

研究简报

N-水杨酰基二茂铁乙酮腙金属(II)
配合物的合成及表征

张洪云 陈东立 王松波 车得基 陈建勋

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

关键词: 水杨酸酰肼 乙酰基二茂铁 二茂铁乙酮腙 配合物

二茂铁芳酰腙具有较强的生理活性, 能与细胞中的过渡金属离子形成稳定的配合物, 抑制许多酶催化反应。它与金属离子容易形成深色配合物, 常用于分析化学和金属离子萃取剂。水杨酰基二茂铁乙酮腙的甲酰基邻位存在一个有配位能力的酚基, 有可能产生新形式配位⁽¹⁾, Patil⁽²⁾和 Hundekar⁽¹⁾已分别报道了水杨酰基二茂铁乙酮腙的一些过渡金属配合物。本文合成了该配体的 Zn(II)、Cd(II)和 Pb(II)的配合物, 用元素分析、IR 光谱、UV 光谱、TG-DTA 和 NMR 谱进行了表征。

实 验 部 分

一.合成配体: 乙酰基二茂铁按文献[3]方法合成, 改进了提纯方法。水杨酸甲酯参考文献[4]方法合成。水杨酰肼参考文献[5], 以无水乙醇作溶剂, 用水杨酸甲酯与水合肼合成, 产率 74%。配体是参考文献[6]合成, 用无水乙醇作溶剂, 水杨酰肼与乙酰基二茂铁按等摩尔在水浴中回流 7hr, 得大量橙红色结晶, 冷却, 抽滤, 用无水乙醇重结晶, 产率为 91%。

二.合成配合物: 取 3.0mmol 配体用 100ml 无水乙醇加热溶解, 滴加 1.5mmol $M(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zn}^{2+}$ 和 Cd^{2+})的 20ml 无水乙醇溶液, 水浴中加热回流直至出现沉淀再回流 1hr., 冷却, 过滤, 以热无水乙醇洗 5 次, 低温干燥。以 95%乙醇作溶剂, 用同样方法制备铅的配合物。

表 1 配体及配合物的物理性质和元素分析结果

Table 1 Physical Property and Elemental Analyses of Ligand and Coordination Compound

compound	m.p. (°C)	colour	yield (%)	results of elemental analyses		
				C	H	N
HL	237	orange-red	91	62.71(63.02)*	5.02(4.98)	7.72(7.74)
$\text{ZnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	276	orange-yellow	89	55.78(55.41)	4.23(4.62)	6.83(6.80)
CdL_2	282	orange-red	60	54.64(54.67)	4.14(4.11)	6.75(6.71)
PbL_2	279	red	57	48.70(49.09)	3.83(3.69)	5.87(6.03)

* Numerical values are calculate values in the brackets.

结 果 与 讨 论

配体和配合物的元素分析结果和有关物理性质见表1, 实测值与理论计算值相符合, 表明配合物中配体与金属离子是以2:1结合的。配体和配合物的主要IR吸收频率见表2, 配体的IR光谱在3247和1626 cm^{-1} 分别出现了 $\nu_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收峰, NMR谱在11.2ppm处有N-H的质子峰, 这说明游离配体是以酮式存在。配合物的IR光谱中 $\nu_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰消失, 且出现了 $\nu_{\text{C=N-N=C}}$ 和 $\nu_{\text{C-O}}$ 的新吸收峰, 同时 $\nu_{\text{C=N}}$ 的吸收峰红移了9-20 cm^{-1} 。其NMR谱中, 与甲亚胺基相连的 CH_3 质子峰一般都向低场有弱的位移, N-H质子吸收峰消失^[2], 这都说明配体参于配位时以烯醇式出现, 以甲亚胺的氮原子和酰胺的氧原子与金属离子配位^[2]。配合物的IR光谱在411-418 cm^{-1} 出现了 $\nu_{\text{M-N}}$ 吸收峰, 说明有新配位键生成, 估计在400 cm^{-1} 以下还会有 $\nu_{\text{M-O}}$ 吸收峰, 由于摄谱范围有限, 此峰无法观察。由OH的IR光谱 $\nu_{\text{O-H}}$ 发生红移和NMR谱O-H质子峰向低场位移证明, 酰胺基上的氮与苯环上OH的氢形成分子内氢键。配体和配合物的IR光谱和NMR谱都分别观察到了二茂铁的各个特征吸收峰和特征质子峰。配合物的紫外可见光谱与配体相比, K吸收带和荷移吸收带都发生了红移, 说明生成配合物增大了体系共轭程度^[1]。配体和配合物在267nm附近都出现了B吸收带。配体和配合物的熔点也都是分解温度, 随后连续分解失重。配合物由于生成稳定的螯环, 都比配体有较高的热稳定性。

表2 配体和配合物的主要IR吸收频率(cm^{-1})^{*}

Table 2 Important Infrared Absorption for the Ligand and Coordination Compound(cm^{-1})^{*}

compounds	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N-N=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	enol $\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{N-N}}$	$\nu_{\text{M-N}}$
HL	3247(s)	1626(vs)	—	1534(vs)	—	917(s)	—
$\text{ZnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	1607-1569(vs)	1525(vs)	1330(v)	921(m)	418(w)
CdL_2	—	—	1607-1568(vs)	1520(vs)	1329(v)	918(m)	416(w)
PbL_2	—	—	1598(vs)	1522(vs)	1320(v)	918(m)	411(w)

* vs = very strong, s = strong, m = middle, w = weak

参 考 文 献

- (1) Hundekar, A.M. et al., *Indian J. Chem.*, **23A**, 477-479 (1984).
- (2) Patil, S.R. et al., *Inorganica Chem. Acta*, **63**, 261-265 (1982).
- (3) Graham, P.J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3416(1957).
- (4) 韩个甸, 有机化学制备手册(上卷), 化学工业出版社, 北京, 279(1985).
- (5) Kachhawaha, M.S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**(4), 361-363 (1963).
- (6) Markopoulos, J., *Inorganica Chimica Acta*, **122**, L15-17 (1986).

**SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF METAL (II)
COORDINATION COMPOUND OF N-SALICYLOYL
ACETOFERROCENYL HYDRAZONE**

Zhang Hongyun Chen Dongli Wang Songbo Che Deji Chen Jianxun

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Several new coordination compound of N-salicyloyl acetoferronyl hydrazone with metal ions Zn(II), Cd(II) and Pb(II) are synthesized for the first time and characterized by their elemental analysis, IR, UV, H^1 NMR spectral and TG-DTA studies. The ligand coordinates these metals through azomethine nitrogen and amide oxygen in enol form. The coordination compound are much more thermostable than the ligand because of forming the chelate ring.

Keywords: salicyloyl hydrazine acetyferrocene acetoferrocenyl hydrazone
coordination compound