

# 苯胺 $\alpha$ -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<sup>1</sup>, 吴 进<sup>2</sup>

(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)

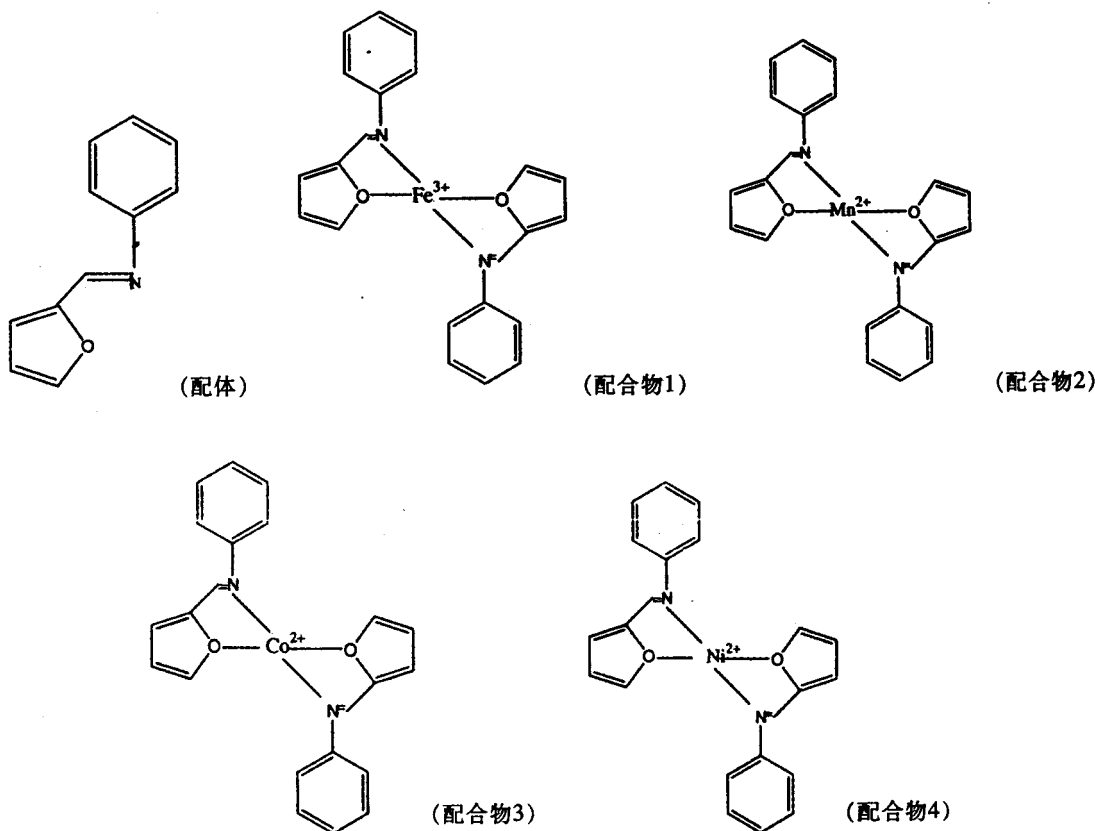
**【摘 要】** 本文合成了单希夫碱配体-苯胺缩 $\alpha$ -呋喃甲醛,使用过渡金属化合物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与之配合生成了四种配合物,并用<sup>1</sup>HNMR、IR及元素分析等测试技术予以表征。

**【关键词】** Schiff base; 配合物; 苯胺;  $\alpha$ -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<sup>(1)</sup>,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<sup>(2-4)</sup>,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<sup>(5-6)</sup>,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CDCl<sub>3</sub>, 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、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O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<sup>-1</sup>( C=N ), 1230cm<sup>-1</sup>( C-O-C ), 3120cm<sup>-1</sup>( C-H, Furan )

δ值-H-NMR( CDCl<sub>3</sub> ):

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FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O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<sup>(7)</sup>, 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 <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO ) <sub>2</sub> | yellow  | 74.12 | >290 | 72.34<br>( 72.46 ) | 5.51<br>( 5.76 ) | 3.69<br>( 3.71 ) | 11.45<br>( 11.49 ) |
| 2   | Mn( C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO ) <sub>2</sub> | Brown   | 80.42 | >290 | 72.53<br>( 72.59 ) | 5.73<br>( 5.77 ) | 3.74<br>( 3.71 ) | 11.30<br>( 11.32 ) |
| 3   | Co( C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO ) <sub>2</sub> | Olivine | 65.61 | >290 | 72.00<br>( 71.98 ) | 5.72<br>( 5.73 ) | 3.70<br>( 3.68 ) | 12.05<br>( 12.07 ) |
| 4   | Ni( C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO ) <sub>2</sub> | green   | 60.44 | >290 | 72.00<br>( 72.03 ) | 5.74<br>( 5.73 ) | 3.70<br>( 3.68 ) | 12.00<br>( 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<sup>-1</sup>处都有吸收峰, 同时代表伯胺的N-H伸缩振动峰( 约3300cm<sup>-1</sup>处 )、代表羰基的伸缩振动峰( 约1700cm<sup>-1</sup>处 )均消逝, 这表明有C=N官能团形成, 在1230cm<sup>-1</sup>处有吸收峰表明有C-O-C基团, 在3120cm<sup>-1</sup>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- CDCl<sub>3</sub> ) 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, $\alpha$ -Furaldehyde Didentate Schiff Base and Transmetal Complexes

NAN Guang-ming<sup>1</sup>, WU jin<sup>2</sup>

(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  $\alpha$ -Furaldehyde was synthesized and It was respectively reacted with transmetal compounds of FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in order to produce four complexes. These complexes were Characterized by <sup>1</sup>HNMR, IR and element analysis.

**Key words** : Schiff base ; Complexes ; Aniline ;  $\alpha$ -Furaldehyde ; Transmetal