

***N*-乙酰基-*N*-苯酰基二茂铁基脲的 IIB 族和主族金属螯合物**

张 伦 方新钦* 张铁灵

(武汉大学化学系, 武汉)

芳酰脲及其金属配合物的生物活性研究, 自 50 年代起已有不少报道^[1-3]. 1983 年前后 Patil 和 Sen 等^[4-7]制备了几个含二茂铁基的芳酰脲, 并研究了它们与某些金属离子的配位作用.

本文报道 *N*-乙酰基-*N*-苯酰基二茂铁基脲 [$\text{Fc}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NNH}-\text{COC}_6\text{H}_5$, $\text{Fc}=\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$] 的 IIB 族和某些主族金属螯合物.

实 验

IR 用岛津 IR-450 分光光度计测定, KBr 压片制样. MS 用 VG7070E-HF 质谱仪测定. ¹H NMR 用 Bruker WP-80 SYNMR 谱仪测定, DMSO-*d*₆ 或 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标.

配体 $\text{Fc}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ 通过乙酰基二茂铁与苯酰肼缩合制得^[4], 乙酰基二茂铁按文献方法^[8]制备.

螯合物 $\text{M}(\text{Fcbh})_2$ [$\text{M}=\text{Zn, Cd, Hg, Pb}$; $\text{Fcbh}=\text{Fc}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$] 的合成 将含有 1.00 mmol 金属乙酸盐的 15 mL 乙醇溶液滴加到含有 2.05 mmol 配体的 20 mL 乙醇溶液中, 搅拌回流至沉淀析出, 过滤, 用乙醇和乙醚洗涤, 真空干燥, 得橙黄色或桔红色固体产物. $\text{Tl}(\text{Fcbh})$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg}(\text{Fcbh})$ 的合成与此相仿, 投料以 1:1.05 mol (TlOAc : 配体) 和 0.60:0.62 mol ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgOAc}$: 配体).

配体 $\text{Fc}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ 产率 92%. m. p. 165°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OFe}$ (计算值: Fe, 16.14. 实测值: Fe, 15.98). ν_{max} : 3230 (NH), 1650 (C=O), 1540 (C=N), 918 (N—N) cm^{-1} . δ_{H} : 2.22 (3 H, s, CH_3), 4.20 (5 H, s, C_5H_5), 4.40, 4.67 (4 H, m, C_5H_4), 7.55, 7.86 (5 H, m, C_6H_5), 11.32 (1 H, br, NH) ppm.

$\text{Zn}(\text{Fcbh})_2$ 产率 46%. m. p. 148°C. $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Zn}$ (计算值: N, 7.41; Fe, 14.78; Zn, 8.65. 实测值: N, 7.35; Fe, 14.60; Zn, 8.82). ν_{max} : 1597 (vs, C=N—N=C), 1525 (s, C=N), 1289 (s, C—O), 927 (m, N—N), 405 (m, Zn—N), 307 (w, Zn—O) cm^{-1} .

$\text{Cd}(\text{Fcbh})_2$ 产率 65%. m. p. 160°C. $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{CdFe}_2$ (计算值: N, 6.98; Cd, 14.00; Fe, 13.91. 实测值: N, 7.07; Cd, 13.86; Fe, 14.22). ν_{max} : 1590 (s, C=N—N=C), 1530 (vs, C=N), 1293 (s, C—O), 930 (s, N—N), 400 (m, Cd—N), 329 (m, Cd—O) cm^{-1} .

$\text{Hg}(\text{Fcbh})_2$ 产率 78%. m. p. 176°C. $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Hg}$ (计算值: N, 6.29; Fe, 12.54; Hg, 22.51. 实测值: N, 6.31; Fe, 12.43; Hg, 22.69). ν_{max} : 1586 (s, C=N—

N=C), 1503(vs, C=N), 1295(s, C—O), 922(m, N—N), 416(w, Hg—N), 340(w, Hg—O) cm^{-1} . δ_{H} : 2.65(6 H, s, $2 \times \text{CH}_3$), 4.25(10 H, s, $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$), 4.42, 4.69(8 H, m, $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$), 7.48, 7.80(10 H, m, $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

Pb(Fcbh)₂ 产率 62%. m. p. 164°C. $\text{C}_{88}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Pb}$ (计算值: N, 6.24; Fe, 12.44; Pb, 23.08. 实测值: N, 6.16; Fe, 12.24; Pb, 22.81). ν_{max} : 1585(vs, C=N—N—C), 1507(vs, C=N), 1291(s, C—O), 915(s, N—N), 413(w, Pb—N), 305(m, Pb—O) cm^{-1} . δ_{H} : 2.74(6 H, s, $2 \times \text{CH}_3$), 4.18(10 H, s, $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$), 4.38, 4.66(8 H, m, $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$), 7.54, 7.89(10 H, m, $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

Tl(Fcbh) 产率 81%. m. p. 139°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OFeTl}$ (计算值: N, 5.10; Fe, 10.16; Tl, 37.19. 实测值: N, 4.93; Fe, 10.24; Tl, 37.42). ν_{max} : 1603(s, C=N—N=C), 1547(vs, C=N), 1285(s, C—O), 917(s, N—N), 393(m, Tl—N), 315(w, Tl—O) cm^{-1} . δ_{H} : 2.59(3 H, s, CH_3), 4.22(5 H, s, C_5H_5), 4.40, 4.62(4 H, m, C_5H_4), 7.52, 7.84(5 H, m, C_6H_5) ppm. m/z : 550(M^+ , 12%), 548($[\text{M}-2]^+$, 8), 345($[\text{Fcbh}]^+$, 100), 185($[\text{Fe}]^+$, 46).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Hg(Fcbh)}$ 产率 70%. m. p. 155°C. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OFeHg}$ (计算值: N, 4.50; Fe, 8.97; Hg, 32.20. 实测值: N, 4.62; Fe, 8.94; Hg, 32.18). ν_{max} : 1588(s, C=N—N=C), 1510(vs, C=N), 1296(s, C—O), 923(m, N—N), 417(w, Hg—N), 293(m, Hg—O) cm^{-1} . δ_{H} : 2.56(3 H, s, CH_3), 4.23(5 H, s, C_5H_5), 4.44, 4.71(4 H, m, C_5H_4), 7.25, 7.32, 7.46, 8.04(10 H, m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C=O}$) ppm. m/z : 624(M^+ , 16%), 622($[\text{M}-2]^+$, 10), 345($[\text{Fcbh}]^+$, 65), 279($[\text{C}_6\text{H}_5\text{—Hg}]^+$, 100).

结果与讨论

与自由配体比较, 六个螯合物的红外光谱发生了下列重要变化: 自由配体在 3230 和 1650 cm^{-1} 分别出现 $\nu_{\text{N—H}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收带, 而在螯合物的 IR 谱中, 此二带完全消失; 螯合物在 1590 和 1290 cm^{-1} 附近新出现 $\nu_{\text{C=N—N=C}}^{[9]}$ 和 $\nu_{\text{C—O}}^{[10]}$ 强峰; 螯合物的 $\nu_{\text{C=N}}$ 和 $\nu_{\text{N—N}}$ 吸收带^[11, 12] 均有不同程度的位移; 螯合物在 400 和 300 cm^{-1} 附近出现两个新峰, 试分别归属为 $\nu_{\text{M—N}}$ 和 $\nu_{\text{M—O}}$ 振动^[4-6]. 上述结果表明, 在生成螯合物时, 配体由酮式转变为烯醇式, 进而失去羟基上的质子, 通过负氧原子和甲亚胺基的氮原子与金属离子配位, 形成五员螯环, 如图 1 所示.

^1H NMR 谱进一步证实了图 1 所示的结构. 螯合物 M(Fcbh)_n [$\text{M}=\text{Hg(II)}$, Pb(II) , $n=2$; $\text{M}=\text{C}_6\text{H}_5\text{—Hg(II)}$, Tl(I) , $n=1$] 均出现了 CH_3 , C_5H_5 , C_5H_4 和 C_6H_5 的质子信号. 其中螯合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—Hg(Fcbh)}$ 两个不同环境的苯基的质子信号为四组多重峰, 这种三配位汞的配合物很少见报道^[13]. 自由配体在 11.32 ppm 出现 N—H 质子信号, 而螯合物均没有出现 N—H 质子峰, 亦未出现 O—H 质子峰, 表明在形成螯合物时, 此质子从配体上被去掉. 螯合物的 CH_3 质子信号较之自由配体向低场移动了 0.35—0.62 ppm, 也表明配体中与 OH_3 邻近的甲亚胺基的氮原子参与了同金属的配位.

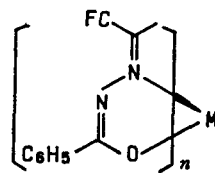


图 1 Fcbh 与 IIB 族和主族金属的配位方式

$\text{M}=\text{Zn(II)}$, Cd(II) , Hg(II) , Pb(II) 时, $n=2$; $\text{M}=\text{C}_6\text{H}_5\text{—Hg(II)}$, Tl(I) 时, $n=1$.

参 考 文 献

- [1] (a) Ma, T. S.; Tien, T. M., *Antibiot. and Chemother.*, **1953**, 3, 491; (b) Albert, A., *Nature* (London), **1953**, 9, 370; (c) Price, J. M., *Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* **1961**, 20 (3), 223.
- [2] Buu-Hoi, Ng. Ph.; Xuong, Ng. D.; Ham, Ng. H.; Binon, F.; Royer, R., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1353.
- [3] Edwards, E. I.; Epton, R.; Marr, G., *J. Organometal. Chem.*, **1975**, 85, C-23.
- [4] Patil, S. R.; Kantak, U. N.; Sen, D. N., *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 63, 261.
- [5] Patil, S. R.; Kantak, U. N.; Sen, D. N., *J. Indian Chem. Soc.*, **1982**, 59, 1300.
- [6] Patil, S. R.; Kantak, U. N.; Sen, D. N., *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 63, 1.
- [7] Hundekar, A. M.; Sen, D. N., *Indian J. Chem.*, **1984**, 23A, 477.
- [8] 张国敏, 熊和平, 张 伦, *无机化学*, **1985**, 1(1), 122.
- [9] Bacon, R. G. R.; Lindsay, W. S., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1382.
- [10] Nagano, K.; Kinoshita, H.; Hirakawa, A., *Chem. Pharm. Bull.*, Tokyo, **1964**, 12, 1193.
- [11] Rao, C. N. R., "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, **1962**.
- [12] Aggarwal, R. C.; Narang, K. K., *Ind. J. Chem.*, **1971**, 9, 1413.
- [13] Dutta, R. L.; Satapathi, S. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **1982**, 59, 332.

IIB and Main Group Metal Chelates of *N*-Acetyl-*N*-benzoyl-ferrocenyl Hydrazone

Zhang Lun Fang Xin-Qin* Zhang Tie-Lin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

Abstract

Six title chelates ML_2 ($M = \text{Zn, Cd, Hg and Pb}$) and ML [$M = \text{C}_6\text{H}_5\text{Hg, Tl}$; $L = \text{FcO}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}^-$] have been synthesized. Their composition and structure are determined by means of IR, ^1H NMR, MS and elemental analyses.