

文章编号: 1005-8893 (2002) 02-0014-03

二茂铁衍生物的合成和表征^{*}

陈 勇¹, 杨 光¹, 张新兵¹, 刘惠英²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 武汉大学 化学系, 湖北 武汉 430072)

摘要: 由二茂铁和芳胺作为原料通过芳基化作用合成了 3 个新二茂铁衍生物。通过元素分析、IR、¹HNMR 和 MS 确证了化合物结构。这些化合物的其它性质和用途还有待研究。

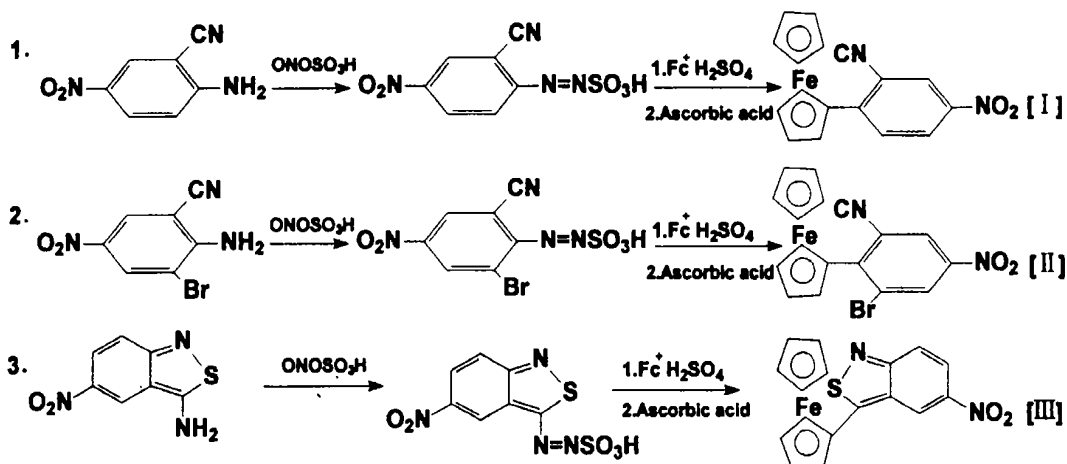
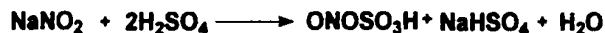
关键词: 二茂铁衍生物; 合成; 表征

中图分类号: O 627.8

文献标识码: A

二茂铁及其衍生物作为油类消烟剂、燃速催化剂、表面活性剂已得到应用^[1]; 在电化学方面也有着广泛应用^[2]。二茂铁衍生物具有抗贫血、抗肿瘤、抗溃疡、抗痉挛等活性; 还用作杀菌、杀虫、植物生长调节剂。基于二茂铁衍生物具有疏水

性、氧化还原可逆性、芳香性、稳定、低毒性等特点, 在医学、生物学领域有着广泛的应用前景^[3]。本文利用二茂铁和芳胺通过芳基化作用合成了 3 个二茂铁衍生物并就其进行表征, 这些化合物的其它性质和用途还有待进一步研究。合成路线如下:



1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

IR 用 SP3-100 型 (美国 Pye Unicam 公司)

(KBr 压片) 测定; 元素分析用 240B 型元素分析仪 (美国 Perkin-Elmer 公司) 测定, ¹HNMR 用 JEOL FX-90Q 型核磁共振仪 (日本 Jeol 公司) 测定 (CD₃SOCD₃ 为内标); 质谱用 ZAB-HF-3F 型质谱仪 (英国 VG 公司) 测定。

二茂铁, 工业品 (含量 98%), 甘肃大明实业

* 收稿日期: 2001-12-14

基金项目: 江苏石油化工学院科研基金资助

作者简介: 陈勇 (1971-), 男, 江苏武进人, 硕士, 讲师, 从事二茂铁衍生物、糖苷 (酯) 化合物合成研究

总公司出品, 使用前无水乙醇重结晶。4-硝基-2-氰基苯胺、3-溴-1-氰基-5-硝基苯胺, 2-氨基-4-硝基苯并异噻唑, 由武汉大学化学系张治民教授提供。

1.2 二茂铁衍生物的合成实验操作

量取 15 mL 浓硫酸, 置于 100 mL 烧杯中, 冷却至 5 °C 以下, 缓慢加入 2.8 g (0.04 mol) 亚硝酸钠, 搅匀。然后在不断搅拌下于水浴加热至 70 °C 使其完全溶解, 在低于 5 °C 时加入 0.04 mol 芳胺进行重氮化。继续搅拌 2 h 后, 倒入冰水中, 过滤除去没重氮化的芳胺。

将 7.44 g (0.04 mol) 二茂铁溶于 22 mL 浓硫酸 (96%), 并将此溶液倒入冰水中。然后倒入上述制备的重氮盐, 室温下搅拌过夜。抗坏血酸还原得沉淀, 抽滤, 洗涤。沉淀用硅胶柱层析法分离, 用石油醚作为淋洗剂, 洗出未反应的二茂铁, 然后用其他溶剂作为淋洗剂洗出二茂铁衍生物。

二茂铁衍生物 I: 用石油醚:乙醇=1:5 (体积比) 淋洗得深紫色固体 2.30 g, 产率 17.3%, 熔点 (181~184) °C。IR (cm^{-1}): 2 215 (s, ν_{CN}), 1 605 (s), 1 510 (s), 1 465 (w, 苯环), 1 530, 1 355 (s, ν_{NO_2}), 1 110 (s, $\delta_{\text{茂环}}$), 1 105 (s, $\delta_{\text{茂环C-H}}$)。EA: $\text{C}_{17} \text{H}_{12} \text{O}_2 \text{N}_2 \text{Fe}$ Found (Calc) / %: C 61.81 (61.44), H 3.93 (3.61), N 8.72 (8.43)。 $^1\text{H NMR}$ (δ): 4.46 (s, 5H, C_5H_5), 4.44~4.62 (m, 4H, C_5H_4), 7.60~8.42 (m, 3H, 苯环 H)。MS (EI): m/z (%): 323 (M^+ , 100), 286 (69)。

二茂铁衍生物 II: 用石油醚:乙醇=1:8 (体积比) 淋洗得紫黑色固体 1.68 g, 产率 10.2%, 熔点 (211~212) °C。IR (cm^{-1}): 2 220 (s, ν_{CN}), 1 600 (s), 1 520 (s), 1 460 (w, 苯环), 1 520, 1 345 (s, ν_{NO_2}), 1 110 (s, $\delta_{\text{茂环}}$), 1 010 (s, $\delta_{\text{茂环C-H}}$)。EA: $\text{C}_{17} \text{H}_{11} \text{O}_2 \text{N}_2 \text{BrFe}$ Found (Calc) / %: C 49.87 (49.63), H 2.61 (2.42), N 6.57 (6.81)。 $^1\text{H NMR}$ (δ): 4.20 (s, 5H, C_5H_5), 4.50~4.67 (m, 4H, C_5H_4), 7.71~8.40 (m, 3H, 苯环 H)。

二茂铁衍生物 III 用乙醇淋洗得黑色固体 2.86 g, 产率 20.3%, 熔点 (168~169) °C。IR (cm^{-1}): 1 603 (s), 1 505 (s), 1 455 (w, 苯环), 1 580 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 530, 1 360 (s, ν_{NO_2}),

1 110 (s, $\delta_{\text{茂环}}$), 1 005 (s, $\delta_{\text{茂环C-H}}$) EA: $\text{C}_{17} \text{H}_{12} \text{O}_2 \text{N}_2 \text{SFe}$ Found (Calc) / %: C 56.78 (56.04), H 3.43 (3.29), N 8.01 (7.69)。 $^1\text{H NMR}$ (δ): 4.24 (s, 5H, C_5H_5), 4.57~4.70 (m, 4H, C_5H_4), 7.20~8.64 (m, 3H, 苯环 H)。

2 结果与讨论

(1) 二茂铁衍生物 I、II、III 的结构通过元素分析、IR、 $^1\text{H NMR}$ 和 MS 的确证 (数据及其分析见实验部分)。

(2) 通常二茂铁与重氮盐芳基化的方法有两种^[4,5]: 方法一是芳胺的重氮盐与 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ (二茂铁被浓硫酸氧化的离子形式) 在稀酸介质室温下反应; 方法二是芳胺的重氮盐与溶解在有机溶剂 (如冰醋酸、乙醚或丙酮) 的二茂铁溶液在加热下反应。本文分别采用以上两种方法并进行比较 (不同溶剂对二茂铁衍生物 II 产率的影响: 冰醋酸 10.3%; 乙醚 2.0%; 丙酮 4.9%)。发现由方法一合成的二茂铁衍生物产率较高, 且所使用的有机溶剂较少。

(3) 反应温度一般在室温下进行, 温度过高容易导致重氮盐分解, 产率也就相应降低。此外, 重氮盐的制备也是合成二茂铁基芳香族化合物的重要因素。对于一般芳胺, 重氮化时一般用稀酸, 然后在冷却下加入亚硝酸钠溶液。对于制备该类二茂铁衍生物, 所使用的是弱碱性芳胺, 由于这类芳胺的铵盐易水解, 它们的重氮化就要用亚硝酸硫酸, 在浓硫酸或冰醋酸中进行。

参考文献:

- [1] 刘惠英, 付莎莉, 陈勇. 二茂铁羧酸四乙酰葡萄糖酯的合成 [J]. 化学试剂, 1996, 18 (5): 270~272.
- [2] 袁耀锋, 叶素明, 张蕴文, 等. 具有生物 (理) 活性的二茂铁衍生物 [J]. 化学通报, 1995, 5: 24~31.
- [3] Bouchet M., Bauer D. Comparison of Electroactivity Range [J]. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 1975, 63 (2): 171~186.
- [4] Weinmager V. The Condensation of Dicyclopentadienyliron with Aromatic Diazonium Salts [J]. J Am Chem Soc, 1955, 77: 3 012~3 014.
- [5] Rosenblum M. The Structure and Chemistry of Ferrocene IV Intraannular Resonance Effects [J]. J Am Chem Soc, 1959, 81: 4 530~4 536.

Synthesis and Characterization of Ferrocene Derivatives

CHENG Yong¹, YANG Guang¹, ZHANG Xin-bing¹, LIU Hui-ying²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In the investigation, three new ferrocene derivatives were synthesized by arylation, using ferrocene and arylamines as the starting materials. The structures of these new derivatives were confirmed by elementary analysis, IR, ¹H NMR and MS. The other properties and uses of these compounds are yet to be studied. The yields of three products were 17.3%, 10.2% and 20.3%, respectively. The tests found that the key step is the preparation of diazotization of arylamine. The result showed that the appropriate reaction conditions should be: sulfuric acid as reaction medium; at room temperature.

Key words: ferrocene derivative; synthesis; characterization

简 讯

省工业科技攻关项目《QYJ—1600/0.30 液环式氯气泵的研制》 通过省级验收和技术鉴定

由我院和江苏金湖石油化工机械制造有限公司联合承担的省工业科技攻关项目《QYJ—1600/0.30 液环式氯气泵的研制》(BE2000005),通过双方产学研合作和联合攻关业已完成。2002年5月6日受省科技厅委托,淮安市科技局和江苏省教育厅在江苏淮安市金湖县共同主持了该项目的结题验收和技术鉴定。

来自南京工业大学,江苏大学,东南大学,淮阴工学院以及金陵石化公司设计院,江苏省化工建设工程质量监督站的专家、教授们,认真审阅了技术鉴定资料,听取了研制方的技术陈述,并进行了质询,后经过讨论,一致认为:

1. QYJ—1600/0.30 液环式氯气泵是在原 QYJ—1200/0.3 液环式氯气泵基础上,从材料选择,结构设计,铸造工艺,气体压缩工艺,进出口流道分布等多方面进行改进设计而成,其主要创新点为:①改进了叶轮叶片弧度,将泵壳由原来的垂直改为倾斜,减少了流体阻力;将大小盖由原来的分体式改为整体式,减少了内部泄漏,并在联体大盖内增加了减涡块,提高了效率。②改进了叶轮材料,并在铸造工艺和成分配方上进行了优化,同时改善了壳体的散热,使排气温度控制在 40℃以内,延长了泵的使用寿命。

2. 该氯气泵经宁夏青铜峡树脂厂,新疆石河子化工厂等企业使用,效益明显,产品质量和性能得到用户的好评。

综上所述,QYJ—1600/0.30 液环式氯气泵技术含量高,震动小,噪音低,运转平稳,操作弹性大,能耗低,质量高于一般的液环式氯气泵,它适应了现代生产规模的需求,填补了大气量氯气泵的空白。经江苏省科技情报所查询表明,国内外未见与该产品同等气量、高效率 and 结构的氯气泵,该产品具有较高的工程应用价值,填补国内外空白,达到国际先进水平。专家组一致通过了该项目的技术鉴定。

科技处