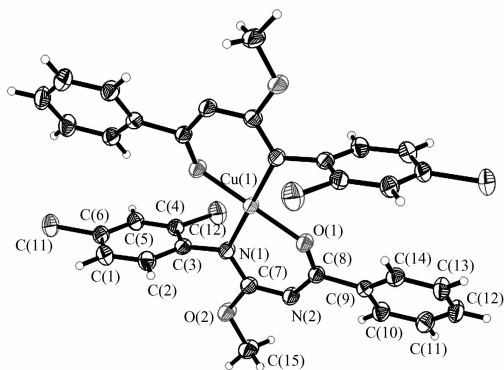


图 1 配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the complex

表 1 配合物的单晶数据

Table 1 Crystal data and structure parameters for the complex

Formula	C ₃₀ H ₂₂ Cl ₄ CuN ₄ O ₄	<i>Z</i>	2
<i>M_r</i>	707. 87	<i>F</i> (000)	722
Crystal system	Monoclinic	<i>D_c</i> /(g·cm ⁻³)	1. 558
Space group	P2(1)/ <i>c</i>	<i>μ</i> /cm ⁻¹	1. 118
<i>a</i> /nm	0. 767 45(12)	<i>θ</i> range/(°)	2. 14 to 25. 10
<i>b</i> /nm	1. 728 5(3)	<i>h</i>	−9 to 4
<i>c</i> /nm	1. 141 44(17)	<i>k</i>	−20 to 20
<i>α</i> /(°)	90. 00	<i>l</i>	−13 to 13
<i>β</i> /(°)	91. 739(3)	<i>R</i> ₁	0. 044 6
<i>γ</i> /(°)	90. 00	<i>wR</i> ₂	0. 129 5
<i>V</i> /nm ³	1. 5135		

表 2 配合物的部分键长 (nm) 和键角 (°)

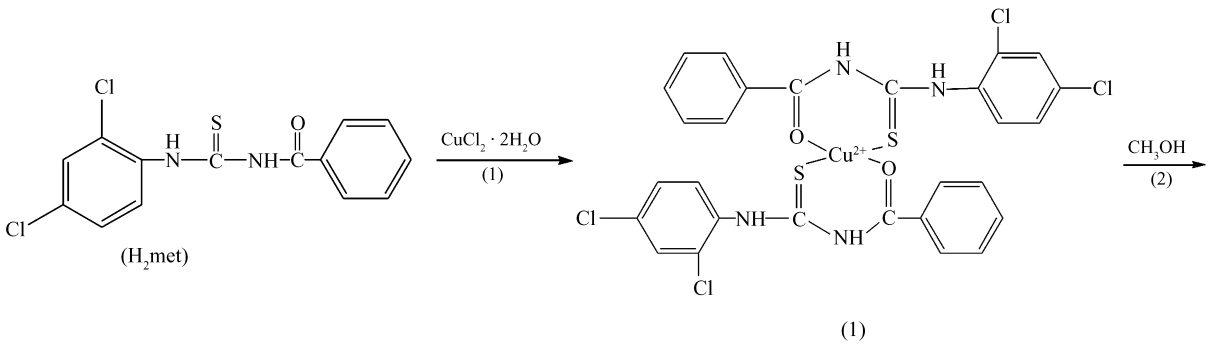
Table 2 Selected bond lengths(nm) and bond angles(°) for the complex

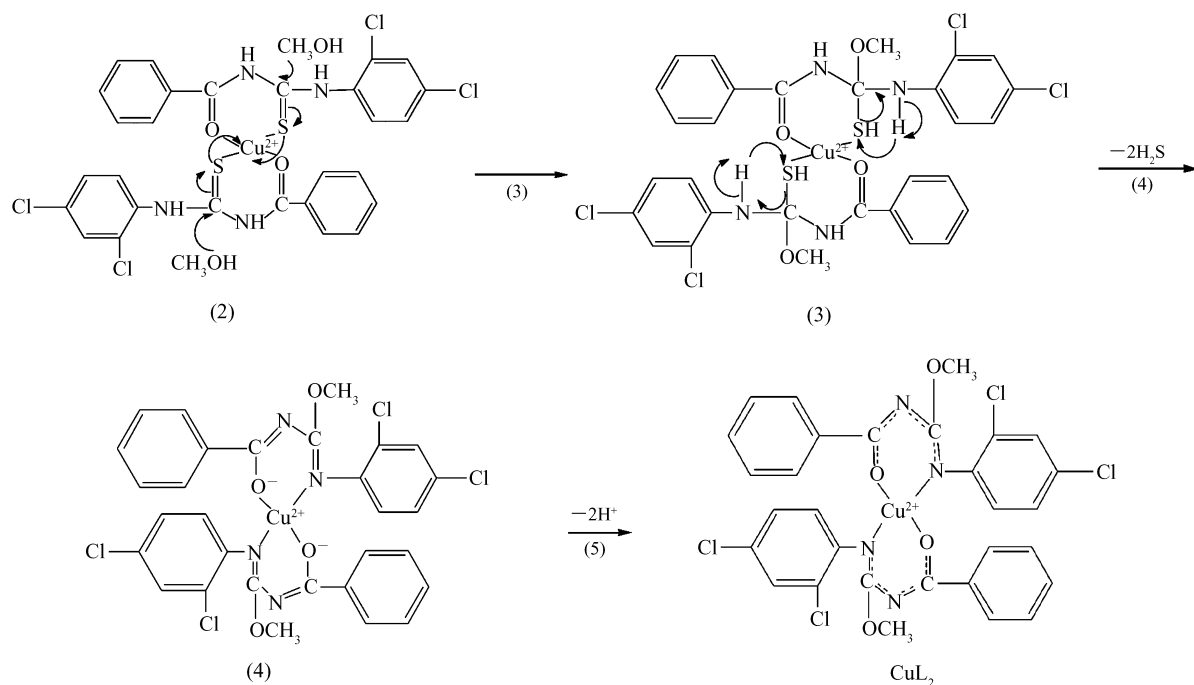
Bond length/nm			
Cu(1)—O(1)	0. 192 2(2)	O(1)—C(8)	0. 126 7(4)
Cu(1)—O(1A)	0. 192 2(2)	N(2)—C(8)	0. 132 0(4)
Cu(1)—N(1)	0. 196 7(3)	O(2)—C(7)	0. 135 5(4)
Cu(1)—N(1A)	0. 196 7(3)	N(2)—C(7)	0. 132 7(4)
N(1)—C(7)	0. 131 6(5)		
Bond angle/(°)			
O(1A)—Cu(1)—O(1)	180. 0	N(2)—C(8)—C(9)	116. 2(3)
N(1A)—Cu(1)—N(1)	180. 00(13)	C(7)—N(1)—C(3)	116. 7(3)
O(1)—Cu(1)—N(1A)	90. 32(10)		
O(1)—Cu(1)—N(1)	89. 68(10)		

2.2 配合物的形成过程解析

CuL₂ 配合物的形成过程可用 Scheme 2 描述。反应的第一步,H₂met 与 CuCl₂·2H₂O 生成硫脲配合物(1)。后者的分子中,铜的 *d* 轨道使得硫酰羰基被激活,并受到亲核试剂 CH₃OH 中 O 上孤对电子攻击,脱去 H₂S,重排为 *N*-(苯甲酰基)-*O*-甲基-*N'*-(2,4-二氯苯基)-假硫脲。随后 HL 分子酮式-烯醇式异构互变,烯醇上质子解离与 Cu(Ⅱ) 配位。在此配合物中,Cu(Ⅱ) 与 2 个 HL 配体的 2 个 C=N 上 N 原子和 2 个解离掉 H⁺ 的烯醇式 C—O[−] 基 O 原子形成配位键,组成 2 个 6 元螯合环。因此,文献[11]认为通过仲胺上质子解离生成的 CuL₂ 机制不同。

为证实 CuCl₂ 与 H₂met 在甲醇溶剂中的回流反应,H₂met 发生亲核攻击加成消去 H₂S 反应,在合成反应中,将湿润的醋酸铅试纸固定在反应瓶中,观察到加入 CuCl₂ 与 H₂met 的反应瓶口白色的醋酸铅试纸变褐色;空白对照组醋酸铅试纸不变色,说明反应过程中确实脱除了 H₂S。





Scheme 2 Proposed reaction mechanism for the formation of the complex

2.3 配合物的红外光谱表征

H_2met 的红外光谱中, 1702 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动及在 1149 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动峰, 在 CuL_2 红外图谱中均消失, 说明结构中不含 $\text{C}=\text{S}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 官能团。在 1487 cm^{-1} 处出现新的强 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动和 1552 cm^{-1} 处介于单双键 $\text{C}-\text{O}^-$ 之间的烯醇式 $\text{C}-\text{O}^-$ 阴离子键 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 这说明 $\text{C}-\text{O}^-$ 基与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位。在 457 和 557 cm^{-1} 处分别有 $\text{Cu}-\text{O}$ 和 $\text{Cu}-\text{N}$ 伸缩振动峰^[10], 证明配合物有预期的结构。

2.4 配合物的 DSC-TG 曲线分析

图2为配合物的 DSC 和 TG 曲线。在配合物的 DSC 曲线上有 1 个吸热峰; 吸热峰的起始温度为 254.16°C , 峰顶温度为 257.96°C 。从 TG 曲线可知, 温度从 $245.63 \sim 356.54^\circ\text{C}$, 配合物失重量为 56.16% 。由以上可以推断: 化合物吸热分解, 伴随质量损失, 而配合物的熔点在此温度范围(可在显微熔点仪上测定), 由此推断配合物的熔化和分解过程是同时进行的。

3 结 论

合成了一种新的铜配合物, 测定了其晶体结构, 结构分析表明配合物的对称单元由一个 $\text{Cu}(\text{II})$ 中心离子和 2 个假硫脲配体(HL)组成。其 DSC-TG 曲线表明, 配合物的熔化过程和分解过程是同时进行的。

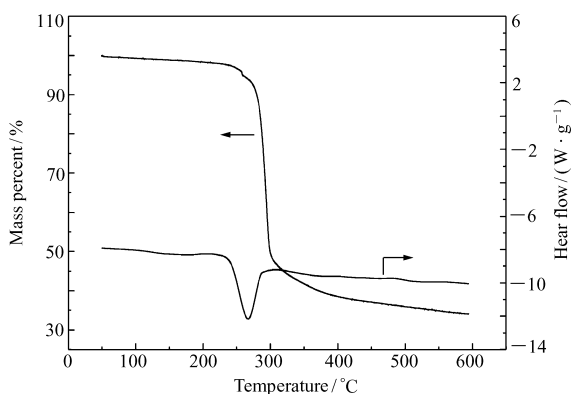


图2 配合物的 DSC-TG 曲线

Fig. 2 DSC and TG curves of the complex

参 考 文 献

- Pyrimidinyl Thiourea Derivatives[J]. *Chinese J Med Chem*, 2010, **20**(2):96-99 (in Chinese).
- 田静,班树荣,方莲花,等. *N*-芳甲酰基-*N'*-取代嘧啶基硫脲类化合物的合成与初步活性研究[J]. *中国药物化学杂志*, 2010, **20**(2):96-99.
- [2] PENG Hao, HE Hongwu. Synthesis, Crystal Structure and Biological Activity of *N*-Substituted Benzoyl-*N'*-Substituted Arylthiourea[J]. *Chinese J Org Chem*, 2007, **27**(4):502-506 (in Chinese).
- 彭浩,贺红武. *N*-取代苯甲酰基-*N'*-取代芳基硫脲的合成、晶体结构及生物活性[J]. *有机化学*, 2007, **27**(4):502-506.
- [3] LI Yingjun, ZHANG Zhiguang, JIN Kun, *et al.* Synthesis, Characterization and Biological Activity of Acylthiourea Derivatives[J]. *Acta Chim Sin*, 2007, **65**(9):834-840 (in Chinese).
- 李英俊,张治广,靳焜,等. 酰基硫脲衍生物的合成、结构表征及生物活性研究[J]. *化学学报*, 2007, **65**(9):834-840.
- [4] Zhang Y M, Wei T B, Lin Q, *et al.* Synthesis and Biological Activity of *N*-Aroyl-*N'*-carboxyalkyl Thiourea Derivatives[J]. *India J Chem*, 1998, **37B**:604-606.
- [5] CAO Fengpu, DING Chenghua, LIU Wenmin, *et al.* Synthesis, Characterization and Study on the Interaction of DNA with Diphenylthiourea Cobalt(Ⅲ) Complex[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, **27**(2):343-347 (in Chinese).
- 曹丰璞,丁呈华,柳文敏,等. 二苯基硫脲钴(Ⅲ)配合物的合成、表征及其与DNA的作用[J]. *无机化学学报*, 2011, **27**(2):343-347.
- [6] FU Dingwei, SONG Jirong, REN Yinghui, *et al.* Synthesis and Crystal Structure of 1-Benzoyl-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl) thiourea[J]. *Chinese Chem Bull*, 2007, (12):942-947 (in Chinese).
- 傅丁薇,宋纪蓉,任莹辉,等. 1-苯甲酰基-3-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-氨基)硫脲的合成、晶体结构及生物活性[J]. *化学通报*, 2007, (12):942-947.
- [7] REN Yinghui, ZHAO Peng, LI Wenhong, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Theoretical Calculation of *N*-(Pyrimidin-2-yl)-*N'*-ethoxylacyl Thiourea[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(12):1396-1402 (in Chinese).
- 任莹辉,赵鹏,李稳宏,等. *N*-(嘧啶-2-基)-*N'*-乙氧酰基硫脲的合成、晶体结构及量子化学[J]. *应用化学*, 2010, **27**(12):1396-1402.
- [8] FU Dingwei, SONG Jirong, REN Yinghui, *et al.* Synthesis and Crystal Structure of a Copper(Ⅱ) Compound Constructed by *N*-(4,6-Dimethoxypyrimidin)-*N'*-(ethoxycarbonyl) thiourea[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2008, **27**(5):535-538.
- [9] ZHAO Dan. Preparation and Characterization of Dimethyl Anilinedimethyl Thiourea Derivatives[D]. Xi'an: Northwest University, 2012.
- 赵丹. 二甲基苯胺类硫脲衍生物的合成、表征及性质研究[D]. 西安:西北大学, 2012.
- [10] Zhang Y M, Yang L Z, Lin Q, *et al.* Preparation and Crystal of a New Cu(Ⅱ) Complex of the *N*-Ethoxycarbonyl-*O*-ethyl-*N*-(2,4,6-trichlorophenyl)-isourea[J]. *Transition Met Chem*, 2005, **30**:944-947.
- [11] Shen X, Shi X F, Kang B S, *et al.* Preparation and Crystal Structure of a New Cu(Ⅱ) Complex of the *N*-(*p*-Nitrophenyl)-*N'*-ethoxycarbonyl-isourea[J]. *Polyhedron*, 1999, **18**:33-37.
- [12] ZHANG Xinyu, ZHANG Pengjuan, SONG Jirong, *et al.* Synthesis, Crystal Structure, Theoretical Calculation, Specific Heat Capacity and Thermodynamic Properties of 4-[(3-Ethoxyacyl-2-thio) thiourea]-4'-[(3-ethoxyacyl-2-thio) thiourea] diphenyloxide[J]. *Acta Chim Sin*, 2010, **68**(17):1692-1698 (in Chinese).
- 张新瑜,张鹏娟,宋纪蓉,等. 4-[(3-乙氧酰基-2-硫代)硫脲]-4'-[(3-乙氧酰基-2-硫代)硫脲]二苯醚配体的制备、晶体结构、量化计算、比热容、热力学性质研究[J]. *化学学报*, 2010, **68**(17):1692-1698.
- [13] Sheldrick G M. SHELXS-97: Program for Crystal Structure Re-finement, Göttingen University, Göttingen, 1997.
- [14] SONG Jirong, REN Yinghui, HUANG Jie, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Theoretical Calculation of 4-(1,2,4-Triazole-5-one-4-yl)-3-thiourea Carboxylic Acid Ethyl Ester[J]. *Acta Chim Sin*, 2006, **64**(13):1334-1340 (in Chinese).
- 宋纪蓉,任莹辉,黄洁,等. 4-(1,2,4-三唑-5-酮-4-基)-3-硫代脲酸乙酯的合成、晶体结构及理论计算[J]. *化学学报*, 2006, **64**(13):1334-1340.
- [15] ZHAO Dan, HUANG Jie, SONG Jirong, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Thermal Analysis of *N*-(2,3-Dimethylphenyl)-*N'*-(methoxyl formyl) thiourea[J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2012, **28**(2):230-233.
- [16] HUANG Jie, SONG Jirong, REN Yinghui, *et al.* Preparation, Crystal Structure and Theoretical Calculation of 4,6-Dimethoxy-2-(methoxycarbamidothiocarbamido) pyrimidine[J]. *Acta Chim Sin*, 2006, **64**(1):9-16 (in Chinese).
- 黄洁,宋纪蓉,任莹辉,等. 4,6-二甲氧基-2-[甲氧脲基硫代脲基]嘧啶的合成、晶体结构和理论计算[J]. *化学学报*, 2006, **64**(1):9-16.
- [17] Zhang X Y, Huang J, Song J R, *et al.* Synthesis, Crystal Structure, Theoretical Calculation, Specific Heat Capacity, and Thermodynamic 4,4'-Bis(3-*N*-methoxyformyl thioureido)-diphenyloxide[J]. *Chinese J Chem*, 2010, **28**:1897-1901.

Preparation and Crystal Structure of a New Cu(II) Complex Derived from the Desulfurization of *N*-(2,4-Dichlorophenyl)-*N'*-(benzoyl)-thiourea

ZHAO Yisha^a, HUANG Jie^{a*}, SONG Jirong^{a,b}, HE Jianyun^a, MA Cong^a, XU Kangzhen^a

(^aDepartment of Chemical Engineering/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;

^bConservation Technology Department, Palace Museum, Beijing 100009, China)

Abstract In CH₃OH the reaction of CuCl₂ with *N*-(2,4-dichlorophenyl)-*N'*-(benzoyl)-thiourea gave a new copper(II) complex, CuL₂ (HL = *N*-benzoyl-*N'*-(2,4-dichlorophenyl)-*O*-methyl-isourea), which was derived from the desulfurated hydrogen of *N*-(2,4-dichlorophenyl)-*N'*-(benzoyl)-thiourea (H₂met). Single crystal was obtained by slowly evaporating solvent at the room temperature, and the molecule structure was determined with X-ray diffractions. The copper(II) ion is coordinated by two N atoms and two carbonyl O atoms of two ligand molecules and forms a complex with two six-membered chelate rings [N(1A)—Cu—N(1) = 180.0°, O(1A)—Cu(1)—O(1) = 180.0°].

Keywords *N*-(dichlorophenyl)-*N'*-(benzoyl)-thiourea, Cu(II) complex, crystal structure

《应用化学》2013 年征订启事

《应用化学》创刊于1983年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被14家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月10日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.ac.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>