

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0127-02

一种新型含二茂铁基三角架配体的合成与表征^{*}

肖 文, 卢忠林, 邓良容, 苏成勇, 康北笙

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

关键词: 三角架配体; 二茂铁基; 缩合反应; 三-[2-(2-苯甲醛二茂铁甲酰肼)氧代]乙基]胺
中图分类号: O 621.3 文献标识码: A

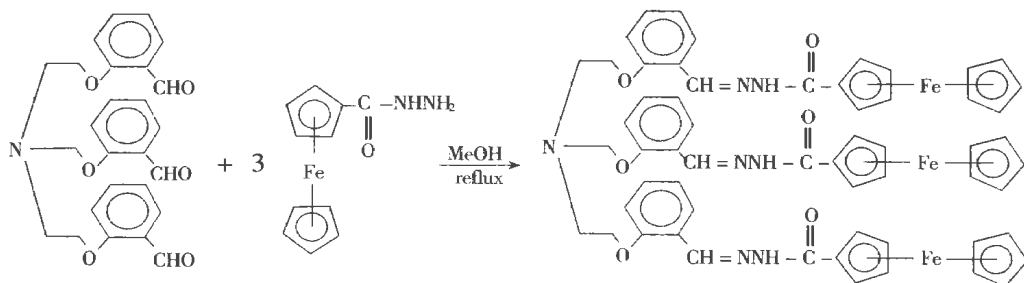
近年来, 杂氮三角架型化合物及其过渡金属配合物的合成引起了人们的广泛兴趣^[1, 2], 三角架配体与金属离子形成的配合物具有高度的热力学稳定性和动力学惰性, 并且该类配体可作为合成许多大环化合物的前体物质. 二茂铁基团由于具有芳香性、可逆的氧化还原性、稳定性及低毒性, 其衍生物在聚合物、电化学、医学等领域有着广泛的应用. 将二茂铁基引入不同的分子, 以期得到新的具有特殊性能的化合物是近年来研究的热点^[3, 4].

通过二茂铁甲酰肼与三角架醛的缩合反应, 得到一种新型三角架配体三-[2-(2-苯甲醛二茂铁甲酰肼)氧代]乙基]胺.

1 实 验

将二茂铁甲酰肼 (1.50 g, 6.12 mmol) 溶解于 30 mL 无水甲醇中, 向其中滴加三-[2-(2-苯甲酰基)氧代]乙基]胺 (0.94 g, 2.04 mmol) 的 30 mL 无水甲醇溶液, 同时在油浴上加热回流, 滴加过程中产生黄色沉淀, 加完后继续回流 3 h, 冷却, 抽滤, 以无水甲醇洗涤 3 次, 干燥, 得黄色产物 1.98 g, 产率 85%. 产物在甲醇、乙醇中溶解度很小, 略溶于三氯甲烷, 易溶于 DMF 和 DMSO. 元素分析 $w/\%$ 测定值 (括号里的数据为理论值): C 63.22 (63.22); H 5.03 (5.04); N 8.68 (8.60).

合成路线如下:



通过二茂铁甲酰肼与三角架醛以摩尔比 3:1 缩合反应得到的三角架酰肼配体具有多个

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金 (29670135) 资助项目; 上海有机所金属有机开放室基金资助项目

收稿日期: 1999-05-28 作者简介: 肖文, 男, 1974 年生, 博士研究生 通讯联系人: 康北笙

配位点, 包括 3 个臂上酰脲基团的羰基氧, 亚胺氮, 乙基氧以及三级胺的氮等, 可以生成配位形式多样的由单核到多核的配位化合物, 将有极为丰富的配位化学和有趣的光、电和磁性质. 该配体与过渡金属离子配位反应以及它们的物理化学性质的研究正在进行中.

2 表 征

配体的红外光谱在 $3\,234$, $1\,642$ 和 $1\,602\text{ cm}^{-1}$ 处分别观察到 N-H , C=O 和 C=N 的特征吸收峰. 出现于 753 cm^{-1} 的强吸收峰为邻二取代 Ar-H 面外弯曲振动特征峰. 二茂铁基的特征峰则出现 $1\,411$, $1\,106$, 820 , 501 cm^{-1} 处.

配体的 $^1\text{H NMR}$ 在 11.123 (s, 3H), 8.742 (s, 3H) 处分别出现二级胺上质子和次甲基上质子的单峰. 7.842 (d, 3H), 7.300 (q, 3H), 6.986 (t, 3H), 7.088 (d, 3H) 分别为取代苯环上质子峰. 而茂环的 3 类质子峰分别出现在 4.963 (m, 6H), 4.428 (m, 6H), 4.172 (s, 15H) 处.

由于苯环邻位不同的取代基团使得苯环 4 个质子分裂成四组峰. 在二茂铁基团中, 由于羰基对取代茂环邻位质子吸电子效应强于间位质子使得取代茂环的质子分裂成二组峰, 邻位质子化学位移高于间位质子, 而羰基对未取代茂环的影响较小, 其 5 个质子没有分裂.

参考文献:

- [1] BERG D J, RETTIG S J, ORVIG C. Heptadentate ligands for the Lanthanides [J]. J Am Chem Soc 1991, 113 (7): 2528.
- [2] AMOROSO A J, THOMPSON A M, JEFFERY J C, et al. Synthesis of the new tripodal ligand tris- [3- (2'-pyridyl) pyrazol-1-yl] hydroborate, and the crystal structure of its europium (III) complex [J]. J Chem Soc Chem commun, 1994, 2751.
- [3] BEER P D, NATION J E, McWHINNIE S L W, et al. New bis (ferrocenylcarbonyl) and bis (ferrocenyl) -appended diazatetrahia mixed-donor macrocyclic ligands and their copper (II) and copper (I) complexes [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1991, 2485.
- [4] KOCIAN O, MORTIMER R J, BEER P D. Synthesis of unsymmetrical 4, 4'-disubstituted 2, 2'-bipyridines containing benzo crown ether and ferrocene moieties [J]. J Chem Soc Perkin Trans I, 1990, 3203.

Synthesis and Characterization of a New Tripodal Ligand Containing Ferrocenyl Group

XIAO Wen^{*}, LU Zhong-lin, DENG Liang-rong, Su Cheng-yong, KANG Bei-sheng

Abstract: A new tripodal ligand containing ferrocenyl and hydrazone groups was synthesized by the condensation of ferrocenylcarbonylhydrazine with tris- { [2- (2-formylphenyl) oxo] ethyl} amine and characterized by elemental analyses, IR and $^1\text{H NMR}$. It is expected to be an important ligand to react with transition metals to give functional coordination complexes with interesting physical-chemical properties. Studies on its reactions and properties are in progress.

Keywords: tripodal ligand; ferrocenyl; condensation reaction; tris- {2- [(2-formylphenyl-ferrocenylcarbonyl-hydrazone) oxo] ethyl} amine

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China