

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.20180907.001

肟基修饰黄原酸酯的合成、表征及性能研究

肖静晶^{1,2}, 杨 蓉¹, 刘广义², 王宏青¹, 武亚新¹, 王榆元¹

(1.南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001;2.中南大学 化学化工学院,湖南 长沙 410083)

摘 要:合成了一种 O-异丙基-S-[2-(肟基)丙基]二硫代碳酸酯(IPXPO)表面活性剂,并采用红外、熔点和核磁共振氢谱等检测手段对其结构进行确认.通过对其与铜离子作用前后的紫外和红外光谱分析,阐明其与铜离子的作用机理.

关键词:O-异丙基-S-[2-(肟基)丙基]二硫代碳酸酯;肟基修饰;双螯合官能团

中图分类号:O621.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-0062(2018)05-0081-05

Synthesis, Characterization and Properties Research of Oxime Modified Dithiocarbonate Ester

XIAO Jingjing^{1,2}, YANG Rong¹, LIU Guangyi², WANG Hongqing¹,
WU Yaxin¹, WANG Yuyuan¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbonate ester was synthesized, FTIR, melting point and ¹H NMR were employed to characterize its structure. The interaction of O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbonate ester with copper ions was also evaluated by Uv spectrum and FTIR spectroscopy.

key words: O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbonate ester; hydroxyimino modification; double chelating functional group

0 引 言

二硫代碳酸酯是黄药的衍生物,也称为黄原

酸酯,它是由黄药分子中的钠或者钾离子被烷基或其它有机官能团代替而成.二硫代碳酸酯结构通式为 R¹-O-(C=S)-S-R².分子中含有两

收稿日期:2018-04-14

基金项目:南华大学校级科研基金项目(2017XQD16)

作者简介:肖静晶(1985-),女,讲师,博士,主要从事表面活性剂的合成及界面与胶体方面的研究.E-mail:xjj0806@126.com

个硫原子和一个氧原子都具有孤对电子,可作为电子给予体而与金属原子形成配位键,因而二硫代碳酸酯具有强的金属螯合性能,被广泛应用于农业、工业、医药和矿物加工等领域^[1-8]。

脲类化合物,分子式为 $RR'C=N-OH$, 分子中的氮原子和氧原子都存在孤对电子,使其具有良好的金属离子(如铜、银、镍、铂、钴、钨和锰)螯合性^[9-15]。I. Socorro 等^[12]认为 1-(3-吡啶)乙烯基脲中吡啶和脲基官能团上的氮原子能与银和铜螯合反应。M. Holyńska^[14]发现铜离子与苯基 2-吡啶基脲中的脲基氮原子和氧原子螯合,形成 $Cu-N-O-Cu$ 桥联。H. C. Rai 和 B. N. Sharma^[16]发现 2-脲基-4,5-二氮唑-3-苯基-6-氨基-6-巯基-3-己烯通过脲基氮原子和氧原子与铜原子成键。N. M. H. Saleem^[17]认为二乙酰胺脲缩氨基硫脲和 S-苯基二乙酰胺脲硫代碳酸酯通过分子内脲基氮原子和氧原子与铜原子形成 $Cu-N$ 和 $Cu-O$ 键。

与单螯合官能团配体相比,拥有双螯合官能团的表面活性剂能提高其与金属离子螯合的稳定性^[18]。近年来,双硫脲^[19]和双硫氨基酯^[20]相继被合成出来,被认为是金属离子的强螯合表面活性剂。

本文合成了一种脲基官能团修饰的新型黄原酸酯表面活性剂—O-异丙基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代碳酸酯(IPXPO),并通过紫外和红外光谱探究了其铜离子的作用机理。

1 试剂、仪器与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:氯丙酮,分析纯;盐酸羟胺,分析纯;碳酸钠,分析纯;异丙基黄原酸钠,实验室自制,纯度 95%(质量浓度);乙醇,分析纯;硫酸铜,分析纯;蒸馏水。

仪器:三口烧瓶,温度计,烧杯,UV 1750 型号紫外分光光度计,FTIR-740 型号红外光谱仪,PHS-3C 型号 pH 酸碱度测定仪,X-4 型号数字显示显微熔点仪,AVANCEIII500M 型号核磁共振仪。

1.2 与铜离子作用的紫外光谱

称取 0.052 g IPXPO 置于 500 mL 容量瓶中,加入部分蒸馏水,在超声波下使其溶解,再加蒸馏水定容。即得浓度为 5×10^{-4} mol/L 的 IPXPO 溶液。

配制 5×10^{-4} mol/L 的 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 溶液。

以 Cu^{2+} 溶液的配制为例。将 0.249 7 g 五水合硫酸铜晶体溶于蒸馏水中,加蒸馏水定容于

100 mL 容量瓶,即得到浓度为 1×10^{-2} mol/L 的 Cu^{2+} 溶液。用移液管取 5 mL 上述 1×10^{-2} mol/L 的 Cu^{2+} 溶液至 100 mL 的容量瓶,再用蒸馏水定容至刻度线,得到 5×10^{-4} mol/L 的 Cu^{2+} 溶液。

将浓度为 5×10^{-4} mol/L 的 IPXPO 溶液和同浓度的金属离子溶液各取 25 mL 混合。不断搅拌,20 min 后,过滤并测定上清液的紫外吸光度。

1.3 与铜离子作用的红外光谱

采用傅立叶变换红外光谱对 IPXPO, IPXPO 与铜离子(Cu^{2+} 或 Cu^{+} 离子)作用后的产物进行表征。红外光谱在美国 Nicolet 公司生产的 740 型傅立叶变换红外光谱仪上进行测量,测量方法为 KBr 压片法,测量范围为 $4\ 000 \sim 400\ cm^{-1}$,分辨率为 $4\ cm^{-1}$ 。

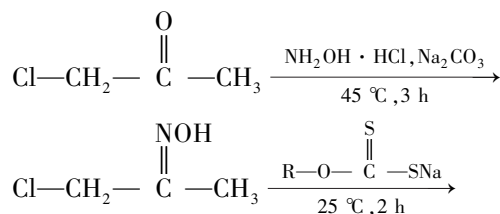
用移液管取 10 mL 1.2 所述 1×10^{-2} mol/L 的 Cu^{2+} 溶液至 100 mL 的容量瓶,再用蒸馏水定容至刻度线,得到 1×10^{-3} mol/L 的 Cu^{2+} 溶液。将 5×10^{-4} mol/L 的 IPXPO 与 1×10^{-3} mol/L 的 Cu^{2+} 或 Cu^{+} 离子(由抗坏血酸还原铜离子生成)各取 500 mL 混合,静置一段时间后有沉淀生成,过滤,体积分数为 50% 的乙醇溶液和超纯水反复冲洗几次,放置在装有硅胶的真空干燥器中干燥,用于红外光谱测量。

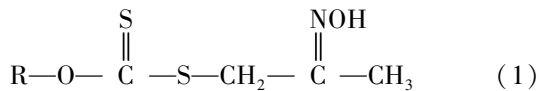
2 结果与讨论

2.1 IPXPO 的合成

向装有温度计、搅拌子的三口圆底烧瓶中加入 30 mL 乙醇溶液,30 °C 下,将 0.1 mol 氯丙酮缓缓加入烧瓶中,搅拌。将 0.1 mol 盐酸羟胺溶于 30 mL 水中,缓慢加入到上述混合溶液中。搅拌 30 min,缓慢加入 0.05 mol 碳酸钠。2 h 后,反应结束。乙醚萃取得淡黄色氯丙酮脲中间体。

将 0.1 mol 二硫代碳酸钠盐和 30 mL 乙醇加入三口烧瓶中,溶液呈淡黄色。0.1 mol 氯丙酮脲缓缓加入烧瓶中,常温下搅拌反应,溶液逐渐变浑浊,有白色固体产物生成。2 h 后反应结束。抽滤,45 °C 下减压蒸馏得油状液体。O-异丙基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代碳酸酯冷却后变为固体,体积浓度为 50% 乙醇溶液重结晶三次,得白色针状晶体,通过气质联用检测得纯度 99%,基于氯丙酮的收率 78%。反应式见式(1)。





2.2 IPXPO 的表征

经分离提纯过的 O-异丙基-S-[2-(肟基)丙基]二硫代碳酸酯为白色针状晶体, 熔程 83.2~83.9 °C.

采用 KBr 压片法测得 4 000~400 cm⁻¹ 范围内 O-异丙基-S-[2-(肟基)丙基]二硫代碳酸酯的红外光谱. 在 3 200~3 300 cm⁻¹ 范围内出现的峰归属于肟基 O—H 伸缩振动峰, 在 2 900 cm⁻¹ 附近出现了甲基和亚甲基 C—H 伸缩振动峰, 在 1 600~1 700 cm⁻¹ 范围内出现了肟基中 C=N 双键的伸缩振动峰, 1 460 cm⁻¹ 附近出现了—(C=S)—S—的复合伸缩振动, 1 370 cm⁻¹ 附近出现了—(C=S)—O—的复合伸缩振动峰, 在 1 258~1 223 cm⁻¹ 附近出现了—C=N—OH 复合伸缩振动峰, 在 1 090~1 061 cm⁻¹ 附近出现了 C—O—C 的伸缩振动峰, 在 1 042~1 022 cm⁻¹ 附近出现了 C=S 的伸缩振动峰. 以上分析表明, 目标产物的特征官能团均已出现.

IPXPO 的 ¹H NMR 谱各质子化学位移 (δ) 及其具体归属如下: ¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 10.865 (s, 1H, NOH), 5.637–5.387 (m, 1H,

—CH—), 3.934 (s, 2H, —CH₂—), 1.809 (s, 3H, —CH₃), 1.366–1.353 (d, 6H, J = 6.5 Hz, —CH₃).

2.3 IPXPO 与金属离子作用前后的紫外光谱

在 220~320 nm 波长范围内, IPXPO 溶液分别与 Ag⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺ 和 Pb²⁺ 作用前后的紫外光谱见图 1, pH 值变化见表 1 (IPXPO 溶液 pH=5.89).

实验过程中, IPXPO 与 Cu²⁺ 和 Ag⁺ 等体积混合后, 溶液变浑浊, 而与其他离子作用后没有明显变化. 由图 1 可知, 在特征峰范围内, IPXPO 溶液与 Ag⁺ 和 Cu²⁺ 作用后吸光度明显减小, 与 Fe³⁺ 作用后吸光度略有降低, 而与其他 5 种金属离子作用后吸光度变化不明显. 由表 1 可知, IPXPO 与 Cu²⁺ 和 Ag⁺ 作用后 pH 值明显降低, 与 Fe³⁺ 作用后虽然 pH 值也降低了, 但 Fe³⁺ 溶液本身 pH 值更低, 而与其他金属离子作用后 pH 值变化不明显. 表明 IPXPO 可能与 Ag⁺ 和 Cu²⁺ 存在化学作用, 且过程中释放 H⁺ 进入溶液, 与 Fe³⁺ 可能也存在化学作用, 但没有 Cu²⁺ 和 Ag⁺ 作用明显, 而与其他金属离子混合后, 吸光度没有发生特别明显变化, 可能不存在化学作用.

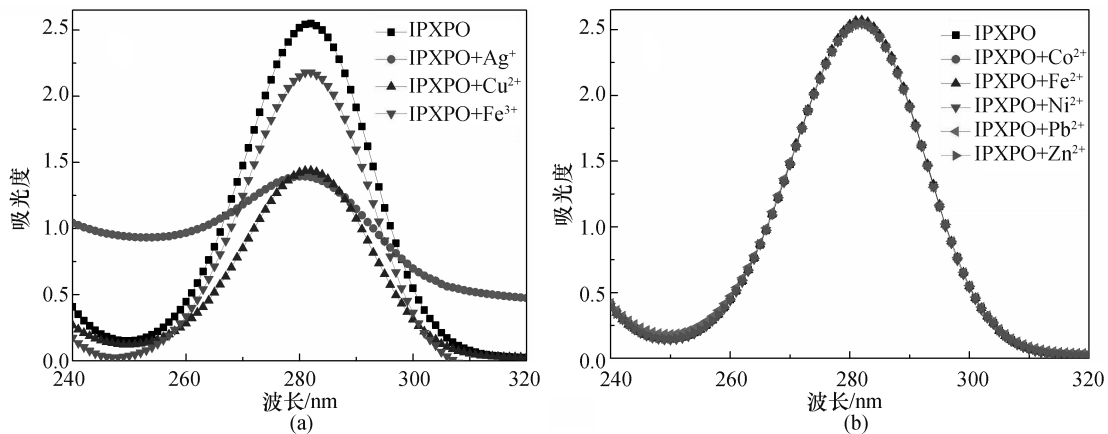


图 1 IPXPO 与金属离子作用前后的紫外光谱

Fig.1 UV spectra before and after IPXPO reacted with metal ions

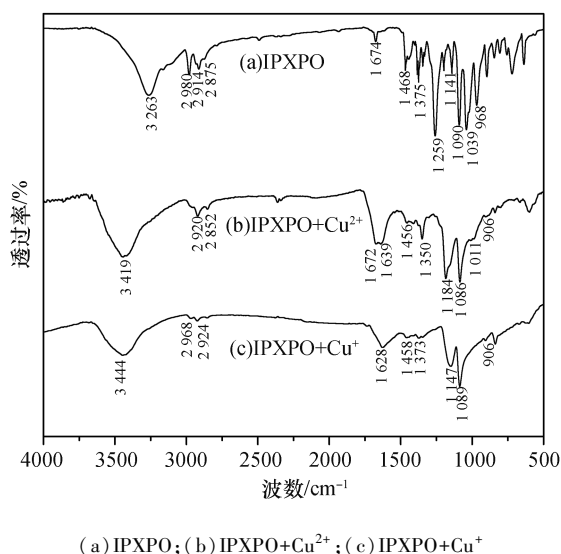
表 1 IPXPO 与金属离子作用前后 pH 值变化

Table 1 pH change before and after IPXPO reacted with metal ions

金属离子	Cu ²⁺	Ag ⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺
金属离子 pH	5.64	6.08	5.78	5.76	5.62	5.32	3.75	5.37
混合液 pH	3.34	4.28	5.72	5.63	5.57	5.41	3.89	5.35

2.4 IPXPO 与铜离子作用前后的红外光谱

为了进一步考察 IPXPO 与铜离子(Cu^{2+})和亚铜离子(Cu^+)的作用,分析了 IPXPO, IPXPO 与铜离子或亚铜离子沉淀的红外光谱.将 5×10^{-4} mol/L IPXPO 溶液(pH 5.89)与 1×10^{-3} mol/L Cu^{2+} 溶液(pH 5.33)等体积混合,搅拌一段时间后,溶液渐渐变浑浊,有黑色沉淀产生,pH 值下降至 3.98.将 5×10^{-4} mol/L IPXPO 溶液(pH 5.89)与 1×10^{-3} mol/L Cu^+ 溶液(pH 4.11)等体积混合,搅拌,溶液立即变为酒红色,有大量黑色沉淀产生,pH 值下降至 2.65.pH 值降低意味着在 IPXPO 与铜离子(Cu^{2+})或亚铜离子(Cu^+)反应的过程中,有 H^+ 释放到溶液中. IPXPO, IPXPO- Cu^{2+} 和 IPXPO- Cu^+ 沉淀物的红外如图 2 所示.



(a) IPXPO; (b) IPXPO+ Cu^{2+} ; (c) IPXPO+ Cu^+
图 2 IPXPO 与 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 作用前后的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of IPXPO before and after reacted with Cu^{2+} and Cu^+

从图 2 可知, IPXPO, IPXPO- Cu^{2+} 和 IPXPO- Cu^+ 三种化合物在 2900 cm^{-1} 附近的 C—H 伸缩振动峰基本一致.在 3400 cm^{-1} 附近, IPXPO- Cu^{2+} 和 IPXPO- Cu^+ 化合物中出现了可能归属于分子中结晶水的 O—H 伸缩振动峰,可能是 IPXPO 与铜离子反应形成的配合物含有结晶水^[16]. IPXPO 化合物在 3263 cm^{-1} 处出现了归属于肟基(C=N—OH)官能团中的羟基伸缩振动峰,当与铜离子反应后,该处的伸缩振动峰消失了,可能是由于羟基氧原子与铜原子成键,导致 O—H 键的断裂.与 IPXPO 化合物的红外光谱相比,其与铜离子反应后, 1674 cm^{-1} 处归属于肟基官能团中的 C=N 伸

缩振动峰明显变化了,分别向低频移动 35 cm^{-1} (IPXPO- Cu^{2+}) 或 46 cm^{-1} (IPXPO- Cu^+), 这表示 C=N 的伸缩振动减弱,键能减小,双键成分减少,可能由于肟基官能团中羟基氧原子与铜原子成键,导致 C=N 双键中氮原子上的电子向氧原子上转移所致.

同时,当与铜离子反应后, IPXPO 分子中 1468 cm^{-1} 处归属于—O—C(=S)—强伸缩振动吸收峰分别向低频移至 1456 cm^{-1} (IPXPO- Cu^{2+}) 和 1428 cm^{-1} (IPXPO- Cu^+) 处, 1039 cm^{-1} 处归属于 C=S 伸缩振动显著消失或变弱,这些变化表明 IPXPO 可能通过 C=S 官能团与铜原子作用形成 Cu—S 键^[21].

由图 2 所示, IPXPO 与 IPXPO- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 化合物红外光谱的变化及溶液中 pH 值的降低表明,当 IPXPO 与 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 离子反应时,铜原子与巯基官能团的硫原子,肟基官能团中的氧原子分别形成 Cu—S 和 Cu—O 键,与此同时,硫原子和氧原子失去部分电子, C=S 和 C=N 基团的电子密度降低,导致 IPXPO- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 化合物中 C=S, C=N 和—O—C(=S)—伸缩振动峰与 IPXPO 相比向低频移动了.

基于以上结论和分析, IPXPO 与铜离子可能的作用机理见图 3 所示.

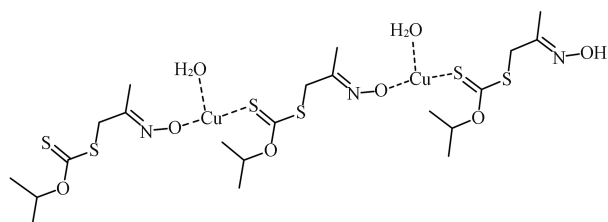


图 3 IPXPO 与铜离子可能的作用机理
Fig.3 The suggested interaction model of IPXPO with copper ions

3 结 论

1) 以氯丙酮, 盐酸羟胺和碳酸钠为原料, 经肟化反应合成氯丙酮肟中间体; 该中间体再与异丙基黄原酸钠盐发生取代反应, 合成了新型表面活性剂 O-异丙基-S-[2-(肟基) 丙基] 二硫代碳酸酯(IPXPO). 采用熔点测定、红外光谱和核磁共振等对合成的表面活性剂进行结构表征, 确定合成了目标产物.

2) IPXPO 与金属离子作用的紫外光谱及溶液中 pH 的变化表明, IPXPO 与 Ag^+ 和 Cu^{2+} 可能存

在化学作用,与 Fe^{3+} 也可能存在化学作用,但不明显,而与其他金属离子不存在化学作用。

3) IPXPO 与 $\text{IPXPO-Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 化合物红外光谱的变化及溶液中 pH 值的降低表明,当 IPXPO 与 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 离子反应时,铜原子与巯基官能团的硫原子,脒基官能团中的氧原子分别形成 Cu-S 和 Cu-O 键,有 H^+ 释放到溶液中。

参考文献:

- [1] RAFIN C, VEIGNIE E, SANCHOLLE M, et al. Synthesis and antifungal activity of novel bisdithiocarbamate derivatives of carbohydrates against *Fusarium oxysporum* f.sp. lini[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2000, 48(11): 5283-5287.
- [2] PEDRAS M S C, MINIC Z, HOSSAIN S. Discovery of inhibitors and substrates of brassinin hydrolase: Probing selectivity with dithiocarbamate bioisosteres[J]. Bioorganic & medicinal chemistry, 2012, 20(1): 225-233.
- [3] KIM Y J, HOANG Q V, KIM S K, et al. Synthesis of poly(glycerol-succinic acid)-dithiocarbamate and poly(glycerol-succinic acid)-1, 3, 4-thiadiazole dendrimers and their use as anti-wear oil additives[J]. Bulletin of the Korean chemical society, 2013, 34(7): 2044-2050.
- [4] WANG X J, XU H W, GUO L L, et al. Synthesis and in vitro antitumor activity of new butenolide-containing dithiocarbamates[J]. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2011, 21(10): 3074-3077.
- [5] 胡元, 简胜, 覃武林, 等. 一种硫化铜浮选捕收剂及其制备方法与应用: 104475266A[P]. 2015-04-01.
- [6] FALVEY J J, HEIGHTS N. Dialkyl dithiocarbamates as collectors in froth flotation: US19673464551[P]. 1967-11-01.
- [7] COETZER G, DAVIDTZ J C. Sulphydryl collectors in bulk and selective flotation. Part 2. Covalent dithiocarbamate derivatives[J]. Journal of the South African institute of mining and metallurgy, 1989, 89(11): 341-345.
- [8] NAGARAJ D R. Novel dithiocarbamate collectors and their use in the beneficiation of mineral ore bodies: US20080185317[P]. 2008-08-07.
- [9] KUKUSHKIN V Y, TUDELA D, POMBEIRO A J L. Metal ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes[J]. Coordination chemistry reviews, 1996, 156: 333-362.
- [10] POPP C J, RAGSDALE R O. Nickel(II), cobalt(II), and copper(II) complexes with N-methyl-p-nitrosoaniline and p-Nitrosoaniline[J]. Journal of the chemical society A: inorganic, physical, theoretical, 1970(0): 1822-1825.
- [11] ARGYLE V J, ROXBURGH M, HANTON L R. Use of the oxime-oximate binding mode to stabilize mixed valence copper iodide polymer networks using dipyrindyl ketone oxime ligands[J]. CrystEngComm, 2014, 16(28): 6345-6353.
- [12] SOCORRO I, NEELS A, STOECKLI-EVANS H. AgI and CuI binuclear macrocyclic complexes with 1-(3-pyridyl) ethanone oxime[J]. Acta crystallographica section C: crystal structure communications, 2004, 60(1): 13-15.
- [13] BIDARI E, IRANNEJAD M, GHARABAGHI M. Solvent extraction recovery and separation of cadmium and copper from sulphate solution[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2013, 1(4): 1269-1274.
- [14] HOŁYŃSKA M. Structural variety and magnetic properties of oxime-bridged copper(II) complexes[J]. Journal of molecular structure, 2015, 1098: 175-180.
- [15] SALEM N M H, SAYED L E, HAASE W, et al. Synthesis, characterization and molecular structures of copper(II) and nickel(II) complexes derived from diacetylmonooxime thiosemicarbazone and diacetylmonooxime S-benzyl dithiocarbazonate[J]. Journal of coordination chemistry, 2015, 68(12): 2147-2166.
- [16] RAI H C, SHARMA B N. Cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes with 2-Hydroxyimino-4,5-diaza-3-phenyl-6-amino-6-mercapto-3-hexene[J]. Asian journal of chemistry, 1995, 7(4): 775-780.
- [17] SALEM N M H, SAYED L E, HAASE W, et al. Synthesis, characterization and molecular structures of copper(II) and nickel(II) complexes derived from diacetylmonooxime thiosemicarbazone and diacetylmonooxime S-benzyl dithiocarbazonate[J]. Journal of coordination chemistry, 2015, 68(12): 2147-2166.
- [18] QUAS L, SCHRÖDER U, SCHRÖDER B, et al. Heavy metal extraction with thiocarbamic-o-alkylesters[J]. Solvent extraction and ion exchange, 2000, 18(6): 1167-1177.
- [19] LIU G Y, XIAO J J, REN H, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of N, N'-diisopropoxypropyl-N'', N'''-oxydiethylenedicarbonyl bis(thiourea) on chalcopyrite surfaces[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 21(1): 1306-1313.
- [20] YUAN L, ZHONG H. Synthesis and reaction with metal ions of a new thionocarbamate[J]. Research on chemical intermediates, 2012, 38(3/4/5): 903-909.
- [21] MUSTAFA S, HAMID A, NAEEM A. Temperature effect on xanthate sorption by chalcopyrite[J]. Journal of colloid and interface science, 2004, 275(2): 368-375.

(责任编辑: 扶文静)