

含二茂铁基希夫碱及其配合物的研究

孙红随* 马永祥** 殷元骥

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

本文报道了含二茂铁基希夫碱-1,2-亚乙基双(二茂铁甲酰基异丙亚胺)及其某些 *d*, *f* 过渡金属配合物的合成, 并对其结构进行了表征。

关键词: 二茂铁衍生物 希夫碱 配合物

前 言

某些 *d* 过渡金属, 特别是钴的希夫碱配合物作为氧载体已有很多报道^[1-5], 但含二茂铁基的希夫碱及其配合物报道尚少。本文合成了 1,2-亚乙基双(二茂铁甲酰基异丙亚胺)及其某些 *d*, *f* 过渡金属配合物。

实 验

仪器与试剂: *d* 过渡金属醋酸盐为 AR 试剂。无水 *f* 过渡金属氯化物由相应的氧化物制得。乙二胺 (AR) 经减压蒸馏后使用。乙酰乙酰基二茂铁由乙酰基二茂铁与乙酸乙酯在氨基钠存在下于苯中缩合所得。IR 测定采用 NIC-5DX 红外分光光度计, KBr 压片。核磁共振仪为 PMX-60 型, 以 TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂。配合物磁矩是由测定其室温磁化率计算所得。

制备: 配体 1,2-亚乙基双(二茂铁甲酰基异丙亚胺)(H_2L)由乙酰乙酰基二茂铁与乙二胺(摩尔比 2:1)在绝对甲醇中回流, 以冰醋酸调 pH 值为 6 所得, 甲苯中重结晶。收率 84%, m.p. 187.5°C, 元素分析 (%): C, 63.78; H, 5.60; N, 5.06。计算值 ($\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{Fe}_2$): C, 63.85; H, 5.72; N, 4.97。

ML(M 为 *d* 过渡金属)由 H_2L 与相应金属醋酸盐(1:1)在无水甲醇和 CH_2Cl_2 (体积比 1:3)中反应所得。LnLCl (Ln 为 *f* 过渡金属)由 H_2L 与相应金属氯化物在无水乙醇中回流制得。

结 果 与 讨 论

H_2L 易溶于极性溶剂, 配合物溶于 DMF, DMSO, CH_2Cl_2 中, 微溶于乙醇。元素分析见表。

本文于1990年5月28日收到。

* 通讯联系人。

** 兰州大学化学系。

在 ^1H NMR 谱中, H_2L , CuL 及 LuLCl 的 δ_{CH_3} 约 1.9ppm, δ_{CH} 约 3.5ppm, $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 约 4.0ppm, 3,4 位 $\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ 约 4.2ppm, 2,5 位 $\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ 约 4.6ppm, δ_{CH} 约 5.2ppm, H_2L 出现 δ_{NH} 10.8ppm.

在 IR 谱中, H_2L 出现 $\nu_{\text{N-H}}$ 3100cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1599cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1557cm^{-1} , $\delta_{\text{N-H}}$ 1520cm^{-1} . 与 H_2L 相比, ML 的 IR 则有明显不同. $\nu_{\text{N-H}}$ 及 $\nu_{\text{C=O}}$ 消失, 新的吸收峰 $\nu_{\text{C=N}}$ 1504cm^{-1} 及 $\nu_{\text{C-O}}$ 1290cm^{-1} 出现, 这表明在 ML 中, 配体以“烯醇”式与 M 配位. 而在 LnLCl 中, 虽未出现 $\nu_{\text{N-H}}$, 但 $\nu_{\text{C=O}}$ 1595cm^{-1} 及 $\nu_{\text{C=C}}$ 1530cm^{-1} 出现, 配位的结果使其向低波数移动, 表明在 LnLCl 中, 配体以“酮式”与 Ln 配位.

在室温下, ZnL 和 NiL 表现为抗磁性, CuL 和 CoL 的磁矩为 1.9B.M., 说明 CuL 和 CoL 中只有一个未成对电子, 这种低自旋 CoL 为平面四方结构⁽⁶⁾. 最近, ML 的这种结构已用 X 单晶所证实.

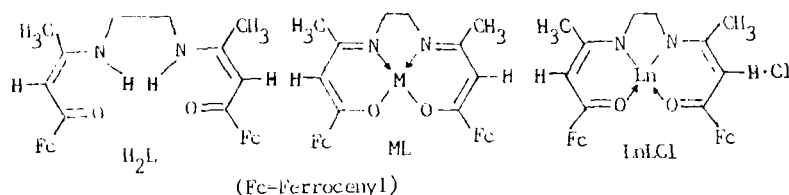
由上述分析, 可推测配体及配合物的配位方式如图.

表 配合物的收率及元素分析

Table Yields and Elemental Analyses of Complexes

complex	formula	yield(%)	elemental analyses(%) ^a			
			C	H	N	Cl
CuL	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Cu}$	83	57.87 (57.57)	4.77 (4.83)	4.59 (4.48)	—
ZnL	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Zn}$	83	57.62 (57.40)	4.83 (4.82)	4.94 (4.46)	—
CoL	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Co}$	75	58.02 (58.00)	4.88 (4.87)	4.50 (4.51)	—
NiL	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Ni}$	88	58.01 (58.02)	4.79 (4.87)	4.62 (4.51)	—
$\text{LaLCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClFe}_2\text{La}$	75	47.90 (47.74)	4.44 (4.28)	3.90 (3.71)	4.56 (4.70)
GdLCl	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClFe}_2\text{Gd}$	71	47.72 (47.72)	4.28 (4.28)	3.91 (3.71)	4.90 (4.70)
TbLCl	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClFe}_2\text{Tb}$	70	47.91 (47.62)	4.00 (4.27)	3.99 (3.70)	4.69 (4.69)
LuLCl	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClFe}_2\text{Lu}$	65	47.11 (46.63)	4.13 (3.91)	3.55 (3.63)	4.33 (4.59)

a. Calculated values are given in parenthesis.



参 考 文 献

- [1] Floriani, C., Calderazzo, F., *J. Chem. Soc., A*, 946(1969).
[2] Bertini, I., Sacconi L., et al., *Inorg. Chem.*, **11**, 1323(1972).
[3] Chen, L. S., Cummings, S. C., *Inorg. Chem.*, **17**(9), 2359(1978).
[4] Kwiatkowski, E., Kwiatkowski, M., *Inorg. Chem. Acta*, **42**, 197(1980).
[5] Elder, R.C., *Aust. J. Chem.*, **31**, 35(1978).
[6] Calvin, M., Balles, R.H., Willmarth, W.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2254(1946).

STUDIES OF SCHIFF BASE COMPLEXES CONTAINING FERROCENYL GROUPS

Sun Hongsui Ma Yongxiang Yin Yuanqi

(Lanzhou Institute of Chemical Physics Academia Sinica, Lanzhou 730000)

A Schiff base compound, 1,2-ethylbis(ferrocenyl isopyridenimine) [H_2L] and its some *d*, *f* transition metal complexes have been prepared. Their structures have been suggested using elemental analyses, IR, 1H NMR spectra and magnetic moments.

Keywords: ferrocene derivative complexe Schiff base compound