

研究简报

脞类配合物的研究

II. 二茂铁芳酰基脞和它们的一些过渡金属螯合物

马永祥 李峰 赵刚

(兰州大学化学系, 兰州)

谢继善

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州)

通过甲酰基二茂铁与相应芳酰基脞的缩合反应合成了二茂铁基的苯甲酰基、对-甲氧基苯甲酰基和间-硝基苯甲酰基脞, 并制备了它们与 Co(II)、Ni(II)、Cu(II) 和 Mn(II) 醋酸盐的十种螯合物。元素分析、IR 和 PMR 谱的测定结果表明, 这些金属有机配体是以烯醇式进行配位的。

关键词: 脞 二茂铁衍生物 配位化合物 过渡金属螯合物

脞可与细胞中的过渡金属形成稳定的螯合物, 从而抑制许多过渡金属催化的生物酶催化反应^[1,2], 脞也用作分析化学试剂^[3], 近年来含二茂铁基的脞及其配合物的研究已成为人们感兴趣的领域之一^[4-7]。本文合成了三种二茂铁亚甲基芳酰基脞: $\text{FcCH}=\text{NNHCOAr}$ [$\text{Fc}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$; $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5(\text{HFB}, 1)$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(\text{HFMB}, 2)$ 和 $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(\text{HFNB}, 3)$], 其中 2 和 3 尚未见报导。制备了这些配体与一些过渡金属醋酸盐的配合物。

实验部分

芳酰基脞是由相应的酰氯与水合脞反应制得, 按文献[8]制备了甲酰基二茂铁, 按文献[5]制备了二茂铁亚甲基芳酰基脞。螯合物的制备是把 0.5 毫摩尔的配体溶于 20 毫升热的乙醇中, 搅拌下滴加 0.25 毫摩尔 $\text{M}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在适量无水乙醇中的溶液中并回流数小时而得, 产率大于 83%, 这些配体及螯合物的元素分析见表 1。

红外光谱测定采用 Nicolet-5DX 红外分光光度计, KBr 压片, NaCl 板间测定, 摄谱范围 400-4000 cm^{-1} 。核磁共振采用 PMX-60 型核磁共振仪, 氘化二甲基亚砷作溶剂, TMS 为内标。ESR 谱采用 Bruker 200D-SRC 型顺磁共振仪。

结果与讨论

配体及螯合物的红外光谱 (表 2) 表明, 螯合物与配体相比, 原 3210 和 1650 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 峰消失, 而在 1590-1600 和 1240-1260 cm^{-1} 附近出现两个新的吸收峰, 这是由于生成螯合物后的 $\nu_{\text{C=N-N=C}}$ 和 $\nu_{\text{C-O}}$ 的特征频率, 说明配体在溶液中烯醇化后与金属离子配

位, 也发现酰胺 II 和 ν_{N-N} 向低频分别移动 40–60 和 20–30 cm^{-1} , 这也是甲亚胺基的氮原子参与配位的证明之一。

表 1 二茂铁基芳酰基腙及其螯合物

Table 1 Ferrocenyl Aroylhydrazones and Its Chelates

compound	formula	yield %	m.p. ℃	elemental analysis(%)		
				C	H	N
HFB	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OFe}$	80	186–187	65.05 (65.13) ^a	4.81 (4.86)	8.42 (8.44)
$\text{Mn}(\text{FB})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Mn}$			60.96 (60.32)	4.26 (4.22)	7.76 (7.82)
$\text{Co}(\text{FB})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Co}$			61.28 (60.00)	4.30 (4.19)	7.95 (7.77)
$\text{Ni}(\text{FB})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Ni}$		225 dec	59.30 (59.96)	4.47 (4.19)	7.55 (7.77)
HFMB	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Fe}$	92	196–198	63.17 (63.00)	5.02 (5.05)	8.00 (7.73)
$\text{Co}(\text{FMB})_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Co}$		212 dec	58.61 (58.42)	4.28 (4.12)	7.11 (7.17)
$\text{Ni}(\text{FMB})_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Ni}$		275 dec	58.68 (58.43)	4.30 (4.39)	7.08 (7.17)
$\text{Cu}(\text{FMB})_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Cu}$		262 dec	58.20 (58.07)	4.38 (4.36)	7.29 (7.13)
HFNB	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{Fe}$	96	207–209	57.30 (57.30)	4.51 (4.00)	10.30 (11.14)
$\text{Mn}(\text{FNB})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Mn}$		235 dec	53.38 (53.56)	3.67 (3.50)	9.35 (10.41)
$\text{Co}(\text{FNB})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Co}$			52.92 (53.30)	3.56 (3.48)	9.25 (10.36)
$\text{Ni}(\text{FNB})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Ni}$		263 dec	52.90 (53.31)	3.59 (3.48)	9.38 (10.36)
$\text{Cu}(\text{FNB})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Cu}$		280 dec	53.23 (53.00)	3.50 (3.46)	10.50 (10.30)

a Calculated values are given in parentheses.

表 2 配体及其螯合物的红外光谱(cm^{-1})Table 2 IR Absorption Bands(in cm^{-1}) of the Ligands and Its Chelates

compound	$\nu_{(\text{N-H})}$	amide I $\nu_{(\text{C=O})}$	$\nu_{(\text{C=N-N=C})}$	amide II	$\nu_{(\text{C-O})}$	$\nu_{(\text{N-N})}$	other
HFB	3213m	1648vs		1558s		944w	
Mn(FB) ₂			1593s	1511s	1239m	925w	
Co(FB) ₂			1589m	1517vs	1240m	920w	
Ni(FB) ₂			1589m	1522vs	1239m	917w	
HFMB	3218m	1638vs		1565s		946w	$\nu_{(\text{C-O-C})}$ 1029s
Co(FMB) ₂			1588m	1498vs	1250s	920w	1031m
Ni(FMB) ₂			1588m	1500vs	1251s	916w	1029s
Cu(FMB) ₂			1588m	1492vs	1249s	919w	1026s
HFNB	3227m	1657vs		1572vs		955w	$\nu_{(\text{N=O})}$ 1349s
Mn(FNB) ₂			1599s	1527vs	1265w	926w	1348vs
Co(FNB) ₂			1602s	1527vs	1263w	932w	1348s
Ni(FNB) ₂			1604s	1528vs	1264w	936w	1347vs
Cu(FNB) ₂			1607s	1520vs	1266w	921w	1347vs

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak.

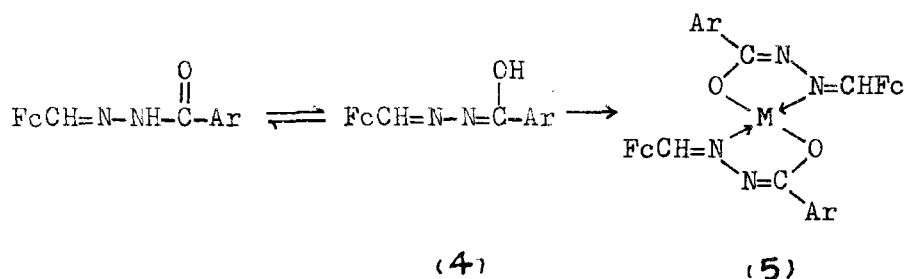
配体 1-3 的 PMR 谱 (表 3) 表明, 在 11.3-11.7ppm 处的 N-H 质子峰 D_2O 交换时消失, 配体 3 的螯合物 $\text{Cu}(\text{FNB})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{FNB})_2$ 的 PMR 谱均未发现核磁共振信号, 但是对它们进行的 ESR 测试发现前者出现强的, 且分辨率好的 ESR 信号, 后者有弱的和分辨率差的 ESR 信号, 说明这些螯合物具有顺磁性。

表 3 配体的 PMR 谱 (δ , ppm)Table 3 PMR Spectra of Ligands Studied(δ , ppm)

ligand	ferrocenyl group			azomethine proton	N-H proton	aromatic ring	methoxy proton
	C_5H_5	C_5H_4					
		3,4-	2,5-				
HFB	4.23s	4.46t	4.65t	8.3s	11.4s	7.5-7.8m	
HFMB	4.20s	4.45t	4.60t	8.3s	11.3s	7.03, 7.09	3.3
HFNB	4.23s	4.43t	4.65t	8.6s	11.7s	7.75(1H) 8.3(3H)	

s=singlet, t=triplet, m=multiplet.

根据上述讨论可知这些二茂铁基芳酰基腙可按式烯醇化 (4), 然后与过渡金属醋酸盐生成结构为 (5) 的螯合物:



参 考 文 献

- [1] Buu-Hoi, Ng. Ph., Xuong, Ng. D., Ham, Ng. H., Binon, F., Roger, R., *J. Chem. Soc.*, 1358(1953).
- [2] Hoara, D. S., *Biochem. Biophys. Acta*, **19**, 141(1956).
- [3] 宇野豊三, 谷口宽一, 分析化学 (日), **20**, 997 (1971); **20**, 1123 (1971).
- [4] Alper, H., *J. Organomet. Chem.*, **80**, C29(1974).
- [5] Patil, S. R., Kantak, U. N., Sen, D. N., *Inorg. Chim. Acta*, **63**, 261(1982); **68**, 1(1983).
- [6] Ma Yongxiang and Zhao Gang, *Inorg. Chim. Acta*, **144**, 265(1988).
- [7] Zhao Gang, Li Feng, Xie Jishan and Ma Yongxiang, *Polyhedron*, **7**, 393 (1988).
- [8] Graham, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3416(1957).

COORDINATION COMPOUNDS OF HYDRAZONES

II. FERROCENYL AROYLHYDRAZONES AND ITS CHELATES WITH SOME TRANSITION METAL(II) IONS

Ma Yongxiang Li Feng Zhao Gang

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Xie Jishan

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

Ferrocenyl benzoylhydrazone (HFB), ferrocenyl *p*-methoxybenzoylhydrazone(HFMB) and ferrocenyl *m*-nitrobenzoylhydrazone(HFNB) have been synthesized by condensing reaction of formylferrocene and relative aroylhydrazone. 10 complexes of these ligands with $M(\text{OAc})_2$ ($M = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)} \text{ and } \text{Cu(II)}$) are prepared. The data of elemental analysis, IR and PMR spectra show that these ligands coordinate in enolic form. The complexes Cu(FNB)_2 and Ni(FNB)_2 are paramagnetic.

Keywords: acylhydrazone ferrocene derivative coordination compound
transition metal chelate