

苯胺 α -呋喃甲醛双齿单希夫碱 过渡金属配合物的合成和表征

南光明¹, 吴 进²

(1.新疆伊犁师范学院 化学系, 新疆 伊宁 835000; 2.四川省宜宾卫生学校, 四川 宜宾 644000)

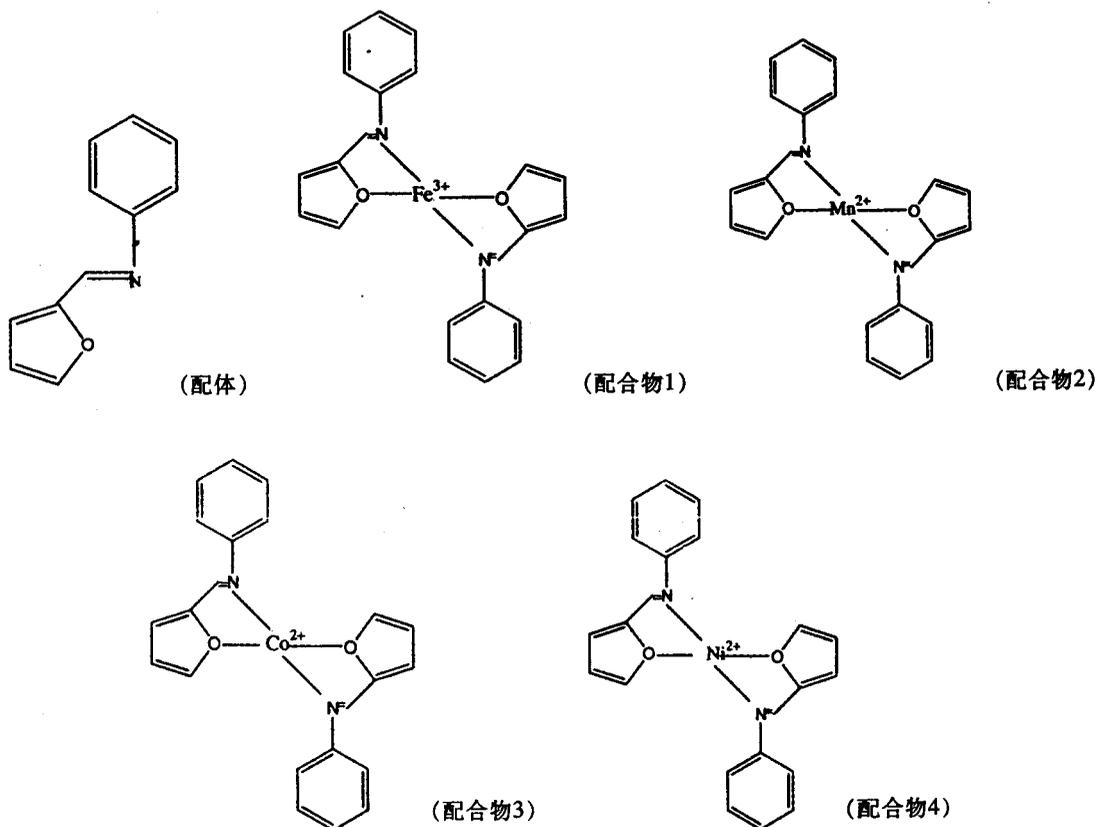
【摘 要】 本文合成了单希夫碱配体-苯胺缩 α -呋喃甲醛,使用过渡金属化合物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与之配合生成了四种配合物,并用 ^1H NMR、IR及元素分析等测试技术予以表征。

【关键词】 Schiff base; 配合物; 苯胺; α -呋喃甲醛; 过渡金属

【中图分类号】 O614 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1673-1891(2005)02-0071-03

从Hugo Schiff在1864年首次描述醛与胺缩合形成Schiff base 以来,对于它的研究越来越深入、从非手性到手性,从小分子化合物到大分子化合物。Schiff base表现为柔性、齿状配体,当Schiff base与金属离子配合时,其亚甲胺的氮原子、酚酮类的氧原子表现为供电子⁽¹⁾,它能稳定许多金属离子,配合物

中许多具有抗菌、仿生载氧等功效⁽²⁻⁴⁾,在催化领域, Schiff base-金属配合物也表现出良好的性能,它加速烯烃的环氧化进程,提高环氧化的选择性等⁽⁵⁻⁶⁾,我们合成了一种Schiff base配体和四种过渡金属配合物,它们的结构如下:



收稿日期: 2005-05-10

作者简介: 南光明(1964-)男,副教授,主要从事有机合成和环氧化反应研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振谱 JEOL-270MHz, 以TMS作内标, 溶剂为CDCl₃, 红外光谱 Nicolet FI-IR170SX型傅立叶变换红外光谱仪, KBr压片; 元素分析 Carlo-Erba-1106型分析仪分析C、H、N, XRC-I型显微熔点测定仪; 采用ICAP9000型原子吸收光谱仪测试金属含量; 真空旋转蒸发仪 EYELA -NVC-2000; 分析天平 SHIMADZU-UNIBLOC. 试剂 α-呋喃甲醛、苯胺、无水乙醇、FeCl₃·6H₂O、MnCl₂·4H₂O、CoCl₂·6H₂O、NiCl₂·6H₂O皆为A.R级。

1.2 Schiff-base配体的合成

苯胺(1.395g/0.015mol) 无水硫酸镁(3.60g/0.03mol)混合, 搅拌2分钟, 然后加入到干燥过的苯中(25ml), 混合, 用冰水冷却, 在搅拌下滴加α-呋喃甲醛(1.44g/0.03mol), 约20min完成, 混合物在室温下搅拌30min. 抽滤, 过滤掉硫酸镁, 滤液被蒸发(采用真空旋转蒸发仪), 得一黄色沉淀物, 此沉淀物用环己烷重结晶(加热下沉淀物溶于环己烷, 低温冷却, 有大量淡黄色的沉淀物析出), 过滤得产品, 淡黄

色、针叶状, mp=58℃, 产率为83.39%.

IR : 1630cm⁻¹(C=N), 1230cm⁻¹(C-O-C), 3120cm⁻¹(C-H, Furan)

δ值-H-NMR(CDCl₃):

7.27 (5H s, Ph), 7.61 (1-H d, J=2Hz, furyl 3-H), 6.55(1H dd, J=2Hz, 4Hz, furyl 4-H), 6.96(1H d, J=4Hz, furyl 5-H) 8.28(1H s, CH=N)

1.3 配合物的合成

将0.001摩尔的配体溶于10ml无水乙醇中, 加热搅拌下滴加含0.0005摩尔量的金属氯化物水溶液(0.0005摩尔带结晶水的金属氯化物FeCl₃·6H₂O溶于10ml无水乙醇)后, 继续回流2小时, 有大量的沉淀析出, 冷却过滤, 以少量水、乙醇洗涤产物, 真空干燥得配合物1⁽⁷⁾, 配合物2、配合物3、配合物4的方法同上。

2 配合物的表征

2.1 物理性质和元素分析

通过对1-2配体的分析, 结合实验中得到的四种配合物的物理性质和元素分析结果, 我们得出如下结果。

配合物	分子式	颜色	产率%	熔点℃	实测值(计算值)%			
					C	N	H	Metal
1	Fe(C ₁₁ H ₉ NO) ₂	yellow	74.12	>290	72.34 (72.46)	5.51 (5.76)	3.69 (3.71)	11.45 (11.49)
2	Mn(C ₁₁ H ₉ NO) ₂	Brown	80.42	>290	72.53 (72.59)	5.73 (5.77)	3.74 (3.71)	11.30 (11.32)
3	Co(C ₁₁ H ₉ NO) ₂	Olivine	65.61	>290	72.00 (71.98)	5.72 (5.73)	3.70 (3.68)	12.05 (12.07)
4	Ni(C ₁₁ H ₉ NO) ₂	green	60.44	>290	72.00 (72.03)	5.74 (5.73)	3.70 (3.68)	12.00 (12.01)

2.2 红外光谱与氢的核磁共振谱

四种配合物的红外光谱在1630cm⁻¹处都有吸收峰, 同时代表伯胺的N-H伸缩振动峰(约3300cm⁻¹处), 代表羰基的伸缩振动峰(约1700cm⁻¹处)均消逝, 这表明有C=N官能团形成, 在1230cm⁻¹处有吸收峰表明有C-O-C基团, 在3120cm⁻¹处有吸收峰表明是呋喃环上的C-H键伸缩振动。

核磁共振谱 (H-NMR- CDCl₃) δ=7.27-7.58有共振峰, 为苯环上的5个氢的核磁共振峰(5H s,

Ph) δ=7.61为呋喃环上的1个氢的核磁共振峰(1H, d, J=2Hz, furyl 3-H) δ=6.55为呋喃环上的1个氢的核磁共振峰(1H, dd, J=2Hz, 4Hz, furyl 4-H) δ=6.96为呋喃环上的1个氢的核磁共振峰(1H, d, J=4Hz, furyl 5-H) δ=8.28表明是CH=N官能团上的氢的核磁共振峰(1H s, CH=N). 通过元素分析, 红外光谱, 核磁共振谱等实验, 验证了我们合成的四种配合物。

参考文献 :

- [1] P.R. Mandlik and A.S. Aswar. Schiff Base Metal Complexes of Chromium(III), Manganese(III), Iron(III), Oxovanadium(IV), Zirconium(IV) and Dioxouranium(VI) [J]. Polish J Chem. 2003, 77, 129-135.
- [2] Tofazzal M, H Ali A M et al. Coordination chemistry and Biological Activity of Bidentate and Quadridentate Nitrogen-sulfur Donor ligands and their Complexes [J]. Trans Met Chem 2000, 25, 706.
- [3] Zhu X, Wang C, Lu Z, Dang Y. Synthesis, Characterization and Activity of the Schiff Base Derived from 3,4-Dihydroxybenzaldehyde and Thiosemicarbazide, its Complexes with Nickel(II) and Iron(II) [J]. Trans Met Chem, 1997, 22, 9.
- [4] Nan G M, Chen J R, Sun B etc. Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation Performance of Didentate Schiff Bases and their Co(II), Mn(II) Complexes [J]. Molecula Catalysis, 2002, Vol.16.No.3.
- [5] Zhang W, Loebach J L, Wilson S R, Jacobsen E N. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins [J]. J Am Chem Soc, 1990, 31, 7345.
- [6] Jacobsen E N, Zhang W, Muci L C et al. Highly Enantioselective Epoxidation Catalysis Derived from 1,2-Diaminocyclohexene [J]. J Am Chem Soc, 1991, 113, 7063.
- [7] Nan G M, Chen J R, Sun B etc. Synthesis, Catalytic Oxidation Performance of Schiff Bases and their Mn(II) Complexes [J]. Chemical Research and Application, 2001, Vol.13.No.4.

Synthesis, Characterization of Aniline, α -Furaldehyde Didentate Schiff Base and Transmetal Complexes

NAN Guang-ming¹, WU jin²

(1. Department of Chemistry Xinjiang Yili Teacher's College, Yinin 835000, Xinjiang;
2. Yibin Medical school, Yibin 644000, Sichuan)

Abstract : A single Schiff base ligand derived from Condensation of aniline and α -Furaldehyde was synthesized and It was respectively reacted with transmetal compounds of FeCl₃·6H₂O, MnCl₂·4H₂O, CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O in order to produce four complexes. These complexes were Characterized by ¹HNMR, IR and element analysis.

Key words : Schiff base ; Complexes ; Aniline ; α -Furaldehyde ; Transmetal