

二茂铁基苯酰肼的d区金属 螯合物的合成和表征

方新钦 张 伦* 张铁灵**

(武汉大学化学系)

二茂铁基苯酰肼与d区金属乙酸盐或氯化物在乙醇中反应,得到了6个新的螯合物,分子式为 $M(\text{Fcbh})_n$ [$\text{Fcbh} = \text{Fc}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{O}^-)-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_5-$

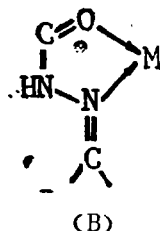
FeC_5H_4 ; $M = \text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 时, $n = 3$; $M = \text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 时, $n = 2$]和 $\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ [$\text{Fcbh}-\text{H} = \text{Fc}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$]通过元素

分析,红外光谱, ^1H 核磁共振谱和质谱,确定了螯合物的组成和结构。描述了二茂铁基苯酰肼配体与d区金属的两种不同的配位方式。

关键词: 二茂铁基苯酰肼 d区金属螯合物 配位方式

前 言

芳酰肼类化合物及其金属衍生物具有生物活性,可以有效地抑制细胞内许多酶促反应^(1,2),因而引起了人们的研究兴趣。1976年,Iskander等⁽³⁾报道了 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NNH}-\text{COAr}$ 型芳酰肼与 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 等过渡金属离子的配位作用;发现这类含有 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 配位部位的配体能以其“烯醇盐式”(A)和“酮式”(B)两种形式与金属离子配位螯合:



本文于1987年4月28日收到。

* 通讯联系人。

** 1986届毕业生,现在中科院华南植物所工作。

1982年, Patil等^[4,5,6]将二茂铁基引入到芳酰肼中, 制备了几个含二茂铁基的肼类衍生物, 并研究了它们同Cu(Ⅰ)和Sn(Ⅳ)的配位作用, 所得配合物都是按类似于“烯醇盐式”(A)的方式配位的。

我们以二茂铁基苯酰肼 $C_5H_5FeC_5H_4-C \equiv N-NHCOC_6H_5$ 为配体, 合成了6个新

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$$

的d区金属螯合物。发现当金属离子为Cr(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)、Co(Ⅰ)、Ni(Ⅰ)时配体以烯醇盐式与金属配位; 而当金属为Pd(Ⅰ)时, 配体以酮式与钯配位。

实 验

一、原料制备和测试仪器

乙酰基二茂铁是由二茂铁与乙酸酐在三氯化硼乙醚溶液的存在下制得^[7]。苯酰肼是通过水合肼与苯甲酸乙酯直接反应制备的。

红外光谱由日本岛津IR-450分光光计测定, KBr压片制样。快原子轰击质谱用英国VG公司产7070E-HF质谱仪测定。¹H核磁共振谱用瑞士Bruker分公司WP-80SY NMR谱仪测定, 内标TMS。测定熔点时温度计未经校正。

二、合成

1. 配体 $C_5H_5FeC_5H_4-C \equiv N-NHCOC_6H_5$ 的制备

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$$

将22.8g(0.100mol)乙酰基二茂铁加热溶于120ml无水乙醇, 另将14.3g(0.105mol)苯酰肼溶于80ml无水乙醇, 将所得两溶液置于500ml锥瓶中, 回流约7小时, 浓缩至体积约80ml, 冷却至5℃时, 析出橙黄色粗产物, 用无水乙醇重结晶三次, 真空干燥, 得到橙黄色针状晶体产物31.8g, 产率92%。

2. 配合物M(Fcbh)₃的合成

将含有1.00mmol CrCl₃的15ml乙醇热溶液与含有3.05mmol配体的20ml乙醇溶液置于50ml锥瓶中, 加进0.4ml(3mmol)三乙胺, 搅拌回流约1小时滤出所得沉淀物, 用热乙醇洗涤数次, 以除去未反应的原料, 真空干燥至恒重, 得棕红色固体产物Cr(Fcbh)₃。Fe(Fcbh)₃仿此合成。

3. 配合物M(Fcbh)₂的合成

将1.00mmol Ni(OAc)₂·4H₂O溶于10ml无水乙醇, 另将2.05mmol配体溶于20ml无水乙醇。将两溶液置于50ml锥瓶中, 搅拌回流10分钟, 滤出沉淀物, 用乙醇洗涤, 真空干燥, 得桔黄色固体产物Ni(Fcbh)₂。Co(Fcbh)₂和Mn(Fcbh)₂仿此合成。

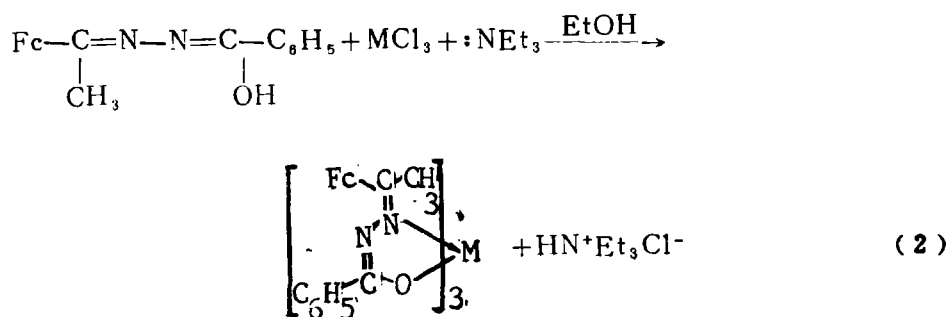
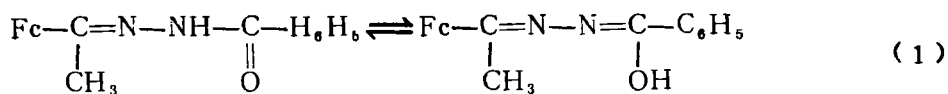
4. Pd(Fcbh-H)₂Cl₂的合成

将0.85mmol PdCl₂悬浮于20ml乙醇中, 在加热和搅拌下, 滴加含有2.5mmol配体的20ml乙醇溶液, 回流30分钟后, 混合溶液变为澄清。继续回流约100分钟, 析出沉淀, 过滤, 用乙醇洗涤所得固体, 真空干燥, 得土黄色固体产物。

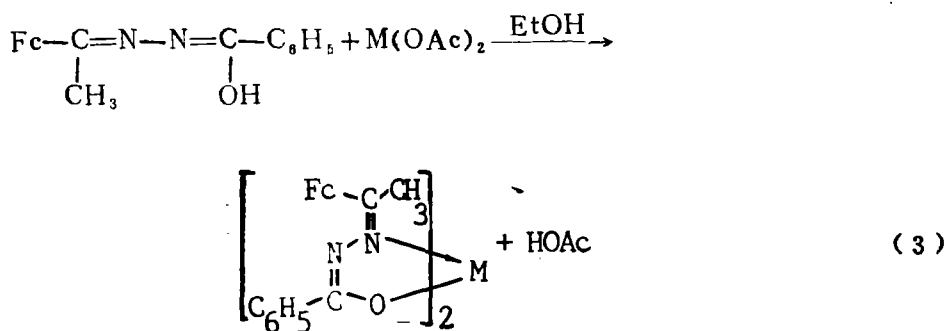
所有螯合物都是稳定的有色固体。它们不溶于水、乙醇和乙醚, 但溶于DMSO和DMF。

结果与讨论

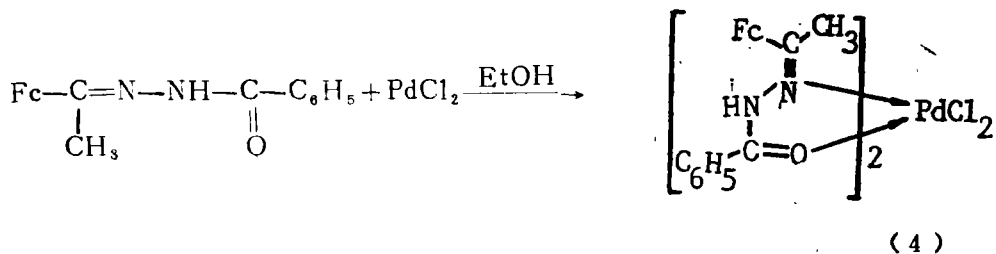
二茂铁基苯酰肼与d-过渡金属的整合反应, 可用反应式(1)~(4)表示。



M = Cr(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)



M = Mn(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)



当所用金属试剂为三价铬、铁的氯化物以及二价锰、钴、镍的乙酸盐时, 配体通过互变异构化从酮式转变为烯醇式[反应(1)], 烯醇式失去羟基质子而与上述金属配位生成整合物[反应(2)和(3)]。当金属试剂为PdCl₂时, 配体与钯按(4)式直接整合, 没有互变异构和失质子的过程。在反应(2)中, 为了得到固体产物, 需加入一种Lewis碱如三乙胺, 作为质子接受体。

根据氮、铁和中心金属的含量测定结果(见表1),三价铬和铁的螯合物具有1:3的中心金属配体比,二价锰、钴和镍的螯合物具有1:2的中心金属配体比。

螯合物的重要红外吸收数据见表2。与二茂铁基苯酰脲配体相比较,中心金属M=Fe、Cr、Mn、Co、Ni的螯合物的红外光谱发生了如下重要变化。(1)自由配体在3230 cm^{-1} 出现 $\nu(\text{N-H})$ 吸收带,在165 cm^{-1} 出现强的 $\nu(\text{C=O})$ 吸收带;而在上述金属螯合物的红外光谱中,这两条吸收带完全消失。(2)上述金属螯合物在1600和1280 cm^{-1} 附近出现两个新的强峰,分别归属为 $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ 共轭体系^[8]和 $\text{C}-\text{O}$ 单键^[9]的伸展振动模式。(3)自由配体在1540 cm^{-1} 出现 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收带,在918 cm^{-1} 出现 $\nu(\text{N}-\text{N})$ 吸收

表1 螯合物的元素分析、产率和熔点数据

Table 1 Elemental Analysis, Yield and Melting Point Data for Chelates

No	chelate ^a	elemental analysis(%) ^b				yield (%)	m.p.	color
		M ^c	Fe	N	Cl			
I	$\text{Cr}(\text{Fcbh})_3$	4.82 (4.78)	15.25 (15.40)	7.88 (8.09)	—	55	145	brown red
II	$\text{Fe}(\text{Fcbh})_3$	—	20.33 (20.47)	7.81 (7.70)	—	58	150	black brown
III	$\text{Mn}(\text{Fcbh})_3$	7.39 (7.37)	14.70 (14.98)	7.48 (7.52)	—	60	192	reddish orange
IV	$\text{Co}(\text{Fcbh})_2$	7.65 (7.86)	14.86 (14.91)	7.62 (7.48)	—	70	198	brown yellow
V	$\text{Ni}(\text{Fcbh})_2$	7.91 (7.84)	14.79 (14.91)	7.56 (7.48)	—	76	162	orange
VI	$\text{Pd}(\text{Fcbh-H})_2\text{Cl}_2$	11.92 (12.23)	12.59 (12.84)	6.47 (6.44)	8.06 (8.15)	87	217	yellowish brown

a. $\text{Fcbh} = \text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OFe}$, $\text{Fcbh-H} = \text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OFe}$

b. calcd. values in parentheses

c. M = Cr, Mn, Co, Ni, Pd

表2 螯合物的重要红外吸收数据(cm^{-1})^{*}Table 2 Important IR Absorption Data(cm^{-1}) of Chelates^{*}

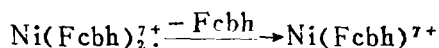
chelate	$\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$	$\text{C}=\text{N}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{N}-\text{N}$	$\text{M}-\text{N}$	$\text{M}-\text{O}$
$\text{Mn}(\text{Fcbh})_2$	1620 vs	1523s	1317 s	917 m	417 w	308 w
$\text{Co}(\text{Fcbh})_2$	1588s	1530 vs	1274 m	924 m	415 w	283 w
$\text{Ni}(\text{Fcbh})_2$	1589 vs	1522 vs	1276 s	920 m	409 m	290 w
$\text{Cr}(\text{Fcbh})_3$	1587s	1525 vs	1272 s	917 m	404 w	306 w
$\text{Fe}(\text{Fcbh})_3$	1586s	1518 vs	1296 m	918 m	403 w	284 m

^{*} important IR data for $\text{Pd}(\text{Fcbh-H})_2\text{Cl}_2$

3240s($\nu_{\text{N-H}}$), 1644 vs($\nu_{\text{O-O}}$), 1545 vs($\nu_{\text{O-N}}$), 934 m($\nu_{\text{N-N}}$),

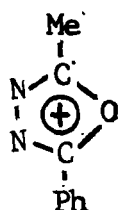
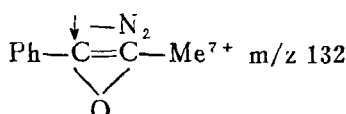
398 m(Pd-N), 348 s(Pd-Cl), 319 m(Pd-O).

为进一步证实图1所示螯合物的分子量和结构,我们选取镍螯合物作了快原子轰击质谱。此螯合物在 m/z 749出现了分子离子峰。从质谱数据可以大致看出如下的主要碎裂途径:


 m/z 749

 m/z 404

 m/z 345

 m/z 185

 m/z 160

 m/z 132

与图1所示螯合物的结构不同,在螯合物 $\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ 中,配体以其“酮式”与钯配位,这种配位方式如图2所示。

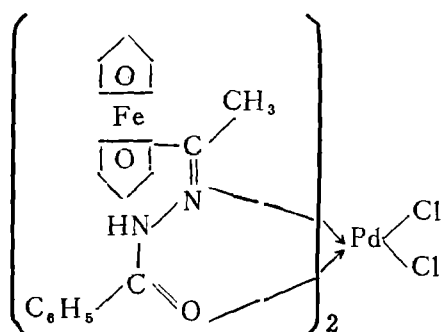


图2 螯合物 $\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ 的配位方式

Fig. 2 Coordinate pattern in chelate $\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})\text{Cl}_2$

$\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ 的红外光谱与图1所示螯合物的红外光谱有着显著的差别。在 $\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ 的IR谱中, $\nu(\text{N}-\text{H})$ 和 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收带依然存在, 分别位于 3240 和 1644cm^{-1} 。与自由配体的IR谱比较, $\nu(\text{NH})$ 带略向高频移动, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 带则向低频位移动。 $\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ 在 1545 和 934cm^{-1} 出现 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 和 $\nu(\text{N}-\text{N})$ 吸收带, 前者略向高频位移动, 后者则向高频移动了 16cm^{-1} 。 $\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ 在 348cm^{-1} 出现一个新的强峰, 可指定为 $\text{Pd}-\text{Cl}$ 伸展振动^[12]。此螯合物还在 398 和 319cm^{-1} 新出现两个中强吸收带, 试分别归属为 $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ 和 $\nu(\text{Pd}-\text{O})$ 振动^[4-6]。根据红外光谱的结果, 配体与 PdCl_2 反应时, 是以“酮式”(而不是烯醇式)与钯配位的, 没有失质子的过程, 配位原子是羰基的氧和甲亚胺基的氮原子(见图2)。

$\text{Pd}(\text{Fcbh}-\text{H})_2\text{Cl}_2$ 的 ^1H NMR 谱进一步证实了图 2 所示的结构。此螯合物除了显示出 CH_3 、 C_5H_5 、 C_5H_4 和 C_6H_5 的质子峰之外 (积分比与各类质子数目比相符合), 还在 11.20ppm 出现 $\text{N}-\text{H}$ 质子峰, 这表明在形成钯螯合物时, 此质子没有从配体中失去。此螯合物的 CH_3 质子信号位于 2.70ppm, 与自由配体比较, 它向低场位移了 0.5ppm, 这也表明与甲基邻近的氮原子参与了同钯的配位。

钯是第二系列过渡金属, 其电负性比第一系列过渡金属为大, 故 $\text{Pd}-\text{Cl}$ 键的共价成分较大, 在反应溶剂 EtOH 中, 氯难以从钯上以阴离子的形式脱去, 这可能是配体与 PdCl_2 反应时按酮式 (而不是按烯醇盐式) 配位的原因。

参 考 文 献

- [1] (a) Albert, A., *Nature*(London), 9, 370(1953).
(b) Ng.Ph.Buu-Hoi, Ng.D.Xuong, Ng.H.Ham, Binon, F., Royer, R., *J.Chem.Soc.*, 1358(1953).
(c) Ma, T.S., Tien, T.M., *Antibiotics and Chemotherapy*, 3, 491(1953).
- [2] Price, J.M., *Federation Proc.*, 20, 223(1961).
- [3] Iskander, M.F., Sayed, L.El., Lasheen, M.A., *Inorg.Chim.Acta*, 16, 147(1976).
- [4] Patil, S.R., Kantak, U.N., Sen, D.N., *Inorg.Chim.Acta*, 63, 261(1982).
- [5] Patil, S.R., Kantak, U.N., Sen, D.N., *J.Indian.Chem.Soc.*, LIX, 1300(1982).
- [6] Patil, S.R., Kantak, U.N., Sen, D.N., *Inorg.Chim.Acta*, 68, 1(1983).
- [7] 熊和平, 武汉大学硕士学位论文 (1984).
- [8] Bacon, R.G.R., Lindsay, W.S., *J.Chem.Soc.*, 1382(1958).
- [9] Nagano, K., Kinoshita, H., Hirakawa, A., *Chem.Pharm.Bull.*, Tokyo, 12, 1198(1964).
- [10] Rao, C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, London, 233(1952).
- [11] Aggarwal, R.C., Narang, K.K., *Ind.J.Chem.*, 9, 143(1971).
- [12] Shaw, B.L., Tucker, N.I., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol.4, pp.913(1973).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION FOR d-BLOCK METAL CHELATES OF FER- ROCENYL BENZOYL HYDRAZONE

Fang Xinqin Zhang Lun Zhang Tielin

(Department of Chemistry, Wuhan University)

Six new chelates were synthesized via the reactions of transition metal acetates or chlorides with ferrocenyl benzoyl hydrazone. These chelates have been characterized by elemental analyses, IR, ^1H NMR and mass spectra. Two different patterns in which the ligand $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4-\text{C}=\text{N}-$



$\text{NH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ coordinates with d-block metals were described.

$$\begin{array}{c} || \\ \text{O} \end{array}$$

Keywords ferrocenyl benzoyl hydrazone d-block metal chelates coordinate patterns