二茂铁甲酰丙酮缩氨基硫脲金属配合物研究

胡培植* 季立才 王亚夫 张 伦

(武汉大学化学系,武汉 430072)

将二茂铁甲酰丙酮与硫代氨基脲在水-乙醇介质中进行缩合反应,得金属有机多齿配体 C₅H₅FeC₅H₄COCH₂C (CH₃) = NNHCSNH₂(简记作 FcTS),该配体分别与*d*-过渡金属[Cu(II),Co (II),Ni(II),Mn(II)],IIB 族金属[Zn(II),Cd(II)]及主族金属[Pb(II)]乙酸盐反应,合成了分 子式为(FcTS)M (CH₃COO)₂的7个新型配合物。经元素分析、IR、UV-V is, ¹H HM R、摩尔电导及 固体电导的测定对配合物组成、结构、波谱性质和导电性能进行了研究。

关键词: 二茂铁衍生物 金属有机配体 配合物 合成与性质

二茂铁衍生物及其金属配合物由于特殊的夹心结构、稳定的性能、广泛的用途及其潜在的 应用前景而一直为许多化学工作者所关注。近年来,作者已报道具二茂铁基的以N、O 为配位 原子的多齿配体及它们的金属配合物^[1,2],本文则介绍以N、O、S 为配位原子的多齿金属有机 配体的 *d*-过渡、IIB 族及主族金属配合物。配体及配合物的合成路线如下:

 $C_{3}H_{5}FeC_{5}H_{4}COCH_{2}COCH_{3}+ H_{2}NNHCSNH_{2} \frac{H_{2}O - C_{2}H_{3}OH}{CH_{3}COOH}$ $C_{3}H_{5}FeC_{5}H_{4}COCH_{2}C(CH_{3}) = NNHCSNH_{2} + H_{2}O$ (FcTS) $2FcTS + M(OCOCH_{3})_{2} \frac{CH_{3}OH - DMF}{(FcTS)_{2}M(OAc)_{2}}$ $[M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), OAc = CH_{3}COO^{-}]$

实验部分

一.测试仪器及实验条件

红外光谱系岛津 \mathbb{R} -450 型分光光度计, KBr 压片制样; 紫外-可见光谱用岛津UV-240 型 分光光度计, 溶剂DM F, 样品浓度 5 × 10⁻⁵ molL; 氢核磁共振谱用 JNM -90Q 型仪测定, TM S 作内标, (CD₃)₂SO 作溶剂; 摩尔电导率用上海DD S-11A 型仪测量, 溶剂DM F, 样品浓度 10⁻⁴ molL, 温度 25 ± 1 ; 固体电导用自制的设备测量。

二.配体的制备

1)乙酰基二茂铁、二茂铁甲酰丙酮按文献方法^[3]制备。氨基硫脲及各种金属乙酸盐均为市 售化学纯试剂。

* 收稿日期: 1994-12-05。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:胡培植,男,48岁,副教授,现从事金属有机化学、配位化学研究工作。

2) FcTS 的制备: 将 2.70 g (10 mm o l) 二茂铁甲酰丙酮溶于 50 m l 乙醇, 另将 0.91 g (10 mm o l) 氨基硫脲溶于 40 m l 蒸馏水, 搅拌下使上述二者混合, 加入 2 m l 冰乙酸, 搅拌回流 2 h 后放置过夜, 析出黄色固体物。过滤, 滤饼先后用无水乙醇, 无水乙醚各洗涤三次, 真空干燥后样重 2.24 g, 产率 65%, 熔点 156-158 。元素分析 C₁₅H₁₇N O SFe 计算值(%): Fe 16.27, N 12.25, C 52.49, H 4.99; 实测值(%): Fe 15.99, N 11.80, C 52.03, H 4.95,

三 · (FcTS) 2Cu (OAc) 2 的合成

将 0.20 g(1 mmol)Cu (OA c)₂·H₂O 的 20 m 1 甲醇溶液滴加入 0.69 g(2 mmol)FcTS 的 5 m 1 DM F 溶液中, 室温下搅拌 10 h, 析出黑色产物。过滤, 滤饼用无水乙醇、无水乙醚先后各洗涤三次, 真空干燥后得目标产物。

Co(II)、Ni(II)、Mn(II)、Zn(II)、Cd(II)及Pb(II)配合物的合成同上法类似。

结果与讨论

一.配合物的组成及物理性质

配合物的产率及元素分析结果见表 1。结果表明, 配合物中 FcTS 与金属离子的摩尔比均为 2 1, 配合物中都含有两个乙酸根。

表1 配合物的产率(%)及元素分析数据(%)

com p lexes	y ie ld s	Fe+M found(calc)	N found(calc)	C found(calc)	H found(calc)
$(FcTS)_2Cu(OAc)_2$	63	19.89(20.19)	9. 93 (9. 68)	46 68(47.04)	4 88(4 64)
$(FcTS)_2Co(OAc)_2$	45	20 06(19 76)	10 06(9 74)	46 83(47.29)	4 43 (4 67)
$(FcTS)_2Ni(OAc)_2$	43	20 20(19 74)	10 27(9,74)	46 54(47.31)	4 45 (4 67)
$(FcTS) M n (OAc)_2$	33	19. 70(19. 39)	9. 36(9. 78)	46 85(47.51)	4 51 (4 69)
$(FcTS)_2Zn (OAc)_2$	27	20 69(20 36)	10 40(9 66)	46 81 (46 94)	4. 25(4. 64)
$(FcTS)_2Cd(OAc)_2$	42	23 98(24 44)	9, 32(9, 17)	43 84 (44 53)	3 98(4 40)
$(FcTS)_2Pb(OAc)_2$	33	31. 12(31. 52)	9 17(8 31)	39. 72 (40. 36)	3 68 (3 99)

Table 1 Yields and Elemental Analysis Data of the Complexes

配合物均为黑色粉末固体,室温下对光,空气稳定,不吸潮。它们溶于DMF及DMSO,难 溶于水及乙醇乙醚,丙酮、氯仿等溶剂中。

二.红外光谱

配体及配合物的部分红外吸收频率见表 2。自由 FcTS 出现如下特征吸收: 3420, 3180 (w_{F-H}), 1660($w_{C=0}$), 1580($w_{C=N}$), 1510(δ_{t-H}), 1374(δ_{H_3}), 1180($w_{C=S}$), 1110, 1007, 830, 496 (CsH₃FeC₃H₄-) cm⁻¹, 证实了它的组成。未见到羟基和巯基吸收峰, 可知 FcTS 在固态时以酮 式而不是烯醇式出现。3180 cm⁻¹处的氨基吸收峰发生劈裂, 表明该配体中氨基氢原子与电负 性较强的O_NN或S原子形成了分子内或分子间氢键^[4]。

当 FcTS 与金属配位后,一些吸收峰发生了显著位移且多数峰形变宽。这些变化可能因如下因素引起:其一,配位时发生了配体与金属间电荷的转移,改变了某些键的力常数,使其吸收频率及峰形发生变化;其二,由于吸收频率的变化,导致某些吸收峰叠加,从而使峰形变宽;其三,配合物中乙酸根在 1510-1545 cm⁻¹及 1410-1450 cm⁻¹处的两个强而钝的吸收峰也会与其

他吸收峰叠加。

Table 2	Sign if ican t IR /	Absorption Fre	equencies (cm ⁻	¹) of the L igan	d and the Complexes
ligand or complexes	V C= 0	$\mathcal{V} = N$	VC= S	Cp-Fe*	CH 3COO
FcTS	1660	1580	1180	496	-
$(FcTS)_2Cu(OAc)_2$	1650	1590	1140	488	1512, 1444
$(FcTS)_2Co(OAc)_2$	15	96	1150	490	1535, 1420
$(FcTS)_2Ni(OAc)_2$	15	95	1164	490	1512, 1440
(FcTS) ₂ M n (OA c)	2 1658	1590	1165	488	1514, 1447
$(FcTS)_2Zn (OAc)_2$	1657	1590	1160	488	1530, 1440
(FcTS) ₂ Cd(OAc)	1657	1595	1140	490	1545, 1440
$(FcTS)_2Pb(OAc)_2$	1656	1590	1150	488	1510, 1440

表 2 配体与配合物的重要 IR 吸收频率(\mathbf{m}^{-1})

Cp denotes cyclopentadienyl ring : overlapping peak of $w_{c=0}$ and $w_{c=N}$

从红外图谱观察到: 与自由配体相比, Co 和N i 配合物中 $v_{c=0}$ 向低波数位移了约 65 cm⁻¹, $v_{c=N}$ 向高波数位移约 15 cm⁻¹, 两峰叠加形成一极强的宽峰, $v_{c=s}$ 则向低波数位移 16-30 cm⁻¹。 Cu 配合物中 $v_{c=0}$ 、 $v_{c=N}$ 及 $v_{c=s}$ 也不同程度发生了位移, 其中 $v_{c=0}$ 虽只移动了 10 cm⁻¹, 但该峰却 出现了分岔, 这暗示羰基上氧原子与铜离子间存在电荷转移作用。综上所述, 在Cu、Co、N i 配 合物中 FcTS 通过其羰基O 原子、亚胺基N 原子及硫酮基S 原子与中心离子配位, 推测这三 个配合物的结构为:

$$\begin{bmatrix} C_{5}H_{5}FeC_{5}H_{4}CCH_{2}C(CH_{3}) = NNHCNH_{2} \\ O & S \\ M \\ S & O \\ H_{2}NCNHN = C(CH_{3})CH_{2}CC_{5}H_{4}FeC_{5}H_{5} \end{bmatrix}^{2+} (CH_{3}COO^{-})_{2}$$

在M n, Zn, Cd, Pb 配合物的红外图谱中, $w_{\varepsilon} \sim D$ $w_{\varepsilon} \sim s$ 吸收峰的位移与Cu, Co, N i 配合物类 (U, 但 $w_{\varepsilon} \sim o$ 的变化很小(仅 2-4 cm⁻¹),可知这四个配合物中, FcTS 仅通过亚胺基N 原子及硫 酮基 S 原子与金属配位,而羰基O 原子未参加配位。它们的可能结构为:



从表 2 还可看到, 因配位作用还会影响远离中心离子基团的红外吸收, 如Cp-Fe 吸收频率在配合物中略向低波数位移(6-8 cm⁻¹)。

三.紫外-可见光谱

配体及配合物的紫外-可见光谱数据列于表 3。为了确定各吸收带的归属,在同等条件下 测定了氨基硫脲的紫外-可见光谱,它在 267 nm 处有一强吸收带。文献^[5]报道二茂铁的电子吸 收谱主要有三个吸收带,其中带 I 最强,为茂环的 ππ^{*} 跃迁带,带 II、带III均较弱,前者为铁原 子与茂环间的d·MO⁺跃迁带, 后者则为铁原子的d-d⁺跃迁带。本工作测定 FcTS 也有三个吸收带, 其中带 I 强度最大, 带 II 中强, 带III很弱。从它们的位置及强度可知:带 I 应为 $C₃H₃FeC₃H₄CO-及 H₂NCSN HN =C <math>\pi \pi^{*}$ 跃迁吸收的叠加, 带 II 为它们 n- π^{*} 跃迁吸收的加 和, 而铁与茂环间的d·MO⁺跃迁带被此带淹没, 带III则为铁原子的d-d⁺跃迁吸收, 它的强度 $太小, 其 <math>\epsilon$ 值难以确定。

由表 3 数据还可看到, 在DM F 溶液中 FcT S 主要以酮式结构存在, 因若以烯醇式存在, 则 配体便成为共轭大 π 体系, 那么它应在更长的波长处出现极强的 $\pi\pi^{1}$ 跃迁吸收^[2]。

当 FcTS 与金属离子配位后, 各吸收带的强度明显增加(其中带III被带 II 淹没), 表明配体 与中心离子间发生了电荷转移作用。有趣的是, Cu、Co、N i 配合物带 II 的位移较其他金属配合 物更为明显, 表明其电荷转移作用更强, 这可能是由于上述三个金属离子均与配体中O、N、S 原子配位, 而其他金属离子仅与N、S 原子配位而引起的差异。该结果进一步证实了由红外光 谱所推测的配合物存在两种不同的化学结构。

表 3 配体及配合物的紫外-可见光谱、摩尔电导(S·cm²·mol⁻¹)及固体电导(S·cm⁻¹)数据

Table 3 UV-V is Data, M olar Conductivities $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{cm}^2 \cdot \mathbf{mol}^{-1})$ and Solid

ligand or	band I λ_{res} (nm) (6)	band II λ_{res} (nm) (ϵ)	band III	molar	so lid
complexes				conta	
FcTS	277 (26620)	321 (7070)	440-460	-	1. 8 × 10 ⁻⁹
$(FcTS)_2Cu(OAc)_2$	272 (31640)	346(17600) ^{sh}	-	68 0	1. 9 × 10 ⁻¹⁰
$(FcTS)_2Co(OAc)_2$	272 (38200)	365 (21430) ^{sh}	-	49.3	3. 3 × 10 ⁻¹⁰
$(FcTS)_2Ni(OAc)_2$	278 (37410)	370(17240)	-	49.0	1. 2×10^{-10}
$(FcTS)_{2}Mn(OAc)_{2}$	278 (34390)	325 (14290) ^{sh}	-	49.1	0.9×10^{-10}
$(FcTS)_2Zn (OAc)_2$	278 (31250)	324 (18080) ^{sh}	-	44.2	$2 7 \times 10^{-10}$
$(FcTS)_2Cd(OAc)_2$	277 (33720)	325 (20400) ^{sh}	-	58 8	0.7×10^{-10}
$(FcTS)_2Pb(OAc)_2$	277 (29540)	324 (10600) ^{sh}	-	50 0	1. 0×10^{-10}
$Cd(OAc)_2$	-	-	-	17.2	-

Conductivities $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{cm}^{-1})$	of the Ligand	and the Complexes
--	---------------	-------------------

sh denotes a shoulder.

四.质子核磁共振谱

配体及各配合物不同环境质子的化学位移值列于表 4。由表 4 可知,自由配体的'H NM R 谱中各种质子信号无论就其位置还是积分比例都与分子式相符,从而验证了它的组成及酮式 结构。其中-NH²的两个质子信号不为单峰,而是形成较宽的双峰,峰面积相等,这是因C-N

键有点双键性,使氮上两个质子不等价而引起的^[6]。另外,一N一NH一C一及-NH2的质子 信号均出现在较低的磁场,暗示这些质子与电负性较强的原子间形成了分子内或分子间氢键。 该结果与红外光谱提供的信息一致。

在 FcTS 与金属配位后, 其'H NM R 谱发生很大变化。首先, 位于 7.5-10.0 ppm 处的 □ - NH2及 = N - NH - C = 质子信号消失。这可能是因配位时破坏了氢键, 使其共振信号回到 较高的磁场。其次, 共振峰明显变宽。这可能是由于: (1) 某些质子信号的叠加; (2) 中心离子的 作用使质子核的自旋驰豫时间缩短致使谱线增宽。除了乙酸根及部分化合物的 一 N=C-CH3质子信号因与溶剂的信号叠加而不能通过积分线确定其氢原子个数外,其他

表 4 配体及配合物中质子的化学位移(δ ppm)

基团的质子信号可通过其位置及积分比例得以确定(见表 4)。

Table 4	Proton	Signals	(δppm)	of	the L igand and	the	Complexes
---------	--------	---------	----------------	----	-----------------	-----	------------------

ligand or complexes	proton signals
FcTS	1. 9(- CH ₃ , 3H), 3. 2(- CH ₂ -, 2H), 4. 2(C ₅ H ₅ , 5H), 4. 5($, 2H$),
	4 7(, 2H), 7. 5-8 0(- NH ₂ , 2H), 10 0($=$ NNHC= , 1H)
(FcTS) 2Cu (OA c) 2	1 8-3 0 ($CH_3 - C = N^-$, CH_3COO^-) , 3 0-3 8 (- CH_2 - , - NH_2 ,
	=NNHC $=$, 5H), 3 8-5 4(C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ ⁻ , 9H)
$(FcTS)_2Co(OAc)_2$	1. 8-3. 0 ($CH_3 - C = N^-$, $CH_3 COO^-$) , 3. 0-3. 7 (- CH_2 - , - NH_2 ,
	=NNHC $=$, 5H), 3 7-5 1(C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ -, 9H)
$(FcTS)_2Ni(OAc)_2$	1. 9 (- CH ₃ , 3H), 2. 2-2. 7 (CH ₃ COO ⁻), 2. 9-3. 8 (- CH ₂ -, - NH ₂ ,
	$=_{NNHC}$, 5H), 3 8-5 2(C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ -, 9H)
$(FcTS) M n (OA c)_2$	$ \begin{bmatrix} & & \\ 1 & 8-3 & 3 & (& CH_3C = N^- & , CH_3COO^-)^{\Delta}, 3 & 3-4 & 5 & (- & CH_{2^-} & , - & NH_2, & = NNHC = , \\ C_5H_5, 10 & H &), 4 & 5-6 & 0 & (FeC_5H_{4^-} & , 4H) \end{bmatrix} $
(FcTS) 2Zn (OA c) 2	$ \begin{array}{c} \\ 1 & 8-3 & 0 \ (\ CH_{3}C = N^{-} \ , \ CH_{3}COO^{-} \) \ , \ 3 \ 0-3 \ 8 \ (- \ CH_{2} - \ , \ - \ NH_{2} - \ , \\ \\ \end{array} $
	=NNHC $=$, 5H), 3 8-5 4(C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ -, 9H)
$(FcTS)_2Cd(OAc)_2$	1 8-2 7 ($CH_3C=N^-$, CH_3COO^-) , 2 7-3 9 (- CH_2 - , - NH_2 ,
	$-NNHC = , C_{5}H_{5}, 10H), 3 9-5 1(FeC_{5}H_{4}, 4H)$
$(FcTS)_2Pb(OAc)_2$	2 0 (- CH ₃ , 3H), 2 1-2 7 (CH ₃ COO ⁻), 2 7-3 6 (- CH ₂ -, - NH ₂ ,
	\neg NNHC \neg , \exists η , \exists 0 , \exists $2(C_{5}H_{5}FeC_{5}H_{4}-, 9H)$

: overlapped by the peak of the solvent

五.摩尔电导及固体电导

为了了解乙酸根是否与金属配位, 测定了配合物的摩尔电导率, 数据见表 3。结果表明它 们的摩尔电导率小于同等条件下测定的 1 2 型电解质^[7], 可知乙酸根与金属离子间存在一定 的配位作用, 使其难以完全离解。但它们的摩尔电导率均大于金属乙酸盐, 说明当 FcTS 与金 属配位后, 削弱了乙酸根与金属的配位作用, 而使其离解度有所增加。

配体及配合物的固体电导值见表 3。由测得的数据可知,该类配合物基本属绝缘体,但自由配体属于半导体范畴。

参考文献

[1] Hu Peizhi et al, Polyhedron, 8, 2459(1989).

[2] 胡培植等, 无机化学学报, 8, 130(1992).

[3] 今井弘等, 日本化学杂志, 91, 452(1970).

[4] 宁永成, 有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 清华大学出版社, 北京, 270 页 (1989).

[5] Scott, D. R. et al, J. Chem. Phys., 35, 516(1961).

[6] 洪山海, 光谱解析法在有机化学中的应用, 科学出版社, 北京, 138 页(1981).

[7] 胡培植等, 中国稀土学报, 8, 301 (1990).

STUD IES OF M ETAL COM PLEXES OF FERROCENOYLACETONE TH D SEM ICA RBAZONE

Hu Peizhi JiLicai Wang Yafu Zhang Lun (Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

A n organom etallic ligand $C_{3}H_{3}FeC_{3}H_{4}COCH_{2}C$ (CH₃) = NNHCSNH₂ (FcTS) was obtained by the condensation of ferrocenoylacetone and thiosem icarbazide in ethanol-aqueous media and seven complexes of *d*-transition metals (M n (II), Co (II), N i (II), Cu (II)), IIB group metals (Zn (II), Cd (II)), and main group metal(Pb (II)) were prepared by the reaction of FcTS and relevant metal acetate The chemical constitutions, structures, spectrum properties and conductances of the complexes were discussed by microanalyses, **R**, UV-V is, H NMR and determination of the molar conductivities and the solid conductivities

Keywords: ferrocene derivative organometallic ligand complex synthesis and property