金(Ⅲ)与2,2′-联吡啶-1,1′-二氧化 物的配合物的合成和性质的研究*

学

龚钰秋 孙鑫泉 金亚平

(杭州大学化学系)

合成了金(Ⅲ)与2,2′-联吡啶-1,1′-二氧化物(bipyO₂)形成的三种新化合物: [H (bipyO₂)][AuCl₄]、 [Au (bipyO)Cl₂]Cl 和 [Au (bipyO₂)Br₂]Br₂]Br₂ 用元素分析、摩尔电导、紫外和红外光谱以及综合热分析等方法测定了它们的组成 和性质,并对其结构进行了讨论。实验结果表明,三种化合物均为1:1型电解质,化 合物(1)是bipyO₂与H⁺通过氢键形成[H(bipyO₂)]⁺阳离子,(1)和(1)肌为bi $bpyO_2$ 与Au(\mathbf{I})直接螯合组成七原子环的混合配体配阳离子[Au(bipyO_2)X_2]⁺, $X = C1^{-1}$ $\mathbb{W}Br^{-}$.

关键词: 金 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物 配合物

最近几年发现金的某些化合物(含硫和氯氧的)在治疗风湿性关节炎和炎症紊乱等 方面有重要的意义(1-3),"金疗法"已引起人们的广泛兴趣(4)。金与吡啶氯氧化物及 其衍生物形成的化合物,M.S.Hussain等曾作过较为详 细 的 研 究(5)。2,2'-联吡啶-1.1'-二氧化物(bipyO₂)与某些过渡金属和镧系元素形成的配合物也有综状⁽⁸⁾,但与金 (II)及其他贵金属形成的配合物则文献上还未见报道。我们合成了金(II)与bipyO。形成 的三种固体配合物,测定了它们的组成和性质,并对它们的结构进行了讨论。

实验部分

一、原料制备和试剂

bipyO2按文献[7]的方法合成, 经重结晶得白色晶体, 由元素分析(C10HaN2O2 计算值: C63.85, H4.25, N14.89%; 实验值: C 63.86, H 4.29, N 14.91%)和 红外 光谱确证。NaAuCl₄·2 H₂O和KAuBr₄分别按文献[8]和[9]的方法制得,前者为淡黄 色晶体,后者为紫色发亮的细粒状晶体。HAuCl₄·4 H₂O及其他试剂均为分析纯级。 二、〔H(bipyO₂)〕[AuCl₄]的合成

取0.91克bipyO₂(4.85×10⁻³ mol)溶于热的 95% 乙 醇 中, 2.0克 HAuCl₂4 H₂O

* 中国科学院科学基金资助的课题。

第2期 1987年6月

本文于1986年2月4日收到。

(4.85×10⁻³ mol)用10ml无水乙醇溶解,在加热搅拌下将两者混合, 立即析出黄色沉淀, 继续加热搅拌 5 分钟冷却,过滤, 所得沉淀用无水乙醇和乙醚洗涤三次, 在 P_2O_5 真空干燥器内干燥。

三、 $(Au(bipyO_2)Cl_2)Cl$ 的合成

1.0克Na(AuCl₄)·2 H₂O溶于8 ml热水中,0.25克bipyO₂溶于80℃热水中,两者混 合后继续加热搅拌5分钟,用冷水冷却,过滤,依次用水、乙醇和乙醚洗涤,得亮黄色 粉末,真空干燥。

四、(Au(bipyO₂)Br₂]Br**的合成**

2.0克KAuBr₄和0.68克bipyO₂分别在加热情况下溶于水中,然后将bipyO₂溶液加入深红色的KAuBr₄溶液中,立即产生红棕色疏松状沉淀,反应几分钟后冷却,过滤,用少量水洗涤数次,得深棕色粉末,真空干燥。

结果与讨论

一、元素分析

表1列出三种配合物的部分物性和元素分析的结果。C、H、N 含量在Carlo-Erba 1106型元素分析仪(意大利)上进行。金的分析用重量法。摩尔电导率在DDS—11型电 导率仪上测定,浓度~10⁻³M。

从表1摩尔电导值可见,上述三种化合物均为AB型电解质分子。

compound	(H(bipyO ₂)](Aucl ₄) (I)	[Au(bipyO ₂)cl ₂]cl (I)	[Au(bipyO ₂)Br ₂]Br (I)	
colour deep yellow melting point (°C) 175—176.5		light yellow	red brown 168—171	
		186—188		
С%	22.70(22.75)	21.57(24.44)	19.88(19.19)	
Η%	1.71 (1.70)	1.67 (1.64)	1.27 (1.28)	
N %	5.32 (5.31)	5.24 (5.70)	4.12 (4.48)	
Au%	36.0 (37.32)	38.1 (401)	30.57(31.54)	
$\lambda m(s \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$	169	161.5	149.7	

表1 元素分析的数据* Table 1 Data of Elemental Analysis

* 括号内数值为按分子式的计算值

calculated values are given in parentheses

二、紫外吸收光谱

紫外吸收光谱是在UV-210A型(日本岛津)紫外可见分光光度计上测定的,测定 波长范围 400~200nm,其结果见表2。由表2可见,三种化合物的紫外吸收光谱有着 明显的差异。在化合物(I)中,由于保留着AuCl4⁻的配阴离子,所以仍有位于328nm 处的特征吸收峰,这同HAuCl₄在1,2-二氯乙烷(328nm)、乙醚(328nm)和CHCl₈溶液 (323nm)中的情况十分相似^[10]。而在化合物(I)和(I)中,上述吸收峰已不复存在,表 明这两种化合物中不含AuCl₄⁻配阴离子。另据文献〔5〕报道,在〔H(pyO)₂〕〔AuCl₄〕、 〔H(dma)₂〕〔AuCl₄〕和〔H(2-Me-pyO)₂〕〔AuCl₄〕(pyO: 吡啶氮氧化物,dma: 二-甲基乙酰胺,2-Me-pyO: 2-甲基-吡啶氮氧化物)等含有AuCl₄⁻阴离子的氢键 化合物中,分别在207、205和213nm处有吸收峰存在,在我们制得的化合物(I)中,于 211nm处亦有一较强的吸收峰出现,说明它们在结构上可能也有相似之处。化合物(I) 比(I)在较长波长(374nm)处存在吸收峰,似属配体一金属间的荷移谱带,由于Br⁻的 还原性强于Cl⁻,其荷移带向长波长一端移动。

45

表 2 化合物的紫外吸收光谱

Table 2 Ultraviolet Absorption Spectra of Compounds				
compound	λ _{max} ,nm	solvent		
Ι	211,328	acetone		
Ц	224,258	water		
<u> </u>	255,374	water		

三、红外光谱

红外光谱是在PE-683型红外光谱仪上测定的,其结果列于表3。

表 3 化合物的红外光谱数据(cm⁻¹)

v no stretching vibration	v no bending vibration	H-bond frequency	^ν Δu - Ο
1262,1255	852,840		
1222,1210	848	710	
1230,1210	850		290
1248,1220	849,839		252
	v No stretching vibration 1262,1255 1222,1210 1230,1210 1248,1220	V NO stretching vibration V NO bending vibration 1262,1255 852,840 1222,1210 848 1230,1210 850 1248,1220 849,839	V NO stretching vibration V NO bending vibration H-bond frequency 1262,1255 852,840 1222,1210 848 710 1230,1210 850 1248,1220 849,839 710

由表3可见,三个化合物中bipyO₂分子内NO键的特征频率都移向低波数,说明NO键中氧原子的配位削弱了N—O间的键合。在化合物(I)中虽然在波长358和325nm 处出现AuCl₄-峰位,但在710nm处还出现重要的新峰,它应归属于氢键的作用,但它 比化合物〔H(pyO)₂〕〔AuCl₄〕和〔H(dma)₂〕〔AuCl₄〕中氢键峰频率低^{c5}),这可解释为 bipyO₂分子内氢键的形成,比不上pyO和dma等二聚分子那样有利,产生了部分张力所 致。在化合物(I)和(I)中,由于形成了混合配体配合物,所以不会有氢键峰出现,此 时bipyO₂以双齿形式与Au(II)配位,形成一个七员螯环,并在290和252nm处相应出现 Au-O键新峰。

3 卷

1

四、化合物中卤离子的结合状态

为了进一步确定化合物(Ⅱ)和(Ⅱ)中的Cl⁻和Br⁻的结合状态,称取一定量的化合物 (Ⅱ)和(Ⅱ)分别溶于水中,用银量法测定溶液中游离的Cl⁻和Br⁻。结果表明,化合物 (Ⅱ)中游离Cl⁻为7.18%(理论值为7.22%),在化合物(Ⅱ)中游离Br⁻为12.50%(理 论值为12.79%),据此可以认为,在化合物(Ⅱ)和(Ⅱ)中,分别应有一个Cl⁻离子和一 个Br⁻离子处于外配位层。

五、综合热分析

差热和热重分析在LCT型示差精密热天平上进行,静态空气气氛, α-Al₂O₂作参比,升温速度10℃/分。三种化合物的热分解过程比较类似,在200℃以下出现一个熔化吸热峰,250℃左右化合物激烈氧化分解,差热曲线上出现尖锐的放热峰,最后坩埚中只残留金黄色粉末,残重与相应化合物中的含量基本相符。根据失重情况,其热分解过程可大致表示如下:

$$(H(bipyO_2)) (AuCl_4) \xrightarrow{176-178^{\circ}} 熔化 \xrightarrow{259-265^{\circ}} Au$$

$$(Au(biOy_2)Cl_2)Cl_2 Cl \xrightarrow{184-188^{\circ}} 熔化 \xrightarrow{241-263^{\circ}} Au$$

$$(Au(bipyO_2)Br_2)Br \xrightarrow{165-172^{\circ}} 熔化 \xrightarrow{254^{\circ}} Au \cdot \frac{3}{2}Br_2 \xrightarrow{593^{\circ}} Au$$

六、关于化合物结构的讨论

根据上述实验结果,金(Ⅱ)bipyO₂可以形成两种类型的化合物。bipyO₂与HAuCl4 反应的产物中,bipyO₂发生质子化作用,形成HbipyO₂*阳离子,虽然bipyO₂有顺式和 反式两种构型一顺式(图1(a))和反式(图1(b)),但从形成氢键的角度考虑,仅 有顺式构型才有可能,即便如此,两个NO键上O原子与H*的结合,仍会产生可观的张 力,其结构可表示为图1(c)。这就是化合物(I)中红外光谱上氢键振动频率(710nm)较 [H(pyO)₂](AuCl4]中氢键振动频率(800nm)为低的原因,而后者结构中两个pyO分子 在形成氢键时基本上可以保持着线型结构⁽⁵⁾。在化合物(Ⅱ)和(Ⅱ)中,由于HAuCl4分 子中的H*分别为Na*和K*替代,故不可能形成氢键,只是发生配体取代作用,bipyO₂与



图 1 bipyO2和HbipyO2*的结构 Fig. 1 Structures of bipyO2 and HbipyO2*

Au(Ⅱ)配位而存在着Au-O键, Au-O键的振动频率与过渡金属(M³⁺)、Sc³⁺离子和 bipyO₂形成的配离子相比更弱些^(11,12),这同Au(Ⅱ)离子半径(0.91Å)较大和极化能 力较小的因素有关,符合 M³⁺>Sc³⁺>Au³⁺的规律。并且根据上述实验结果,化合物 (Ⅱ)和(Ⅱ)的结构可表述为一种具有七原子螯环的混配阳离子:



图 2 〔Au(bibyO₂)X₂〕 常阳离子的结构 Fig. 2 Structure of complex cation [Au(bipyO₂)X₂] * X = Cl⁻ or Br⁻

参考文献

- [1] Gottlieb, N.L., Chrysotherapy, Bull. Rhem. Dis., 27, 912(1977).
- [2] Puddephatt, R.J., The Chemistry of Gold(Elsevier, Amsterdam, 1978).
- (3) Brown, D.H. and Smith, W.E., Chem. Soc. Rev., 9, 217(1980).
- [4] Walz, D.T., Dimartino, M.J. and Sutton, B.M., Anti-inflammatory Agents, Academic press, New York, p.217(1974).
- [5] Hussain, M.S., Schlemper, E.O., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 751 (1982), 749(1985).
- [6] Karayannis, N.M., Speca, A.N., Chasan, D.E., Pytlewski, L.L., Coord.Chem. Rev., 20, 37(1976).
- [7] Simpson, P.G., Vinciguerra, A., Quagliano, J.V., Inorg. Chem., 2, 282 (1963).
- [8] Gmelins, Handbuch, 62, Gold, 732(1954).
- [9] Bailey, J.C., Inorganic Synthesis, (N), p.14(1953).
- (10) Murphy, J. W., Affsprung, H.E., Anal. Chem., 33, 1658(1961).
- [11] Vinciguerra, A., Simpson, P.G., Kakiuti, Y. and Quagliano, J.V., Inorg.Chem., 2, 286(1963).
- (12) Crawford, N.P., Melson, G.A., J. Chem. Soc., (A), 141(1970).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPLEXES OF GOLD(Ⅲ) WITH 2,2'-BIPYRIDINE -1,1'-DIOXIDE

Gong Yuqiu Sun Xingquan Jin Yaping

(Department of Chemistry, Hangzhow University, Hangzhow)

Three new compounds of $[HL][AuCl_4]$ and $[Au(L)X_2]X$, where $L = bipyO_2$, X = Cl or Br, have been isolated directly by reacting $bipyO_2$ with tetrachloroauric acid hydrate, sodium tetrachloroaurate and potassium tetrachloroaurate respectively. These compounds have been characterized by the elemental analysis, molar conductance, UV and IR spectroscopy, DTA and TG techniques. They are found by experiment to be 1:1 type electrolytes, containing cations $[HL]^+$, $[Au(L)X_2]^+$ and anions $AuCl_4^-$ and Cl^- or Br⁻.

Keyword sgold 2,2'-bipyridine-1,1'-dioxide complex