

## 二茂铁甲酰丙酮缩水杨酰肼 的 *d*-过渡、II B 族及主族金属配合物研究

胡培植 张伦 季立才 吕文进

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

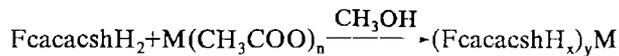
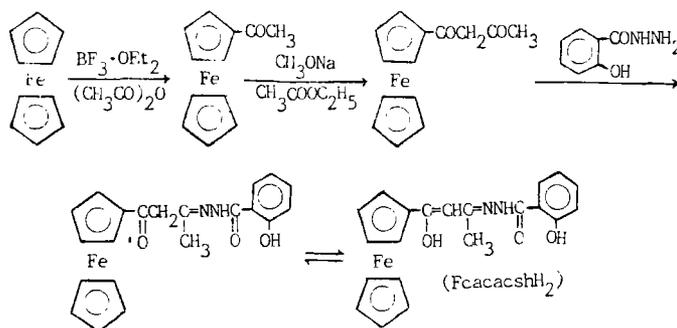
陈义龙 徐斌富

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

将二茂铁甲酰丙酮与水杨酰肼缩合, 得含二茂铁基的多齿配体  $C_5H_5FeC_5H_4C(OH)=CHC(CH_3)=NNHCOC_6H_4OH$  (简记作  $FcacacshH_2$ ), 该配体分别与 *d*-过渡、II B 族及主族金属乙酸盐反应, 合成了几个中性固体配合物。经元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱、氢核磁共振谱、穆斯堡尔谱、摩尔电导测定对配合物进行表征并研究其性质。

关键词: 二茂铁 四齿配体 金属配合物

含配位功能基的二茂铁衍生物及其金属配合物因具有催化、生物活性而引起化学工作者的重视。近年来文献<sup>[1-6]</sup>已报道一些含二茂铁基的金属配合物。我们曾制得二茂铁甲酰丙酮与乙二胺的单缩合产物及它的希土配合物<sup>[7]</sup>。本文报道具二茂铁基四齿配体的合成及它的 *d*-过渡、II B 族和主族金属配合物。合成路线如下:



( $M = Ti, n = 1, x = 1, y = 1$ ;  $M = Pb, Cd, Ni, n = 2, x = 0, y = 1$ ;  $M = Zn, Mn, Co, n = 2, x = 1, y = 2$ )

## 实 验

### 一、测试仪器

IR 用岛津 IR-450 型分光光度计测得, KBr 压片制样。UV-Vis 用岛津 UV-240 型仪测出, 样品浓度约  $10^{-5}$  mol/L。 $^1\text{H}$ NMR 用 JNM-90Q 型仪测定, TMS 为内标,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  作溶剂。 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 用 Oxford INS·MS500 型仪测得, 放射源为  $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ , 强度 25mCi, 化学位移值相对于室温的  $\alpha\text{-Fe}$  谱线中心。摩尔电导用上海 DDS-11A 型仪测量, 溶剂 DMF, 样品浓度  $10^{-4}$  mol/L, 温度  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

### 二.原料的制备

乙酰基二茂铁、二茂铁甲酰丙酮按文献<sup>[1]</sup>方法制备。

$\text{FcacacshH}_2$  由二茂铁甲酰丙酮和水杨酰肼在甲醇中反应制得, 产率 65%, 熔点  $112\text{--}113^\circ\text{C}$ 。  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Fe}$  计算值(%): Fe 13.82, C 62.39, H 4.99, N 6.93。实测值(%): Fe 13.66, C 61.64, H 4.80, N 6.36。

### 三.金属配合物的合成

1.  $(\text{FcacacshH})_2\text{Zn}$  的合成: 将 1.48mmol  $\text{FcacacshH}_2$  和 0.74mmol  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  分别溶于 25ml 甲醇, 混合后搅拌回流 1h, 析出黄色固体。过滤, 滤饼先后用乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥。

2.  $(\text{Fcacacsh})\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的合成: 将 1.48mmol  $\text{FcacacshH}_2$  和 0.74mmol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  分别溶于 25ml 甲醇, 混合后加两滴三乙胺, 搅拌回流 3h, 析出黄色固体。过滤, 滤饼用乙醇、乙醚洗涤并干燥。

Pb、Co 配合物按方法 1 合成, Mn、Cd、Ti 配合物按方法 2 合成。

## 结果与讨论

### 一.配体和配合物的合成条件、组成及性质

$\text{FcacacshH}_2$  在甲醇中溶解度大, 需置冰箱中冷却才析出晶体。当它与 Zn、Pb、Co 的乙酸盐反应时, 易脱去质子与金属离子结合成中性配合物。但当金属为 Ti、Mn、Cd、Ni 时, 需加入少量有机碱(三乙胺)配体才脱去质子。各配合物对光、空气稳定, 也不吸潮。它们溶于 DMF 和 DMSO, 不溶于水、醇、酮、醚、氯仿等溶剂。元素分析(见表 1)表明, Ti、Ni、Cd、Pb 配合物中金属与配体的摩尔比为 1:1, Zn、Mn、Co 配合物为 1:2。

表 1 配合物的颜色、产率及元素分析数据 (%)

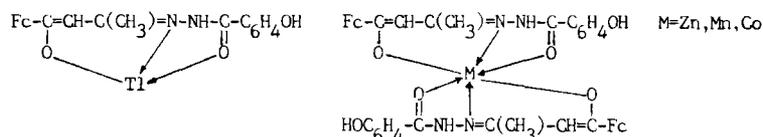
Table 1 Colour, Yields and Elemental Analysis Data of the Complexes

complexes	colour	yields(%)	M found		Fe found		N found	
			M calc.		Fe calc.		N calc.	
$(\text{FcacacshH})\text{Ti}$	yellow	76	33.46	33.64	8.84	9.17	4.65	4.62
$(\text{FcacacshH})_2\text{Zn}$	yellow	89	7.51	7.50	12.55	12.81	5.80	6.42
$(\text{FcacacshH})_2\text{Mn}$	yellow	50	6.44	6.37	12.67	12.97	5.73	6.50
$(\text{FcacacshH})_2\text{Co}$	brown	87	6.59	6.81	13.26	12.91	6.22	6.48
$(\text{FcacacshH})\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}$	yellow	71	33.18	33.03	9.14	8.90	4.53	4.60
$(\text{Fcacacsh})\text{Cd}$	yellow	45	21.47	21.84	11.00	10.85	5.86	5.42
$(\text{Fcacacsh})\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$	yellow	45	12.48	12.26	11.88	11.66	5.79	6.07

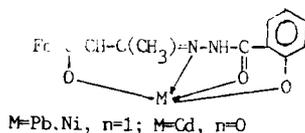
## 二. 红外光谱

FcacacshH<sub>2</sub> 在 1410、1100、1010、816、510、490cm<sup>-1</sup> 等处出现二茂铁基的特征吸收, 于 1380cm<sup>-1</sup> 有 -CH<sub>3</sub> 吸收峰, 770cm<sup>-1</sup> 处出现邻二取代苯环的 C-H 弯曲吸收。此外, 在 3350、3300cm<sup>-1</sup> 处有两个中强峰, 前者为酚羟基的 ν<sub>OH</sub>, 后者是 ν<sub>NH</sub>。出现在 1675cm<sup>-1</sup> 处的强峰属于 Ph-CO 吸收。在 1595cm<sup>-1</sup> 处, ν<sub>C=N</sub> 和苯环的 ν<sub>C=C</sub> 迭加, 形成一个强钝峰。酚羟基的 ν<sub>C-O</sub> 位于 1245cm<sup>-1</sup>, 而 1165cm<sup>-1</sup> 处则为烯醇的 ν<sub>C-O</sub>。上述结果不仅证实了配体的化学组成, 还表明它以烯醇式存在。

与配体相比, 配合物中除二茂铁基、ν<sub>CH<sub>3</sub></sub>、δ<sub>CH</sub> 及 ν<sub>N-H</sub> 等峰基本未移动外, 其他吸收峰均不同程度地发生位移。可见配体与金属配位时产生了电荷转移, 改变了某些键的力常数。对 Tl、Zn、Mn、Co 配合物而言, 连结苯环的 ν<sub>C=O</sub> 向低波数位移 13-15cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=N</sub> 由 1595cm<sup>-1</sup> 移至 1560-1570cm<sup>-1</sup>, =C-OH 的 ν<sub>C-O</sub> 也向低波数移动 9-13cm<sup>-1</sup>, 此外, 还在 430、370cm<sup>-1</sup> 附近出现 ν<sub>M-N</sub>、ν<sub>M-O</sub> 新峰, 表明羰基氧原子、亚胺基氮原子及烯醇羟基脱质子后的氧原子均与金属离子配位。结合元素分析结果, 可知这几个配合物中, FcacacshH<sup>-</sup> 作为三齿配体配位, 配合物的结构 (式中 Fc = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) 应为:



就 Pb、Cd、Ni 配合物而论, 除 ν<sub>C=O</sub>、ν<sub>C=N</sub> 及 =C-OH 的 ν<sub>C-O</sub> 明显向低波数位移外, 酚羟基的 ν<sub>C-O</sub> 亦向低波数位移 8-11cm<sup>-1</sup>。由此可知, 这三个配合物中, Fcacacsh<sup>2-</sup> 作为四齿配体, 通过羰基氧、亚胺氮、烯醇和酚羟基脱质子后的两个氧与金属离子配位, 形成电中性四配位化合物。此外, Pb、Ni 配合物在 3420cm<sup>-1</sup> 处出现一宽峰, 1685cm<sup>-1</sup> 处有一弱的 δ<sub>HOH</sub> 吸收, 暗示这两个配合物中含结晶水。综上所述, Pb、Cd、Ni 配合物的结构应为:



## 三. 紫外可见光谱

在 DMF 介质中, 自由配体有三个吸收带, 其吸收波长及摩尔消光系数分别是: λ<sub>max</sub> = 268nm (ε = 1.41 × 10<sup>4</sup>), 310nm (ε = 1.12 × 10<sup>4</sup>), 374nm (ε = 0.88 × 10<sup>4</sup>), 第一个吸收带由二茂铁基的 π-π\* 跃迁引起, 第二个为 HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONH-体系的 π-π\* 跃迁吸收, 第三个归属为 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(OH)=CHC(CH<sub>3</sub>)=NNH-共轭体系的电子跃迁带。当它与金属配位后, 仍为三个吸收带, 其中第一带位移较小, 但 ε 值有所增加, 第二带红移 6-10nm, 且 ε 明显增大, 第三带则显著红移 (16-29nm), ε 值也增大。上述结果表明: ①配体与金属配位时引起了电荷转移, 该结果与红外光谱一致; ②配位后不仅使金属邻近的键受到影响, 而且还可通过碳链传递到远离金属的二茂铁基上, 这可从配位后二茂铁基 π-π\* 跃迁带的位移及 ε 值增大上看出; ③第三带较第二带红移更显著, 可能是由于 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(OH)=CHC(CH<sub>3</sub>)=N-体系与金属螯合时, 螯合环中共轭体系发生电荷平均化作用。

#### 四、质子核磁共振谱

测定了配体及 Tl、Co、Cd 配合物的  $^1\text{H}$ NMR。配体出现如下质子信号： $\delta(\text{ppm})=2.0$ 、4.1–4.5、4.7、5.6、7.0–7.8、11.0 及 11.8，分别为  $-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_3\text{H}_4-$ 、 $=\text{CH}-$ 、 $>\text{NH}$ 、 $\text{Ph}-\text{H}$ 、 $=\text{C}-\text{OH}$  及  $\text{Ph}-\text{OH}$  的质子共振。以上数据证实配体以烯醇式存在。Tl 配合物出现的质子信号有：2.0( $-\text{CH}_3$ )、4.0–4.6( $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_3\text{H}_4-$ )、5.0( $=\text{CH}-$ )、5.8( $>\text{N}-\text{H}$ )、6.8–7.7( $\text{Ph}-\text{H}$ )、12.0( $\text{Ph}-\text{H}$ )ppm。Co 配合物为 2.1( $-\text{CH}_3$ )、3.6–4.2( $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_3\text{H}_4-$ )、4.6( $=\text{CH}-$ )、5.4( $>\text{N}-\text{H}$ )、6.9–7.7( $\text{Ph}-\text{H}$ )及 11.7( $\text{Ph}-\text{OH}$ )ppm。Cd 配合物有：2.0( $-\text{CH}_3$ )、3.4–4.0( $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_3\text{H}_4-$ )、4.7( $=\text{CH}-$ )、5.5( $>\text{N}-\text{H}$ )及 6.8–7.7( $\text{Ph}-\text{H}$ )ppm。由上述数据可知，Tl 和 Co 配合物中均无烯醇质子峰，它们的配位情况相同；Cd 配合物中烯醇及酚羟基质子峰都消失，可见配位时两处质子都脱去。以上结果与红外光谱一致。从  $^1\text{H}$ NMR 还可看出，由于配体与金属离子的配位作用，对各基团上质子的环境有所影响，表现在配位后质子信号不同程度地发生了位移。

#### 五、 $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer 谱

配体及各配合物的  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 谱相似，均为基本对称的四极分裂双峰，其化学位移 ( $IS$ )和四极裂距 ( $QS$ )数据见表 2。由表 2 可知，配体及配合物的  $IS$  值相近，位于典型的抗磁性低自旋共价铁 (II) 的数值范围内<sup>[8]</sup>。Fcacash $\text{H}_2$  的  $IS$  值与二茂铁相同，而  $QS$  值小于后者。文献<sup>[9]</sup>指出，当茂环上连有拉电子取代基后，会使铁核外  $d$  电子的电场梯度减小，而对铁核处  $s$  电子的影响不大。本文的结果与文献一致。当 Fcacacsh $\text{H}_2$  与金属配位时，由于发生了配体向中心原子的电荷转移作用，该作用沿共轭链传递，使得铁核处  $d$  电子密度有所降低，以致铁核处  $s$  电子总密度略有增加，因此配合物的  $IS$  值比自由配体有减小趋势。配合物的  $QS$  值大都大于配体 (Co 配合物例外)，说明形成配合物后，铁核周围电子云偏离球对称的程度比自由配体大。

表 2 配体及配合物的  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 参数  
及摩尔电导率 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Table 2  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Parameters and Molar Conductivities  
of the Ligand and the Complexes

ligand or complexes	$IS(\text{mm}/\text{s})$	$QS(\text{mm}/\text{s})$	molar cond.	ligand or complexes	$IS(\text{mm}/\text{s})$	$QS(\text{mm}/\text{s})$	molar cond.
Fcacacsh $\text{H}_2$	0.440	2.210	40.0	(Fcacacsh $\text{H}_2$ )Co	0.435	2.181	53.6
(Fcacacsh $\text{H}$ )Tl	0.438	2.243	49.0	(Fcacacsh)Pb $\cdot$ $\text{H}_2\text{O}$	0.437	2.229	39.6
(Fcacacsh $\text{H}_2$ )Zn	0.438	2.243	51.7	(Fcacacsh)Cd	0.436	2.230	38.7
(Fcacacsh $\text{H}_2$ )Mn	0.437	2.234	37.3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_3\text{H}_5$ <sup>[7]</sup>	0.44	2.40	—

#### 六、摩尔电导率

测得配体及配合物的摩尔电导率见表 2。配合物的摩尔电导率比在同等条件下测得的 1:1 型电解质小得多，而与自由配体相似，表明它们均为非电解质。

## 参 考 文 献

- (1) 今井弘等, 日本化学杂志, **91**, 452 (1970) .
- (2) Paushkin, Ya. M. et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 2379 (1969).
- (3) Imai, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47**, 2497 (1974).
- (4) 张国敏等, 无机化学, **1**, 122 (1985).
- (5) 张伦等, 化学学报, **47**, 408 (1989).
- (6) 张伦等, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **18**(2), 127 (1988).
- (7) 胡培植等, *Polyhedron*, **8**, 2459 (1989).
- (8) Gibb, T.C., *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, John Wiley, New York, P.76 (1976)
- (9) Lukas, B. et al., *J. Organomet. Chem.*, **256**, 103 (1983).

**STUDIES OF *d*-TRANSITION, II B GROUP AND MAIN  
GROUP METAL COMPLEXES WITH CONDENSED PRODUCT OF  
FERROCENOYLACETONE  
AND SALICYLOYLHYDRAZINE AS LIGAND**

Hu Peizhi   Zhang Lun   Ji Licai   Lu Wenjin

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Chen Yilong   Xu Binfu

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

A new quatedentate ligand  $C_5H_5FeC_5H_4C(OH)=CHC(CH_3)=NNHCOC_6H_4OH$  ( $FcacacshH_2$ ) was prepared by the condensation of ferrocenoylacetone and salicyloylhydrazine in methanol and its *d*-transition, II B group and main group metal complexes ( $FcacacshH_x$ )<sub>y</sub>M (M = Tl, x = 1, y = 1; M = Pb, Cd, Ni, x = 0, y = 1; M = Zn, Mn, Co, x = 1, y = 2) were synthesized via the reaction of  $FcacacshH_2$  with relevant metal acetate. The IR, UV-Vis, <sup>1</sup>HNMR, <sup>57</sup>Fe Mossbauer spectra and molar conductance of the ligand and the complexes were studied.

**Keywords:** ferrocene   quatedentate ligand   metal complex