

钴(III)-邻菲绕啉混配型配合物的合成及结构研究

叶保辉* 曾添贤 计亮年

(中山大学化学系, 广州 510275)

在不同条件下合成了 $[\text{Co}(\text{phen})_m\text{X}_p]\text{Y}_l \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型配合物, ($m=1, 2$; $p=1, 2$; $l=1-3$; $n=0-4$; phen = 邻菲绕啉; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}$, 酒石酸(tart), 甘氨酸(gly), α -皮可林酸(pic), DL-丙氨酸(ala), L-亮氨酸(leu), L-脯氨酸(pro); $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$), 并进行了元素分析, 热重分析, 电子光谱, 红外光谱和磁化率测定, 计算它们的 $10D_q$ 和 B 值. X-ray 单晶衍射实验证明: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{gly})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 均为顺式结构. $[\text{Co}(\text{phen})(\text{ala})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})(\text{pro})_2]\text{ClO}_4 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 均为 *trans*(N)结构. 在 $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{X}_2]^{n+}$ 型配合物中, X 反位的键长均长于顺位键长, 其反位效应的顺序为: $\text{Cl}^- >$ 羧基, $\text{NH}_2 >$ H_2O .

关键词: 钴(III)配合物 邻菲绕啉 合成 结构研究

自发现顺铂具有抗癌作用以来, 研究过渡金属配合物作为抗癌药越来越受到人们的关注. Barton 曾报道 *cis*- $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 与 DNA 中碱基作用, Λ 、 Δ 构型的配合物与 DNA 作用的程度不同, 且具有一定的抗肿瘤作用⁽¹⁾. 我们曾研究 *cis*- $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 与氨基酸的作用^(2,3), 但 *cis*- $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 在水溶液中易水解, 这给研究带来不便. 本文合成了一系列水溶液稳定的配合物, 并研究其结构. 为进一步研究钴(III)-邻菲绕啉配合物作为抗癌药, 作为 DNA 结构与功能探针提供一定的证据.

实 验 部 分

一. 仪器与试剂:

Shimadzu MPS-2000 紫外可见分光光度计; FTS-40 红外光谱仪, KBr 压片法; PE TGS-2 型热重分析仪, 氮气气氛, 流速为 40mL/min, 升温速度 10°C/min; Newport C₂₅₅ 型磁铁, 法拉第法, $[\text{Ni}(\text{cn})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ 为标准物; 碳、氢、氮用意大利 1106 型元素分析仪, 钴用比色法, 氮用氧气燃烧法测定. 所有试剂均为 AR 或 CP 级.

二. 配合物的合成

$[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) 分别按文献[4,5]合成.

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) 的合成: 取 2.13 克 II, 用 100mL 3mol/L 的 HNO_3 使之溶解. 在室温下搅拌 24 小时, 然后在 50°C 下减压浓缩至 20mL, 加入 80mL 等体积混合的乙醚和乙醇溶液, 搅拌析出固体, 收集产品, 真空干燥, 产率为 73.5%.

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{tart})]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (IV) 的合成: 0.20 克酒石酸溶于 20mL 水中, 用 NaOH 调至中性, 然后加入 0.6 克 (I), 60°C 下反应 30 分钟, 放置过夜. 用水稀释到 200mL, 调

pH = 5, 于 SP-Sephadex C-25 H⁺型柱 (40 × 2.5cm) 上分离, 分别用 pH = 2 的 0.025, 0.05, 0.10mol/L NaCl 淋洗液淋洗, 收集 0.05mol/L 淋洗带, 在 50℃ 下减压浓缩至 20mL, 加入少量 8mol/L NaClO₄, 搅拌得红色固体, 抽滤, 真空干燥得产品。

[Co(phen)₂(pic)](ClO₄)₂ · 2H₂O(V), [Co(phen)(pic)₂](ClO₄)₂(VI), [Co(phen)(pic)₂](ClO₄)₂ · 3H₂O(VII), [Co(phen)₂(gly)]Cl₂ · 4H₂O(VIII), [Co(phen)(ala)₂](ClO₄)₂ · 3H₂O(IX), [Co(phen)(leu)₂](ClO₄)₂ · 4H₂O(X), [Co(phen)(pro)₂](ClO₄)₂ · 4/3H₂O(XI)的合成与IV相似。pic, gly 与 I 在 80℃, pH = 7 下反应 1 小时, 前者得二色带, 第一色带的淋洗液分两部分处理, 一直接浓缩, 一浓缩后加入 NaClO₄, 后者只得一色带; ala, leu 与 I 在 60℃, pH = 8 下反应 30 分钟; 而 pro 与 I 在室温, pH = 9 下反应 1 小时; 均用柱层析分离 (同IV)。

结果与讨论

配合物 III 曾有文献报道用研磨法制备, 但产率较低, 本文用分解碳酸根方法, 产率较高。中性条件下, tart, gly 和 pic 与 I 均易反应, 前二个主要得 [Co(phen)₂X]²⁺ 产物, 后者则得 [Co(phen)₂(pic)]²⁺ 和 [Co(phen)(pic)₂]⁺ 两种产物, 这可能是由于 pic 与 phen 互相排斥, 引起 phen 被取代的结果; 相同条件下, ala, leu 和 pro 与 I 反应比 gly 难得多, 但当提高 pH 值时, 反应顺利进行, 且有一个 phen 被氨基酸取代, 这与 pH 值升高, 钴(III)-phen 趋于不稳定有关。

表 I 配合物的物理性质和元素分析数据

Table I Physical Properties and Elemental Analysis Data of the Complexes

complex	color	elemental analysis (%) (calcd.)					loss wt. of water	U _{en} (B.M.)		
		C	H	N	Co	Cl		298K	367K	448K
I	palc	47.94	4.09	9.46	10.16	18.25	8.92	diam	0.73	0.89
		(48.17)	(4.01)	(9.36)	(9.86)	(17.80)	(9.03) ^a			
II	red	49.83	3.16	11.93	10.33		8.38	diam	diam	1.63
		(50.42)	(3.69)	(11.76)	(9.91)		(9.06)			
III	red	42.84	3.27	14.29	8.28		10.97	diam	diam	1.29
		(42.54)	(3.54)	(14.47)	(8.28)		(10.64)			
IV	dark	46.26	3.35	7.99	8.54	4.84	7.05	diam	1.04	1.39
	red	(46.61)	(3.61)	(7.77)	(8.18)	(4.91)	(7.49)			
V	orange	45.62	2.89	9.11	8.12	9.05	4.66	diam	1.48	1.66
		(46.36)	(3.09)	(9.02)	(7.82)	(9.03)	(4.64)			
VI	pink	49.91	3.01	10.25	10.31	5.54		diam	diam	1.32
		(49.42)	(2.78)	(9.61)	(10.10)	(6.08)				
VII	pink	50.34	3.78	9.60	10.20	6.05	8.91	diam	diam	1.02
		(50.27)	(3.84)	(9.77)	(10.29)	(6.19)	(9.42)			
VIII	red	48.95	4.60	10.95	9.42	11.32	10.10	diam	1.22	1.81
		(49.04)	(4.40)	(11.00)	(9.26)	(11.14)	(11.3)			
IX	red	40.66	4.98	10.92	11.68		11.12			
		(41.34)	(5.35)	(10.72)	(11.86)		(13.8)			
X	red	46.89	6.39	9.11	9.65		10.31			
		(47.49)	(6.59)	(9.23)	(9.72)		(11.8)			
XI	dark	44.72	4.45	9.48	9.65		2.94			
	red	(44.60)	(4.51)	(9.47)	(9.97)		(4.06)			

a: calculated values are given in parentheses

配合物的物理性质和元素分析结果见表 I。变温磁化率实验表明, Co³⁺ 在室温下为抗磁

性, 其电子排布为 $t_{2g}^6 e_g^0$, 当温度升高时, 平均有效磁矩增大, 这是由于温度升高, t_{2g} 电子部分跃迁到 e_g 轨道上, 且温度越高, 这种跃迁越明显的缘故。

强场中 Co^{3+} 的 $d-d$ 光谱跃迁带为 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ 和 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ 。我们测定了配合物的电子光谱, 根据光谱项的能级态⁽⁶⁾:

$$\begin{aligned} {}^1A_{1g}: & -24D_q + 5B + 8C - 120 B^2 / 10D_q \\ {}^1T_{1g}: & -14D_q + 5B + 7C - 34 B^2 / 10D_q \\ {}^1T_{2g}: & -14D_q + 21B + 7C - 118 B^2 / 10D_q \\ v_1 = & {}^1T_{1g} - {}^1A_{1g} \quad v_2 = {}^1T_{2g} - {}^1A_{1g} \end{aligned}$$

计算配位场的分裂能 $10D_q$ 值, Racah 参数 B 及电子云扩展参数 β (见表 2)。配合物的 β 值反映配体与中心离子的配位程度, 表 2 中的 β 值表明 Co^{3+} 的 d 电子参与 phen 离域效应。因为 phen 具有能量较低的 π 反键空轨道, 既是 σ 电子的给予体, 又是 π 电子的接受体, 两者相互促进, 相互增强, d 电子参与 phen 离域, 从而扩大了 d 电子与金属离子核之间的距离, d 电子间的距离也增大, 致使 d 电子之间的相互作用减弱。phen 配位前 (264nm), 配位后 (272nm) 吸收峰变化也支持 d 电子参与 phen 的共轭作用。

表 2 配合物的电子光谱数据
Table 2 Electronic Spectral Data of the Complexes

complex	v_1 (nm lgc)	v_2 (nm lgc)	$10D_q$ (cm^{-1})	B (cm^{-1})	β^*
I	541(1.73)	347(3.38)	18598	845	0.797
II	510(2.04)	349(3.35)	20413	682	0.644
III	500(1.83)	348(3.24)	20850	650	0.613
IV	521(2.05)	348(3.35)	19764	743	0.701
V	480(1.94)	348(3.32)	21832	573	0.540
VI	522(2.00)	346(2.96)	19663	763	0.720
VII	489(1.98)	349(3.24)	21402	601	0.547
IX	479(2.16)	351(3.06)	21885	546	0.496
X	479(2.07)	351(2.99)	21640	565	0.514
XI	480(2.15)	351(3.23)	21876	552	0.502

* $\beta = B / B_0, B_0 = 1060cm^{-1}$

表 3 配合物的红外光谱数据
Table 3 IR Spectral Data of the Complexes

phen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	assignment
		1635.3		1729.3	1690.5	1680.0	1688.4	1672.5	1657.3	1649	1658.8	ν_{COO}
				1645.5		1671.1	1676.0					
1586.3	1582.4	1583.2	1584.0	1585.3	1585.3	1585	1585.2	1584.5	1585.4		1585.5	$\nu_{C=C}$
1502.8	1517.8	1519.1	1519.0	1521.3	1521.6	1521	1520	1522.0	1517.2	1522.3	1522	$\nu_{C=N}$
1420.9	1428.1	1430.3	1430.0	1429.8	1430.8	1425.3	1425	1420.8	1430.8	1431	1429.5	
		1383.7			1332	1338		1354	1382	1331	1364	ν_{COO}
1136.7	1148.9	1146.6	1152.5	1148.0	1150.5	1160.8	1158.5	1141.9	1146.5		1147.4	δ_{C-H}
852.9	852	850.5	848.3	847.8	847.0	848.8	848.1	848.4	852.1	846.0	849.2	π_{C-H}^a
737.6	715.2	719.2	714.8	718.8	717.0	717.4	718.3	717.2	719.1	718.6	723.4	π_{C-H}^b
			448.6									ν_{Co-OH_2}
			439.6									
	380.5	388.5	378.2	389.2	386.2	387.2	390	395.5	399.6	395.3	400.3	$\nu_{Co-N(phen)}$
	340			318.9	318.2	316.7	310	316.8	318.9	319.1		ν_{Co-O}
								442.9	424	462	424.4	ν_{Co-NH_2}
								465.7	458.2			

a: carbon ring, b: pyridine ring

表3为配合物红外光谱的特征吸收峰。phen中 $\nu_{C=C}=1586\text{cm}^{-1}$ 配位后变化不大， $\nu_{C=N}=1503, 1421\text{cm}^{-1}$ 配位后红移 $5\sim 20\text{cm}^{-1}$ ， $\delta_{C-H}=1136.7\text{cm}^{-1}$ 配位后红移 10cm^{-1} 左右，碳环的 $\pi_{C-H}=853\text{cm}^{-1}$ 配位后变化不大，而杂环的 $\pi_{C-H}=737.6\text{cm}^{-1}$ 配位后蓝移 $15\sim 20\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_{Co-N(phen)}=370\sim 400\text{cm}^{-1}$ 与文献报道一致^[7]。II中羧基振动峰为 $1635.5, 1383.7\text{cm}^{-1}$ ，表明 CO_3^{2-} 为双齿配位，因为自由 CO_3^{2-} 振动峰为 $1400\sim 1470\text{cm}^{-1}$ ，单齿配位振动峰为 $1453, 1373\text{cm}^{-1}$ 。III中羧基吸收峰消失，而在 448 和 439cm^{-1} 处出现 ν_{Co-OH_2} 的新峰^[8]，表明 CO_3^{2-} 已完全水解。自由tart中 $\nu_{COOH}=1745, 1730\text{cm}^{-1}$ ， $\delta_{OH}=1447, 1397\text{cm}^{-1}$ ，而配位后为 $1729, 1645\text{cm}^{-1}$ 和 1429cm^{-1} ，说明tart以一个羧基和一个羟基与钴配位。V~XI中羧基配位后，对称与反对称伸缩振动峰分裂增大，表明羧基以单齿配位，且 $\nu_{Co-O}=300\sim 320\text{cm}^{-1}$ ， $\nu_{Co-NH_2}=420\sim 470\text{cm}^{-1}$ 。

表4 晶体学数据

Table 4 Crystal Data for the Complexes

	III	VII	IX	XI
cryst. syst.	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	$C2/c$	$C2/c$	$P2_1/c$	$C2$
$a(\text{\AA})$	16.760(8)	35.13(1)	9.54(6)	11.312(5)
$b(\text{\AA})$	11.685(3)	9.637(3)	23.746(8)	20.344(8)
$c(\text{\AA})$	14.955(3)	17.485(6)	10.72(4)	15.882(8)
$\beta(^{\circ})$	111.23(2)	115.08(2)	114.13(3)	94.74(4)
$V(\text{\AA}^3)$	2430(2)	5362(2)	2231(2)	3642(3)
Z	4	8	4	6
$F(000)$	1392	2624	1048	1832
R	0.068	0.041	0.047	0.039
R_w	0.088	0.060	0.073	0.052
conformation	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>trans(N)</i>	<i>trans(N)</i>

文献[9,10]已证明I和II为顺式结构，III、VII、IX和XI的晶体学参数见表4(晶体结构另文发表)。III中分子呈 C_{2v} 对称性，二个水分子与钴的角为 87.8° ，表明为顺式结构；VII中gly以N、O与钴配位，且 $H_2N-Co-O=86.0^{\circ}$ ，构成扭曲的顺式八面体结构；IX、X和XI理论上可存在三种几何异构体，即*trans(N)*、*trans(O)*和*cis(N)*、*cis(O)*，我们经柱分离后，获得IX和XI单晶，实验表明，氨基酸以N、O与钴配位，且两个N分处于对位，与钴所成键角分别为 173.3° 和 170° ，构成*trans(N)*八面体结构。奇特的是XI晶体中存在二种结构相似的阴离子，在一个不对称区域内有 $3/2$ 个独立的配位阴离子和 $3/2$ 个 ClO_4^- ，其中有一个配位阴离子具有晶体学限定的严格的 $C2$ 对称性。晶体结构研究表明，phen配位后仍保持其平面刚性，这是phen易插入到DNA的碱基，破坏其氢键，从而抑制DNA的复制，具有一定的抗肿瘤作用的根源所在。

配合物部分键长的比较列于表5。在 $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{X}]^{n+}$ 型配合物中，相对于同一phen配体来说，X反位的键长均长于顺位的键长，表明X配位有明显的反位效应，尤其是 Cl^- 更为明显，水分子几乎没有反位效应，其反位效应顺序为 $\text{Cl}^- > \text{羧基}, \text{NH}_2 > \text{H}_2\text{O}$ 。

表5 [Co(phen)₂X₂]ⁿ⁺晶体的键长比较Table 5 Compared Bond Lengths of the [Co(phen)₂X₂]ⁿ⁺

complex	X	Co-N ⁿ⁺ (Å)	
		trans to X	cis to X
[Co(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 3H ₂ O	Cl	2.03	1.94
	Cl	1.96	1.96
[Co(phen) ₂ CO ₃]ClO ₄	O	1.951	1.936
	O	1.931	1.922
[Co(phen) ₂ CO ₃]Br · 4H ₂ O	O	1.943	1.915
	O	1.956	1.941
[Co(phen) ₂ CO ₃]Br · 4H ₂ O	O	1.963	1.940
	O	1.949	1.940
[Co(phen) ₂ CO ₃]Cl · 3H ₂ O	O	1.934	1.928
	O	1.945	1.932
[Co(phen) ₂ gly]Cl ₂ · 4H ₂ O	O	1.953	1.947
	N	1.950	1.946
[Co(phen) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₃ · 2H ₂ O	O	1.934	1.934

* in one phen ligand

参 考 文 献

- [1] Barton, J. K., PCT WO 8604358.
- [2] Ye, B.-H. et al, *Trans. Met. Chem.*, **18**, 515(1993).
- [3] Ye, B.-H. et al, *Chem. Res. Chinese Univ.*, **9**, 221(1993).
- [4] Ablov, A.V., *Russ., J. Inorg. Chem.*, **6**, 157(1961).
- [5] Brini, S. et al, *J. Coord. Chem.*, **17**, 221(1988).
- [6] Gerloch, M., *Ligand Field Parameters*, England, p69, 1973.
- [7] Nakamoto, K. et al, *Inorg. Chem.*, **11**, 2003(1972).
- [8] Schiavon, G., *Polyhedron*, **5**, 765(1986).
- [9] Ablov, A. V. et al, *Dokl. Akad. Nauk. SSSK*, **167**, 1051(1966).
- [10] Niederhoffer, E.C. et al, *Inorg. Chem.*, **21**, 3730(1982).

**SYNTHESIS AND STRUCTURE STUDIES
ON THE COBALT(III) AND PHENANTHROLINE
MIXED LIGAND COORDINATION COMPOUNDS**

Ye Baohui Zeng Tianxian Ji Liangnian

(Chemistry Department of Zhongshan University, Guangzhou 510275)

The mixed ligand coordination compounds, $[\text{Co}(\text{phen})_m\text{X}_p]\text{Y}_1 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where $m = 1, 2$; $p = 1, 2$; $l = 1, 2, 3$; phen = 1, 10-phenanthroline; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_3^{2-}$, tartate, α -picolinic acid, glycine, *DL*-alanine, *L*-leucine, *L*-proline; $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3, \text{ClO}_4^-$), were synthesized in different condition. Their structures were studied by elemental analysis, thermogravimetric analysis, UV-Vis spectra, infrared spectra, susceptibility and X-ray single crystal experimental. Their $10D_q$, Racah parameters B and electron cloud expansion parameters β were calculated and their single crystal experiment show $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{gly})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ala})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{phen})(\text{pro})_2]\text{ClO}_4 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ are *cis*, *cis*, *trans*(N) and *trans*(N), respectively. The Co-N bond distances of *trans* to X atoms are slightly longer than that of *cis* to X atoms in the $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{X}_2]^{n+}$ complex.

Keywords: cobalt(III) complex phenanthroline synthesis structure studies