

1,1'-二(*N*-水杨酰脲乙基)二茂铁及其过渡金属(II)的配合物

张洪云* 陈东立 陈佩琨 车得基 王松波

(郑州大学化学系, 郑州, 450052)

本文合成了 1, 1'-二(*N*-水杨酰脲乙基)二茂铁及其过渡金属配合物, $ML \cdot nH_2O$ [$M = Mn(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 和 $Cd(II)$], 并用元素分析、UV、IR、 1H NMR、TG-DTA 和摩尔电导进行了表征。配体以烯醇式通过亚胺基氮原子和酰胺基氧负离子与金属离子配位, 按摩尔比 1:1 结合。Ni(II) 配合物有一分子 DMF 配位。大部分配合物都比配体热稳定性高。

关键词: 水杨酰脲, 二茂铁, 过渡金属, 配合物。

芳酰脲具有比较强的生物活性, 是许多酶催化反应的抑制剂^[1], 在分析化学和萃取化学中也有重要用途^[2,3]。Edwards 等^[4]指出, 青霉素和头孢菌素分子中的苯基被二茂铁基取代, 能改善它们的抗菌素活性。二茂铁基苯酰脲与过渡金属^[5]和稀土金属^[6]的配合物已有文献报道。本工作合成了尚未见文献报道的 1, 1'-二(*N*-水杨酰脲乙基)二茂铁及其过渡金属配合物, 并研究了其配位形式。

实 验

仪器 碳、氢、氮分析用 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。用岛津 IR-435 型外红光谱仪测 IR, KBr 压片, 400—4000 cm^{-1} 范围内摄谱。用日立-220A 型紫外可见光谱仪测 UV, DMF 作溶剂, 200—600 nm 范围内摄谱。用 AC-80, FT-核磁共振仪测定 1H NMR, DMSO- d_6 作溶剂, TMS 作内标。电导率用上海第二分析仪器厂 DDS-11 型电导仪测定, DMF 作溶剂。TG-DTA 用 RIGAKU 热分析仪, N_2 气氛下, 室温至 800°C 测定。

试剂 1, 1'-二乙酰基二茂铁按文献[7, 8]方法合成和提纯。水杨酰脲用水杨酸甲酯和水合肼缩合制备。过渡金属醋酸盐及有关试剂均是分析纯。

配体合成 6.4 g (0.04 mol) 水杨酰脲用 30 cm^3 无水乙醇溶解, 85°C 水浴中回流和搅拌下, 滴加 25 cm^3 溶有 5.4 g (0.02 mol) 1, 1'-二乙酰基二茂铁的无水乙醇溶液, 继续回流 20h, 冷却至室温, 过滤, 沉淀用热乙醇洗涤三次。粗产品溶于 *N*, *N*'-二甲基甲酰胺(DMF), 加无水乙醇搅拌后放置, 析出橙黄色结晶。它不溶于普通有机溶剂, 能溶于 DMF 和 DMSO。产率 74.5%, m.p. 243—244°C。C₂₈H₂₆N₄O₄Fe (计算值: C, 62.49; H, 4.86; N, 10.17。实测值: C, 62.46; H, 4.87; N, 10.41)。λ_{max}(DMF): 369(log ε 3.3), 458(2.8) nm。ν_{max}: 3285(w, NH), 2700(w, O—H·····O), 1648(vs, C=O), 1568(s, C=N), 916(s, N—N) cm^{-1} 。δ_H: 2.17(3H, s, OH₃), 4.46, 4.77(4H, m, C₆H₄), 6.67, 7.30, 7.89(4H, m, C₆H₄), 9.62(1H, br, NH), 11.08(1H, s, OH) ppm。Δ(DMF): 21.49 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹。

1991 年 3 月 19 日收到。修改稿于 1991 年 12 月 16 日收到。

配合物合成 将 0.1704 g (0.305 mmol) 配体溶于 10 cm³ DMF, 85°C 水浴中加热和搅拌下, 滴加 10 cm³ 溶有 0.3 mmol M(Ac)₂·nH₂O [M = Ni(II)、Cu(II)、Mn(II)、Zn(II) 和 Cd(II)] 无水乙醇溶液, 回流 20—60 min, 过滤, 以热乙醇洗涤五次, 低温干燥 (40°C), 制得棕红-暗黄色的配合物. 当 M = Co(II) 时, 须滴加 10 cm³ 溶有 0.3 mmol Co(Ac)₂·4H₂O 的 50% 乙醇溶液, 并加一滴醋酸防止水解, 得橙红色 Co(II) 配合物. 配合物不溶于普通有机溶剂, 除 Cu(II) 和 Ni(II) 配合物外, 其它的能溶于 DMF 和 DMSO.

Mn(II) 配合物 暗黄色粉末, 分解温度: 259°C, C₂₈H₂₄N₄O₄FeMn·2H₂O (计算值: C, 53.36; H, 4.24; N, 9.19. 实测值: C, 53.60; H, 4.50; N, 8.93). λ_{max}(DMF): 376 (log ε 3.5), 459 (3.0) nm. ν_{max}: 1530 (s, C=N—N=O), 1525 (s, C=N), 1250 (s, C—O), 918 (m, N—N) cm⁻¹. Δ(DMF): 14.37 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹.

Co(II) 配合物 橙红色粉末, 分解温度: 249°C, C₂₈H₂₄N₄O₄CoFe·H₂O (计算值: C, 54.73; H, 4.24; N, 9.15. 实测值: C, 54.83; H, 4.27; N, 9.14). λ_{max}(DMF): 381 (log ε 3.4), 460 (sh) nm. ν_{max}: 1560 (s, C=N—N=O), 1523 (s, C=N), 1252 (s, C—O), 918 (m, N—N) cm⁻¹. Δ(DMF): 10.64 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹.

Ni(II) 配合物 棕红色粉末, 分解温度: 274°C, C₂₈H₂₄N₄O₄FeNi·DMF (计算值: C, 55.55; H, 4.82; N, 10.55. 实测值: C, 55.72; H, 4.68; N, 10.48). ν_{max}: 1652 [vs, C=O(DMF)], 1497 (vs, C=N—N=O), 1530 (vs, C=N), 1379 [vs, CH₃(DMF)], 1259 (s, C—O), 922 (m, N—N) cm⁻¹.

Cu(II) 配合物 棕黑色粉末, 分解温度: 265°C, C₂₈H₂₄N₄O₄CuFe·H₂O (计算值: C, 54.53; H, 3.96; N, 9.08. 实测值: C, 54.42; H, 4.24; N, 9.07). ν_{max}: 1566 (m, C=N—N=O), 1530 (vs, C=N), 1255 (vs, C—O), 925 (w, N—N) cm⁻¹.

Zn(II) 配合物 红棕色粉末, 分解温度: 263°C, C₂₈H₂₄N₄O₄FeZn·2H₂O (计算值: C, 52.97; H, 4.08; N, 8.85. 实测值: C, 52.73; H, 4.43; N, 8.79). λ_{max}(DMF): 377 (log ε 3.5), 470 (3.0) nm. ν_{max}: 1572 (sh, C=N—N=O), 1522 (s, C=N), 1252 (s, C—O), 918 (s, N—N) cm⁻¹. δ_H: 1.94 (3H, s, CH₃), 4.45, 5.04 (4H, m, C₆H₄), 6.62, 7.24, 7.93 (4H, m, C₆H₄), 13.77 (1H, s, OH) ppm. Δ(DMF): 15.75 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹.

Cd(II) 配合物 暗黄色粉末, 分解温度: 271°C, C₂₈H₂₄N₄O₄CdFe·2H₂O (计算值: C, 49.05; H, 3.86; N, 8.08. 实测值: C, 49.11; H, 4.12; N, 8.18). λ_{max}(DMF): 373 (log ε 3.6), 465 (3.2) nm. ν_{max}: 1556 (s, C=N—N=O), 1523 (vs, C=N), 1248 (s, C—O), 917 (m, N—N) cm⁻¹. δ_H: 1.93 (1H, s, CH₃), 4.58, 4.93 (4H, m, C₆H₄), 6.86, 7.27, 8.16 (4H, m, C₆H₄), 14.57 (1H, s, OH) ppm. Δ(DMF): 7.45 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹.

结果与讨论

配体结构 配体的红外光谱在 3285, 1648 和 1568 cm⁻¹ 处分别观察到 ν_{N—H}、ν_{C=O} 和 ν_{C=N} 的特征吸收峰. 在 916 cm⁻¹ 处出现 ν_{N—N} 吸收峰. 在 2700 cm⁻¹ 处观察到 OH 和酰胺基的 CO 形成的氢键吸收峰^[9], 见图 1 配体(1)结构式. 又从 ¹H NMR 在 2.17 ppm 出现了甲基 3H 的单峰. 4.46 和 4.77 ppm 处观察到取代环戊二烯 4H 的多重峰. 6.67、7.30 和 7.89 ppm 是取代苯 4H 的多重峰. 在 9.62 和 11.08 ppm 分别观察到 N—H 和 O—H 的 1H 弱单峰^[10].

这些结果表明配体分子内有一个酰胺骨架, 以酮式存在^[5]. 配体的红外光谱在 3080、1440、1150、830 和 484 cm^{-1} 附近分别观察到了二茂铁的 $\nu_{\text{C-H}}$ 、 $\nu_{\text{C=O}}$ 、 $\delta_{\text{C-H}}$ 、 $\pi_{\text{C-H}}$ 和 $\delta_{(\text{Fe}-\text{萘})}$ 的特征吸收峰^[9]. 也观察到苯环的特征吸收峰.

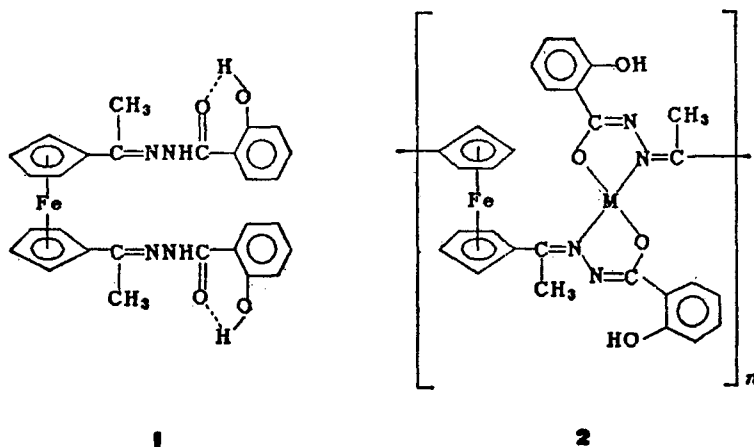


图1 配体(1)和配合物(2) [$\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$]的结构式

配合物结构 配合物的红外光谱与配体相比发生了较大变化, $\nu_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰消失, 在 1497—1572 和 1248—1266 cm^{-1} 范围内分别观察到新的共轭体系 $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰. $\nu_{\text{C=N}}$ 吸收峰红移了 38—44 cm^{-1} , $\nu_{\text{N-N}}$ 稍有蓝移. 这表明配体在配合物中是以烯醇式存在, 通过亚胺基氮原子和烯醇化的酰胺基氧负离子与金属离子配位生成中性配合物^[5], 见图1 配合物(2)结构式. 考虑二茂铁双脘与金属离子配位时减少空间位阻效应, 双水杨酰脘在二茂铁基两侧分别与两个金属离子配位, 会出现链状结构^[5]. 另外, $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物的 IR 光谱在 1652 和 1379 cm^{-1} 处分别观察到了 DMF 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 和甲基的 $\delta_{\text{C-H}}$ 吸收峰, 这表明 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物中有 DMF 配位.

配合物共轭体系增大 配体和配合物的紫外可见光谱都仅出现两个吸收峰. 配体在 369 nm 出现了 K 吸收带, 配合物的 K 带红移了 4—12 nm. 配体在 458 nm 处出现了弱而宽的吸收峰, 配合物的相应吸收峰红移了 2—12 nm, 这是铁的 3d 轨道上的电子向环戊二烯的非键或反键轨道上跃迁的结果^[5]. 红移现象说明配体以烯醇式形成配合物后增大了分子的共轭体系, 这与红外光谱的结论是一致的.

配合物形成螯环增强了热稳定性 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的热谱图(TG 和 DTA)曲线见图2. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCo}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 45°C 附近有一个弱吸热峰, 失重 3.0%, 是失去一分子结晶水(2.9%). 249°C 开始强烈连续分解, 出现强放热峰, 至 643°C 失重 72.2%, 配合物整体分解, 残留 Fe 和 Co. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 265°C 开始分解, 出现放热肩峰. 294°C 继续分解, 失重 12%, 是失去一分子配位水, 2 个甲基和 2 个酚基. 372°C 又强烈分解, 出现强放热峰, 至 493°C 失重 56.1%, 这时配合物分解, 残留 Cu 和 Fe, 可能还有少量二茂铁基没有分解. 配合物分解温度都比配体的高, 这是由于配合物中形成有稳定的螯环, 增强了配合物的热稳定性^[5].

配体和配合物是弱电解质 配体和 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的配合物的 DMF 溶液($10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)的摩尔电导均在 7.45—15.75 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内, 这表明配体与金属离子配位形成中性配合物, 释放出了醋酸根. 配体和配合物都属于弱电解质^[11].

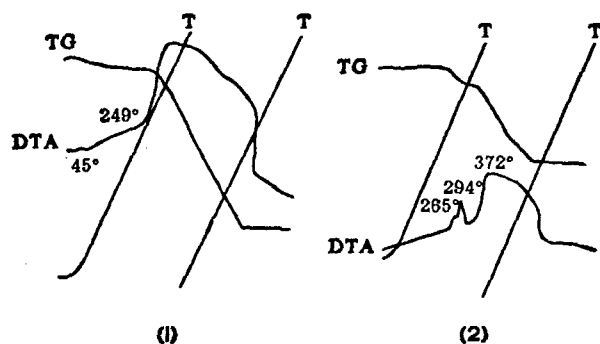


图2 Co(II)配合物(曲线1)和Cu(II)配合物(曲线2)的TG-DTA曲线

参 考 文 献

- [1] Patil, S. R.; Kantak, U. N.; Sen, D. N., *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 63, 261.
- [2] Markopoulos, J.; Markopoulou, O.; Bethell, D.; Nicholls, D., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 122, L15.
- [3] Iskander, M. F.; Sayed, L. E.; Lasheen, M. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, 16, 147.
- [4] Edwards, E. I.; Epton, R.; Marr, G., *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 85, C33.
- [5] Zhao Gang; Li Feng; Xie Ji-shan; Ma Yong-Xiang, *Polyhedron*, **1988**, 7(5), 393.
- [6] Ma Yong-Xiang; Zhao Gang, *Polyhedron*, **1988**, 7(12), 1101.
- [7] Rosenblum, M.; Woodward, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5443.
- [8] 张洪云, 陈东立, 贾汉东, 车得基, *化学世界*, **1991**, 2, 63.
- [9] Hundekar, A. M.; Sen, D. N., *Indian J. Chem., Engl.*, **1984**, 23A, 477.
- [10] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., Jahn, 1981.
- [11] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

1, 1'-Di(*N*-salicyloylhydrazonoethyl)ferrocene and Its Coordination Compounds with Transition Metals

Zhang, Hong-Yun* Chen, Dong-Li Chen, Pei-Kun Che, De-Ji Wang, Song-Bo

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052)

Abstract

1, 1'-Di(*N*-salicyloylhydrazonoethyl)ferrocene and its coordination compounds with transition metals, $ML \cdot nH_2O$ [$M = Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II)$ and $Ni(II)$] are synthesized in this paper, and characterized by their elemental analysis, UV-Vis, IR, 1H NMR, TG-DTA and molar conductance. The ligand coordinates metals through azomethine nitrogen atom and amide oxygen atom in enol form, $Ni(II)$ coordination compound contains a molecular DMF. In all coordination compounds ligand reacts with metal in 1:1 ratio and these coordination compounds are weak electrolytes in DMF. Most coordination compounds are more thermostable than the ligand.