

锆(IV)-氨基酸息夫碱配合物的合成与表征

李五聚 杨林 蔡冬梅
林昆华 娄全龄 史讚*
(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

以水杨醛和 α -氨基酸(甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、丝氨酸、半胱氨酸、苯丙氨酸) 缩合而成的息夫碱(简写为 $\text{sal} = \text{aa} \cdot \text{k}$) 作为配体, 与四氯化锆作用生成 $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{aa} \cdot \text{k})_2$ 型的配合物, 并通过元素分析、摩尔电导、红外光谱、核磁共振、紫外-可见光谱、热分析等手段研究了配合物的组成和性质。

关键词: 氨基酸 配合物 息夫碱

前言

鉴于有机锆化合物具有较强的生物活性和广泛的药理作用, 以及氨基酸-水杨醛息夫碱是生物中重要的胺化过程的中间体⁽¹⁾, 本文报道合成了一些至今尚未发现的氨基酸-水杨醛息夫碱同四氯化锆的配合物, 并研究了它们的物理化学性质, 为研究它们的生物活性提供了有益的信息。

实验部分

一、配体及配合物的合成

由于四氯化锆对水极敏感以及息夫碱对氧的活泼性, 息夫碱及其配合物是在严格的无氧无水条件下合成。氨基酸使用层析纯试剂; 水杨醛为分析纯试剂, 使用前按标准方法重新处理并保持干燥; 四氯化锆在使用前重蒸(82~83℃)。

参照 Dietrich Heinter⁽²⁾ 方法合成了 α -氨基酸-水杨醛息夫碱, 产品经红外光谱特征吸收峰证实, 元素分析符合理论值。

配合物的合成: 将 2mmol 四氯化锆溶于 30ml 无水甲醇, 然后将 4mmol 配体按 2:1 的摩尔比加入到 ZrCl_4 的甲醇溶液中, 反应液在室温及 N_2 气氛下搅拌数小时后, 即有淡黄色沉淀析出。静置、真空过滤, 滤饼用无水甲醇重复洗涤, 干燥后用无水乙醚重结晶, 产品置于真空保干器中存放。

二、测定方法和使用仪器

配体和配合物的 C、H、N 元素分析使用美国 PE-2400 型 C、H、N 元素分析仪; 金属锆通过直接灼烧法以 ZrO_2 形式测定; Cl^- 用 AgNO_3 滴定确定。红外光谱分析使用英国

收稿日期: 1994-11-19.

河南省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 李五聚, 男, 38 岁, 副教授。主要从事微量生命元素与生物分子模拟化合物的研究。

SP₃-300型红外分光光度计, KBr压片, 在4000~200cm⁻¹波数范围内摄谱。¹H-NMR谱使用JNM FX 60Q型核磁共振仪, 用TMS作内标, DMSO-*d*₆作溶剂。电子光谱分析使用美国PE-17型紫外可见分光光度计, 以DMSO为溶剂配成10⁻³~10⁻⁴mol·L⁻¹的溶液进行测定。摩尔电导以DMF为溶剂配成10⁻³mol·L⁻¹的溶液用DDS-II A型电导仪。TG分析使用日本DT-40型热分析仪, 试样重4~5mg, 程序升温速率10℃/min, 炉子气氛为100ml/min的干燥空气, TG量程为5mg。

结果与讨论

配合物在DMF中的摩尔电导值(110.08~140.31S·cm²·mol⁻¹), 此表明配合物似为1:2的离子型化合物, K⁺与COO⁻是离子键结合。元素分析的结果证明配合物中M:L符合1:2的化学计量。所有配合物均难溶于水、苯、甲醇、乙醇等, 易溶于DMF、DMSO等非质子溶剂。配合物的元素分析结果及主要物理性质汇列于表1。

表1 配合物的一些物理性质及元素分析数据

Table 1 Some Physical Properties and Elemental Analysis Data of Compounds

compound	color	elemental analysis found(calc.)%					Λ_m (S·cm ² ·mol ⁻¹)
		C	H	N	Cl	Ge	
GeCl ₄ · (sal=gly·k) ₂	pale yellow	33.36 (33.30)	2.60 (2.47)	4.62 (4.32)	21.74 (21.89)	11.30 (11.19)	124.30
GeCl ₄ · (sal=ala·k) ₂	pale yellow	35.82 (35.47)	2.93 (2.96)	4.13 (4.14)	20.82 (20.99)	10.83 (10.73)	110.08
GeCl ₄ · (sal=val·k) ₂	yellow	38.98 (39.31)	3.44 (3.82)	3.93 (3.82)	19.04 (19.38)	9.73 (9.91)	118.46
GeCl ₄ · (sal=leu·k) ₂	pale yellow	40.95 (41.02)	4.01 (4.21)	3.32 (3.68)	18.14 (18.67)	9.69 (9.54)	138.56
GeCl ₄ · (sal=phen·k) ₂	pale yellow	45.53 (46.34)	3.20 (3.38)	3.19 (3.38)	17.00 (17.14)	8.24 (8.76)	140.37
GeCl ₄ · (sal=scr·k) ₂	yellow	34.05 (33.87)	2.61 (2.86)	3.72 (3.95)	20.30 (20.04)	10.06 (10.24)	136.74
GeCl ₄ · (sal=cys·k) ₂	earthly yellow	33.17 (32.41)	2.23 (2.70)	3.08 (3.78)	18.97 (19.17)	9.99 (9.80)	128.86

一、红外光谱研究

配体及配合物的红外光谱的主要特征吸收峰列在表2中。

自由配体的 $\nu_{C=N}$ 振动强吸收峰位于1595~1616cm⁻¹⁽²⁾, 形成配合物后该峰向高频区移动了5~25cm⁻¹, 此表明配体亚甲胺基团的氮原子与GeCl₄发生了配位作用。

位于配体图谱上1547~1554cm⁻¹及1408~1415cm⁻¹区间的吸收峰分别归属为羧基离子的不对称伸缩振动 $\nu_{as(COO^-)}$ 及对称伸缩振动 $\nu_{s(COO^-)}$ 吸收⁽³⁾, 形成配合物后, 这些峰的位置基本保持不变。位于配体图谱上3050~3180cm⁻¹及1290cm⁻¹附近的吸收峰分别归属为 ν_{O-H} 及 ν_{C-O} 的伸缩振动吸收⁽⁴⁾, 在配合物的IR图谱中, 这些峰基本不变, 说明配体的酚氧基团未去质子化, 酚氧基未参与配位。配合物的IR图谱上于628~636cm⁻¹及279~288cm⁻¹区间出现的新吸收峰分别归属为 ν_{Ge-N} 及 ν_{Ge-Cl} ⁽⁵⁾。

表2 配合物的重要红外光谱频率及电子光谱带
Table 2 Important Infrared Frequency(cm^{-1}) and Electronic Spectra Data

compound	important IR frequency(cm^{-1})						electronic band (nm)		
	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{Ge-N}}$	$\nu_{\text{Ge-Cl}}$			
sal = gly · k	1607	1290	1550	1410			265	309	403
sal = ala · k	1612	1290	1550	1412			265	305	404
sal = val · k	1610	1291	1549	1411			266	305	404
sal = leu · k	1609	1289	1550	1408			268	304	405
sal = phen · k	1616	1288	1548	1410			268	306	404
sal = ser · k	1595	1290	1549	1415			265	307	405
sal = cys · k	1603	1291	1547	1414			264	308	405
A	1634	1292	1550	1411	632	280	270	312	379
B	1626	1294	1554	1408	628	288	269	310	384
C	1628	1292	1553	1410	636	286	271	310	380
D	1624	1293	1551	1408	630	284	272	312	375
E	1621	1293	1551	1411	636	279	269	310	383
F	1618	1291	1551	1411	633	282	270	311	380
G	1620	1292	1550	1408	628	285	271	311	385

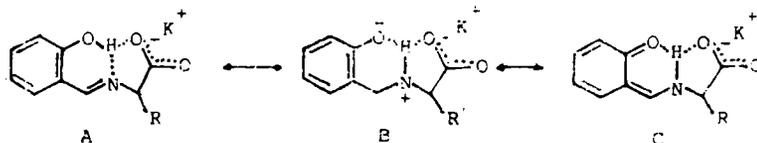
A = $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{gly} \cdot \text{k})_2$; B = $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{ala} \cdot \text{k})_2$; C = $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{val} \cdot \text{k})_2$; D = $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{leu} \cdot \text{k})_2$;

E = $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{phen} \cdot \text{k})_2$; F = $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{ser} \cdot \text{k})_2$; G = $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{cys} \cdot \text{k})_2$

二、电子光谱研究

配体及配合物在紫外-可见光区的吸收带汇于表2。

所有配体在紫外-可见光区均出现三个吸收峰, 分别位于 264~268nm, 304~309nm, 403~405nm。前两个峰可能是苯环和亚甲胺基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 后一个峰可能是亚甲胺基团上氮原子的非键电子的 $n-\pi^*$ 跃迁。因为配体的互变振动结构式 A 中, 亚甲胺基团($-\text{CH}=\text{N}-$)参与共轭 π 键, 因此, $\pi-\pi^*$ 跃迁和 $n-\pi^*$ 跃迁对光的吸收波长较长, 强度较大⁽⁷⁾。配体前两个峰的极大吸收波长在配合物的光谱中蓝移了约 20nm。因为金属或准金属有同含氮原子作为给予原子的配体生成 $d\pi-p\pi$ 键的能力⁽⁸⁾, 而铬原子有完全空的 4d 轨道, 可以接受来自配体氮原子的孤电子对成键, 因此, 亚甲胺基团的 $n-\pi^*$ 跃迁蓝移。



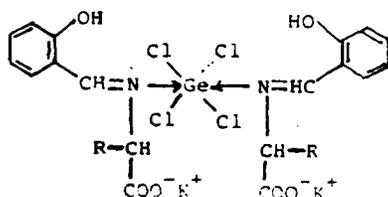
三、核磁共振研究

配体及配合物的主要化学位移见表3。

自由配体 NMR 图谱上于 12.89~12.94ppm 区间显示的一中宽单峰可归属为酚氧基团上的 $-\text{OH}$ 质子峰⁽⁹⁾。在配合物的 NMR 谱图上, 该峰只发生微小的移动, 说明配体在形成配合物后羟基并未去质子化。配体 NMR 谱图上 δ 位于 8.74~8.84ppm 的峰可归为 $-\overset{\text{C}=\text{N}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ 基团上氢的化学位移, 形成配合物后, 该峰移向低场方向($\delta = 9.54\sim 9.77\text{ppm}$), 这是因为亚甲胺基团的

氮原子与 GeCl_4 配位后改变了氮原子邻位质子的化学环境^[10]。配体 NMR 谱图上于 4.20~4.80ppm 间出现的吸收峰可归属为 $\alpha\text{-CH}$ 的质子化学位移, 该峰在配合物的 NMR 图上基本未变; 苯环上质子的化学位移(6.40~8.40ppm)在形成配合物前后亦未改变。据此, NMR 研究同样证明氨基酸-水杨醛总夫碱是以单齿形式与 GeCl_4 配位的。

综合上述讨论, 金属锆原子有六配位的化学环境, 所论总夫碱与 GeCl_4 形成的配合物似有如下空间结构:



($R = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{SH}$).

表 3 配体及配合物的¹H 化学位移

Table 3 ¹H-NMR Spectra Data(δ , ppm) of Ligands and Their Compounds

compound	aromatic	$-\text{CH}=\text{N}-$	$\alpha\text{-CH}$	OH
sal = gly · k	6.40-8.10	8.84	4.60	12.93
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{gly} \cdot \text{k})_2$	6.45-8.20	9.59	4.60	12.85
sal = ala · k	6.44-7.96	8.75	4.71	12.94
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{ala} \cdot \text{k})_2$	6.52-8.04	9.55	4.70	12.79
sal = val · k	6.60-8.26	8.74	4.50	12.90
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{val} \cdot \text{k})_2$	6.56-8.17	9.60	4.52	12.88
sal = leu · k	6.70-8.28	8.81	4.42	12.91
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{leu} \cdot \text{k})_2$	6.49-8.06	9.77	4.41	12.74
sal = phen · k	6.74-8.15	8.79	4.20	12.94
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{phen} \cdot \text{k})_2$	6.80-8.35	9.68	4.23	12.87
sal = ser · k	6.75-8.21	8.80	4.80	12.92
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{ser} \cdot \text{k})_2$	6.84-8.40	9.54	4.78	12.85
sal = cys · k	6.64-8.19	8.82	4.50	12.89
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{cys} \cdot \text{k})_2$	6.70-8.33	9.70	4.54	12.71

四、配合物的热重分析

配合物的 TG 分析表明所有配合物均在 300℃ 以上开始热失重, 其程序分解温度及第一阶段的失重百分率汇于表 4 中。

表4 配合物的热重分析

Table 4 TG of Complexes

compound	molec. weight	PDT* (°C)	mass loss		-R
			calc. %	found%	
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{phen} \cdot \text{k})_2$	828.6	320-344, 350-620	37.05	36.00	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{gly} \cdot \text{k})_2$	648.6	330-385, 390-618	33.46	33.00	H
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{ala} \cdot \text{k})_2$	676.6	350-370, 378-630	34.14	34.48	CH_3
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{val} \cdot \text{k})_2$	732.6	351-368, 370-642	35.35	34.50	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{leu} \cdot \text{k})_2$	760.6	355-360, 365-636	35.89	35.08	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

PDT* : procedure decomposed temperature

由表4可见,第一阶段的失重温度范围较窄,且较近似,失重百分率相当于失去一个配体分子的比例。此表明配体与金属锗之间键的性质是基本相同的;第二阶段的失重速率较缓慢,在较宽的温度范围内失去另一配体分子。这说明第二个配体分子受热能的影响,有一系列化学反应发生。化合物的热稳定顺序为: $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{phen} \cdot \text{k})_2 < \text{GeCl}_4 \cdot (\text{val} = \text{gly} \cdot \text{k})_2 < \text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{aa} \cdot \text{k})_2 < \text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{val} \cdot \text{k})_2 < \text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{leu} \cdot \text{k})_2$ 。此顺序表明配合物的热稳定性同配合物的分子量呈线性关系,而 $\text{GeCl}_4 \cdot (\text{sal} = \text{phen} \cdot \text{k})_2$ 与此关系的偏离可能是由于分子中

$-\text{CH}_2-$  基团的去电子作用削弱了亚甲基基团上氮原子的配位能力所致。

参 考 文 献

- [1] Metzler, D. E. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 485(1957).
- [2] Dietrich Heinert, Martell, Arthur E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3257(1962).
- [3] 中本一雄,无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,化学工业出版社(1986).
- [4] Marvel, C. S., Aspey, S. A., Dudley, E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4905(1956).
- [5] Singh, R. V., Tandon, J. P., *Synthe. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **9**, 121(1979).
- [6] Casellato, V. et al, *Coord. Chem. Rev.*, **23**, 31(1977).
- [7] Peter H. Gorc. et al, *J. Org. Chem.*, **26**, 3295(1961).
- [8] Saxena, A. et al, *Inorg. Chim. Acta.*, **63**, 71(1982).
- [9] Charett. J. J., *Spectra Chim. Acta., Sect A*, **19**, 1275(1963).
- [10] Strivastava, T. T. et al, *Synthe. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **17**, 705(1987).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GERMANIUM(IV) COMPLEXES OF SCHIFF BASES DERIVED FROM AMINOACIDS AND SALICYLALDEHYDE

Li Wuju Yang Lin Cai Dongmei

Lin Kunhua Lou Quanling Shi Zan

(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

Condensation of equimolar quantities of salicylaldehyde and α -amino acid (glycine, alanine, valine, leucine, phenylalanine, serine, cysteine) in absolute methanol-KOH gives the amino-acid Schiff bases. Their germanium tetrachloride adducts of the type $\text{GeCl}_4(\text{sal} = \text{aa} \cdot \text{k})_2$ have been prepared and characterized by elemental analyses, conductance measurements, IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra, electronic spectra and thermal analyses, etc. The complexes were either insoluble or only slightly soluble in most organic solvents except for DMF, DMSO. Molar conductance measurements indicate they are ionic compounds. Elemental analysis confirms the 1 : 2 (M : L) stoichiometry of the complexes. The IR spectra and $^1\text{H-NMR}$ spectra of the ligands and the complexes indicate that the Schiff bases acted as monodentate ligands coordinating with the metal through their azomethine nitrogen atom.

Keywords: schiff base complex synthesis germanium