

# N-(3-羟基-2-萘甲酰基)二茂铁甲酰肼 及其配合物的合成与表征\*

李 峰      陈丽英      张鸿云      朱冬梅

(郑州工学院 450002) (郑州轻工业学院 450002) (郑州大学 450052)

**摘 要:** 合成了N-(3-羟基-2-萘甲酰基)二茂铁甲酰肼和它的Cr(III)和Pb(II)的配合物, 通过元素分析, IR, <sup>1</sup>HNMR, UV-vis, TG-DTA 和摩尔电导研究了它们的结构和性质。配体分别按 1: 2 和 1: 3 的比例 Pb(II)和 Cr(III)配位, 它们都是弱电解质。

**关键词:** 二茂铁甲酰肼, 配合物, 合成, 表征

**中图分类号:** O627.81

芳酰肼类化合物具有强生物活性, 可以与细胞中的金属离子形成稳定的配合物, 抑制金属离子催化的许多酶反应<sup>[1]</sup>。由于该类化合物颜色较深, 在分析化学和萃取化学中用作特效试剂<sup>[2]</sup>。Edwards 等报道指出, 青霉素和先锋霉素分子中的芳基被二茂铁基取代后, 能显著提高它们的抗菌活性<sup>[3]</sup>。近年来, 有关含二茂铁基芳酰肼及其配合物的合成和性质研究成为令人感兴趣的新领域<sup>[4-9]</sup>。本文报道了尚未见文献报道的 N-(3-羟基-2-萘甲酰基)二茂铁甲酰肼和它的 Cr(III)和 Pb(II)的配合物。通过元素分析, IR, <sup>1</sup>HNMR, UV-vis, TG-DTA 和摩尔电导研究了它们的结构和性质。

## 1 实验

检测仪器红外光谱用 IR-435 红外分光光度计, KBr 压片, 摄谱范围 400-4000cm<sup>-1</sup>, 碳、氢、氮分析用 CARLO-ERBA 1106 型元素分析仪测定。用 HITACHI-220A 型紫外可见分光光度计测定 UV-vis, DMF 作溶剂, 200-500nm 范围内摄谱, 用 AC-80, FT-核磁共振仪测定<sup>1</sup>HNMR, DMSO-d<sub>6</sub> 作溶剂, TMS 作内标。TG-DTA 用 RIGAKU 热分析仪, N<sub>2</sub> 气氛室温至 600℃ 测定。摩尔电导用 DDS-11A 型电导仪在 25℃ 条件下测定, DMF 作溶剂。

\* 河南省自然科学基金资助项目, 项目编号: 924031300

收稿日期: 1995-04-12

试剂 3-羟基-2-萘甲酰胺<sup>[6]</sup>和甲酰基二茂铁<sup>[10]</sup>按文献方法合成。金属盐和它有关试剂均为分析纯。

配体的合成将含 2.14g(0.01mol)甲酰基二茂铁的 25cm<sup>3</sup> 无水乙醇溶液滴加至含 2.42g(0.012mol)3-羟基-2-萘甲酰胺的 25cm<sup>3</sup> 无水乙醇溶液中, 85℃ 搅拌回流 8h, 趁热过滤。沉淀用无水乙醇洗三次。粗产品溶于 DMF, 过滤。滤液加水至析出大量桔红色沉淀, 过滤。用 H<sub>2</sub>O 和热的无水乙醇各洗三次, 45℃ 低温干燥至恒重。产率 86.5%, 分解温度 236℃, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe, (计算值: C, 66.35; H, 4.56; N, 7.04%, 实测值: C, 66.34%; H, 4.77%; N, 7.02%)。λ<sub>max</sub>(DMF): 270, 291, 306, 440nm。

ν<sub>max</sub>: 3240(s, NH), 1652(vs, C=O), 1542(vs, C=N), 906(m, N-N)cm<sup>-1</sup>, δH: 4.26(5H, s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.49, 4.70(4H, m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.32-7.96(6H, m, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>), 8.47(1H, s, ≡C-H), 11.46, (1H, br, NH): 11.74(1H, sOH)ppm。Δ(DMF): 49.62Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>。

配合物的合成将含 0.0865g(0.25mmol) Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 或 0.0993g(0.25mmol) Pb(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 的无水乙醇(25cm<sup>3</sup>)和原甲酸三乙酯(4cm<sup>3</sup>)溶液滴加到 0.1991g(0.5mmol)配体的无水乙醇(25cm<sup>3</sup>)和三乙胺(0.4cm<sup>3</sup>)溶液中, 85℃ 搅拌回流 8h。过滤, 用 0.001mol·L<sup>-1</sup>HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 和热的无水乙醇各洗三次, 45℃ 低温干燥至恒重, 得 Cr(III)和 Pb(II)的深色配合物。产品不溶于普通有机溶剂, 但可溶于 DMF 和 DMSO。

Cr(III)的配合物为褐色粉末, 分解温度: 238℃, C<sub>66</sub>H<sub>51</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Fe<sub>3</sub>Cr·2H<sub>2</sub>O(计算值: C, 61.94; H, 4.33; N, 6.57。实测值: C, 61.87; H, 4.33; N, 6.63%)。

λ<sub>max</sub>(DMF): 269, 316, 440nm。ν<sub>max</sub>: 1639(vs, C=N-N=C), 1512(vs, C=N), 1082(m, C-O), 920(m, N-N)cm<sup>-1</sup>。Δ(DMF): 57.25Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>。

Pb(II)的配合物为棕红色粉末, 分解温度: 263.6℃, C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>Pb(计算值: C, 52.76; H, 3.42; N, 5.59。实测值: C, 52.46; H, 3.57; N, 5.59%)。

λ<sub>max</sub>(DMF): 270, 308, 440nm。ν<sub>max</sub>: 1632(vs, C=N-N=C), 1516(vs, C=N), 1084(m, C-O), 918(m, N-N)cm<sup>-1</sup>。Δ(DMF): 11.34Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

配体和配合物的结构配体的红外光谱在 3240, 1652 和 1542cm<sup>-1</sup> 分别出现 ν<sub>N-H</sub>, ν<sub>C=O</sub> 和 ν<sub>C=N</sub> 的特征吸收峰, 它的 <sup>1</sup>HNMR 在 4.26ppm 观察到未被取带的环茂二烯 5H 的单峰。在 8.47, 11.46 和 11.74 分别是 ≡C-H, N-H 和 O-H 的 1H 单峰<sup>[9]</sup>。表明配体分子内有一个酰胺骨架, 配体在固态和游离态均以酮式存在<sup>[6]</sup>。如图 1 配体(1)结构式。在配体的红外光谱中, 还分别观察到二茂铁和萘环的特征吸收。

配合物的红外光谱与配体相比发生了显著变化, ν<sub>N-H</sub> 和 ν<sub>C=O</sub> 吸收峰消失, 在 1632-1639 和 1082-1084cm<sup>-1</sup> 分别出现共轭体系 C=N-N=C 和 C-O 的伸缩振动吸收峰。ν<sub>C=N</sub> 吸收峰红移了 26-30cm<sup>-1</sup>, 而 ν<sub>N=N</sub> 吸收峰则蓝移了 12-14cm<sup>-1</sup>。表明配体在配合物中以烯醇式存在, 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配合物<sup>[6]</sup>。配体分别以 3: 1 和 2: 1 的比例与 Cr(III)和 Pb(II)配位, 配体(1)和配合物

(2)结构式如图 1 所示。

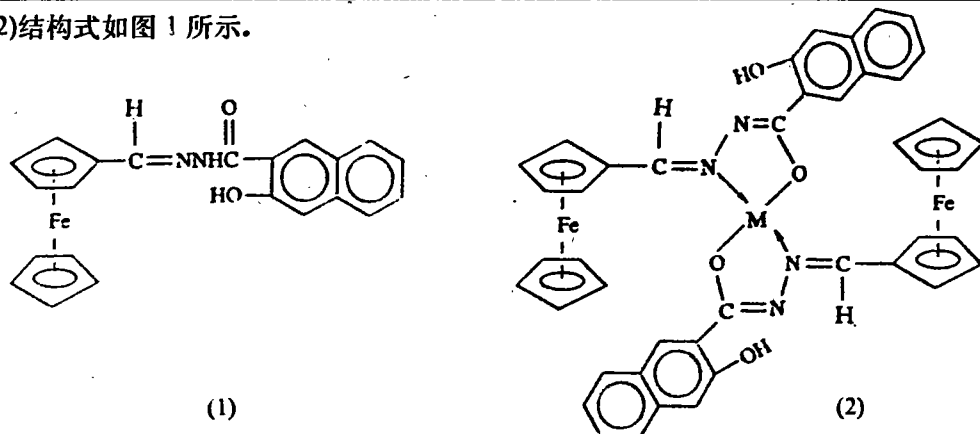


图 1 配体(1)和配合物(2)[M = Pb(II), Cr(III)]的结构式

配合物共轭体系增大配体的紫外可见光谱出现了 4 个吸收峰。在 270nm 观察到 B 吸收带, 306nm 出现 K 吸收带, 在 291nm 的吸收带是由萘环上的 O-H 引起的  $E_2$  带<sup>[7]</sup>。配合物的  $E_2$  带因与 K 带合并而消失, K 带红移了 2-10nm。表明配体以烯醇式配位形成配合物后共轭体系增大。

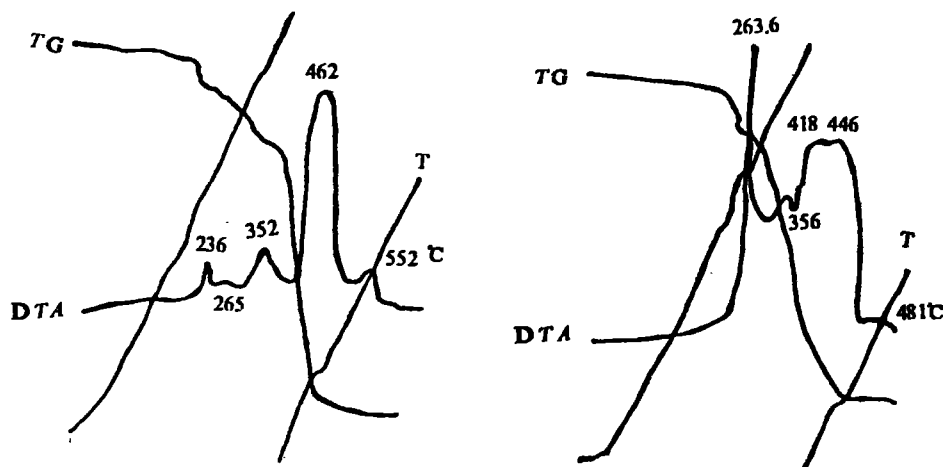


图 2 配体(1)和 Pb(II)配合物(2)的热谱图

配合物形成整环增强了热稳定性 配体和 Pb(II)的配合物的热谱图(TG-DTA)见图 2。配体和配合物均没有熔点。配体在 236°C 开始分解并伴有热效应, 至 265°C 失重 6.0%, 相当于失去一个羟基。352°C 以后连续分解, 至 576°C 共失重 64%, 残留下  $\cdot$  FeO。Pb(II)的配合物在 263.6°C 开始分解, 并伴有强放热峰, 至 351°C 失重 6.7%, 相当于失去两个羟基和两分子  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ; 此后连续分解至 487°C 失重 55.4%。残留 FeO 和 PbO。Cr(III)的配合物的 TG-DTA 图谱与此相似。配合物的分解温度都比配体高, 这是由于配合物中形成稳定的整环, 增强了配合物的热稳定性<sup>[9]</sup>。

配体和配合物都是弱电解质配体和它的 Cr(III)和 Pb(II)的配合物的 DMF 溶液

( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )的摩尔电导在  $11.36\text{--}57.25 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  范围内, 小于 1: 1 电解质<sup>[11]</sup>。表明配体与金属离子配位后形成中性配合物, 同时释放出醋酸根或硝酸根, 配体和配合物都属于弱电解质。

### 参 考 文 献

- 1 A.M. Huadeker and D.N. Sen, J. Indian Chem., 23A, 477(1984).
- 2 M. Gallego, M.V. Garcia and M. Valearcel, Analyst, 104,613(1979).
- 3 E.I. Edwards, R. Epton and G. Marr, J. Organomet. Chem., 85, C23(1975).
- 4 Zhang Guang, Li Feng, Xie Jichen and Ma Yongxiang, Polyhedron, 7, 393(1988).
- 5 S.R. Patil, U.K. Kantak and D.N. Sen, Inorg. Chem. Acta, 63, 261(1982).
- 6 Zhang Hongyun, Li Feng, Chen Peikun and Chen Deji, Polyhedron, 12, 165(1993).
- 7 Li Feng, Zhang Hongyun, Chen Deji and Chen Dongli, Transition Metal Chemistry, 19, 1(1994).
- 8 Zhang Hongyun, Polyhedron, 11, 2313(1992).
- 9 张鸿云. 陈东立. 陈佩琨. 车得基. 王松波. 化学学报. 50, 995(1992).
- 10 P.J. Graham, J. Am. Chem. Soc., 79, 3416(1979).
- 11 W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81(1971).

## Syntheses and Characteristics of N-(3-Hydroxyl-2-naphthoyl) formylferrocenyl hydrazone and it's transition metal complexes

**Abstract:** N-(3-hydroxyl-2-naphthoyl) formyl ferrocenyl hydrazone and it's complexes with Pb(II) and Cr(III) have been prepared. Their properties and composition have been studied through elemental analyses, IR, <sup>1</sup>HNMR, UV-vis, TG-DTA and molar conductivities. The ligand coordinated with Pb(II) and Cr(III) in 1:2 and 1:3 molar ratio respectively. They are weak electrolytes.

**Keywords:** Ferrocenylhydrazone, coordination, syntheses, characterization