

④ 261-265

第3期
1998年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 3
Sept., 1998

锆(IV)与邻苯二酚和含氮配体混配配合物的合成与表征

陈静*

(河南省安阳师专化学系, 安阳 455000)

李五聚 杨林 史谱 娄全龄

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

O644.431

首次合成了四种锆(IV)与邻苯二酚和 α -氨基酸的混配配合物 $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{AA}]$, (AA = α -甘氨酸(gly)、 α -苏氨酸(thre)、 α -缬氨酸(val)、 α -白氨酸(leu)); 两种锆(IV)与邻苯二酚和杂环二胺类的混配配合物 $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot (\text{DA})]$, (DA = 2,2'-联吡啶(bipy)、1,10-邻菲咯啉(phen)). 用元素分析、摩尔电导、红外和紫外光谱、核磁及热分析等方法研究了配合物的组成和性质, 表明配合物有两种结构类型, 一类是反式八面体, 另一类为顺式畸变八面体.

关键词:

锆
合成

邻苯二酚

 α -氨基酸

杂环二胺

混配配合物

锆是具有许多生物学效应的希散元素, 锆的某些化合物具有广泛的药理作用和医疗功能^[1,2]. 近三十多年来, 高配位锆化合物及其抗肿瘤活性研究引起很大兴趣^[3], 但前期大多是有锆(IV)的单一配体配合物, 近十年对其混配大环配合物有了较多的研究, 基于对锆混合配体配合物结构的特殊兴趣, 我们合成了未见报道的两类六种锆(IV)的混配配合物, 并对其性质和结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂

二氧化锆, 邻苯二酚, 2,2'-联吡啶, 1,10-邻菲咯啉均为分析纯试剂. α -甘氨酸, DL- α -苏氨酸, DL- α -缬氨酸, DL- α -白氨酸均为生化试剂.

1.2 仪器与测试方法

元素分析用美国 PE-2400 型元素分析仪, 锆通过直接灼烧法以二氧化锆形式重量法测定, 红外光谱用英国 SP3-300 型红外光谱仪(KBr 压片), 电子光谱用岛津 UV-260 型紫外可见分光光度计(甲醇作溶剂), 摩尔电导用 DDS-11A 型电导率仪(溶剂为二次蒸馏水或 DMSO, 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ^1H NMR 谱用 JNA FX60Q 型核磁共振仪测定, 热重分析用日本产 Shimadzu DT-40 型热分析仪, 试样重 4—5 mg, 程序升温速率 $10 \text{ C}/\text{min}$, 炉子气氛为 $60 \text{ mL}/\text{min}$

收稿日期: 1997-04-25. 收修改稿日期: 1998-01-27.

河南省自然科学基金资助项目.

* 通讯联系人.

第一作者: 陈静, 女, 33岁, 硕士, 讲师, 研究方向: 配位化学.

流速的干燥氮气, TG 量程为 5 mg, Al_2O_3 为参比。

1.3 配合物的合成

Ge(IV) 与邻苯二酚配合物 $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 参照文献[3]方法合成。

混配配合物的合成。

(1) Ge(IV) 与邻苯二酚、 α -氨基酸混配配合物的合成:

按 1:2 摩尔比将配合物 $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 加到氨基酸的 95% 乙醇-水溶液(1:1)中, 60℃ 水浴加热 3~4 h 后, 减压蒸去部分溶剂, 得土黄、黄绿色晶体, 经重结晶, 真空干燥至恒重, 产品置于真空干燥器中存放。

(2) Ge(IV) 与邻苯二酚、杂环二胺类混配配合物的合成

按 1:1 摩尔比, 将混合物 $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 与杂环二胺(DA)溶于水中, 60~85℃ 水浴加热 2 h 后, 得黄色或桔黄色晶体沉淀。于 DMF 溶液中重结晶, 置沉淀于真空干燥器中干燥至恒重, 产率 85~88%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和摩尔电导

两类混配配合物的元素分析和摩尔电导值列于表 1。第 I 类混配配合物中 $\text{M}:\text{L}_1:\text{L}_2$ 符合 1:2:2 的化学计量关系, 易溶于水, 在水中的摩尔电导值为 $217.58\sim 260.47 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (二次蒸馏水溶液), 表明该类混配配合物均为电解质。

第 II 类混配配合物中 $\text{M}:\text{L}_1:\text{L}_2$ 符合 1:2:1 的化学计量式, 摩尔电导值为 $6.1\sim 12.31 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (DMSO 溶液), 表明其均为非电解质。

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

compounds	color	elemental analysis found (calc.) %				Δ_m ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
		C	H	N	Ge	
$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{gly}$	earth	44.63	4.03	6.35	16.43	225.30
	yellow	(44.83)	(4.10)	(6.39)	(16.45)	
$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{thre}$	yellow	40.88	4.94	5.20	13.76	260.47
		(41.02)	(4.97)	(5.32)	(13.80)	
$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{val}$	green	50.10	3.39	5.41	13.79	217.58
	yellow	(50.54)	(3.63)	(5.36)	(13.79)	
$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{leu}$	green	52.06	6.07	4.30	13.07	234.17
	yellow	(52.26)	(6.18)	(4.39)	(13.09)	
$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot (\text{bipy})$	orange	59.21	3.62	6.31	16.32	12.31
	yellow	(59.43)	(3.83)	(6.30)	(16.32)	
$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot (\text{phen})$	orange	63.30	3.89	5.80	14.65	6.10
	yellow	(63.33)	(3.82)	(5.68)	(14.72)	

2.2 红外光谱研究

配体及配合物的主要红外光谱数据及其归属列于表 2。第 I 类混配配合物中 α -氨基酸的 $-\text{COO}^-$ 未参与配体, 而 $-\text{NH}$ 的伸缩振动谱带红移约 $14\sim 55 \text{ cm}^{-1}$ [4,5], 表明氨基酸中 N 原子与锗配位, 在 $630\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ 处的新吸收峰归属于 $\nu_{\text{Ge-N}}$ [6]。

第 II 类混配配合物中,含 N 配体 $1580\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{C-N}}$ 的伸缩振动吸收^[7],在形成配合物后,2,2'-bipy 1580 cm^{-1} 的吸收峰移至 1480 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C=C}}$ 吸收峰移至 1450 cm^{-1} ; 1,10-phen 的 $\nu_{\text{C-N}}$ 由 1640 cm^{-1} 移至 1620 cm^{-1} 处, $\nu_{\text{C=C}}$ 由 1610 移至 1586 cm^{-1} 处,这是由于氮杂芳环上的 N 原子参加配位的结果。于 $310\sim 360\text{ cm}^{-1}$ 处出现的二个或四个新吸收峰可归属为 $\nu_{\text{Ge-N}}$ 的伸缩振动吸收^[8,9]。

表 2 混配配合物的重要红外光谱频率

Table 2 Important Infrared Frequency (cm^{-1}) of Compounds

compounds	ν_{NH}	ν_{H}	ν_{NH}	ν_{H}	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{Ge-N}}$
	(NH)	(NH)	(COO ⁻)	(COO ⁻)			
gly	3167.1	2611.9	1610.0	1413.0			
thre	3170.0	2669.3	1626.7	1417.9			
val	3140.8	2620.9	1612.1	1416.1			
leu	3115.0	2680.9	1610.7	1407.8			
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2gly	3163.8	2625.0	1610.2	1412.0			630.2
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2thre	3065.1	2630.2	1626.7	1418.1			638.1
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2val	3085.7	2540.1	1611.9	1416.1			633.5
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2leu	3060.3	2624.7	1610.5	1408.4			631.4
2,2-bipy					1555	1580	
					1420	1450	
1,10-phen					1610	1640	
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · (bipy)					1450	1480	320(s)
					1320	1335	360(br)
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · (phen)					1586	1620	310,330
							350,360

2.3 氢核磁共振研究

配体及配合物的主要化学位移见表 3。

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

compounds	α -CH	-C ₆ H ₄	-C=N	heterocyclic ring CH=CH-
gly	3.58			
thre	3.50			
val	3.55			
leu	3.23			
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2gly	3.76	6.61~6.79		
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2thre	3.69	6.62~6.82		
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2val	3.70	6.60~6.81		
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · 2leu	3.45	6.63~6.79		
2,2-bipy			8.70	7.40~8.50
1,10-phen			8.61	7.02~8.35
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · (bipy)		6.60~6.83	9.25	7.50~8.50
Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₂ · (phen)		6.20~6.90	9.08	7.10~8.35

第 I 类配合物以 TMS 作内标, D₂O 作溶剂时,与 -NH₂ 直接相接的 α -碳上的质子峰向低场移动,说明 -NH₂ 中氮的孤对电子与锆原子的空 4d 轨道形成 ($p-d$) π 配键,使氮原子的电子密度降低。

第 I 类配合物,以 TMS 作内标,DMSO 作溶剂,8.61~8.70 ppm 的杂环胺的 $-\text{CH}=\text{N}$ 基团上氢峰,在形成配合物后,向低场移动(9.08~9.25 ppm)说明双齿杂环上的亚甲基基团的 N 与金属锗原子配位后改变了邻位亚甲基上氢原子的化学环境^[10]。而第一配体邻苯二酚和第二配体芳杂环其他质子峰的位置和形状基本保持不变,与红外光谱的结论相吻合。

2.4 电子光谱与热分析

混配配合物的电子光谱和热分析数据列于表 4。由表 4 可见,配合物(I)的电子光谱均以杂环二胺的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi$ 紫外吸收跃迁为其主要特征,与自由配体相比,在混配配合物中,由于杂环二胺氮原子与 Ge(IV)配位,均发生一定程度红移。

混配配合物(I)的热行为相似,分解过程明显分为两个阶段,在 200~230℃ 附近失重较快,在 350~380℃ 进一步缓慢失重,失重百分率相当于失去一个配体分子的比例。在 480℃ 以上,失重速率较缓慢,有一系列化学反应发生。600℃ 以上分解趋于终止,总失重率与计算值相符,残留物 GeO_2 。

表 4 混配配合物的电子光谱和热分析数据

Table 4 Electronic Spectra and Thermal Analytical Data of the Compounds

compounds	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		compounds	PDT* / °C		weight loss %		
2,2-bipy	202.9	238.7	275.2	Ge($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ₂ 2gly	207,	357	17.1	18.9
1,10-phen	212.0	242.1	272.8	Ge($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ₂ 2thre	216,	450	22.6	20.5
Ge($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ₂ (bipy)	209.1	240.6	316.8	Ge($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ₂ 2val	212,	379	22.4	23.7
Ge($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ₂ (phen)	223.6	278.3	308.8	Ge($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ₂ 2leu	227,	370	23.8	25.3

PDT* means procedure decomposed temperature

综合上述实验结果,确定:(1)Ge(IV)与邻苯二酚和 α -氨基酸形成 1:2:2 型混配配合物;与邻苯二酚和杂环二胺形成 1:2:1 型混配配合物。

(2)在配合物中,邻苯二酚为去质子配体; α -氨基酸为 N-单齿配体;联吡啶,邻菲咯啉均为 N-双齿配体。

(3)形成混配配合物的结构可能为:前者为反式八面体结构;后者为顺式八面体结构^[9]。

参 考 文 献

- [1] 刘波等编,灵芝-健康食品之冠,学苑出版社,1990.
- [2] 张树功,化学通报,1993,5,12-21.
- [3] Hwang, Shinfung; Chiang, Huangchen *Syn. and React. in Inorg. and Met-Org. Chem.*, 1993, 3, 359.
- [4] Singh, N. K.; Sharma, U. *J. Organomet. Chem.*, 1990, 382, 375.
- [5] Adams, M. D. *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd, London, 1967.
- [6] Ferraro, J. R. *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum press; New York, 1971.
- [7] 中本一雄著,无机和配合物的红外和拉曼光谱,化学工业出版社,1988.
- [8] Beattie et al *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, 25, 1514.
- [9] Singh, S. V.; Singh, R. V. *India, J. Chem.*, 1989, 9, 23A, 804.
- [10] Strivastava, T. N. et al *Syn. and React. in Inorg. and Met-Org. Chem.*, 1982, 12, 705.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGAND COMPLEXES OF GERMANIUM(IV) WITH CATECHOL AND N-LIGAND

Chen Jing

(Department of Chemistry, Anyang Teacher's College, Anyang 455000)

Li Wuju Yang Lin Shi Zhan Lou Quanling

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

Four new mixed ligand complexes of germanium (IV) with catechol and α -aminoacid (AA = glycine, threonine, valine and leucine), and two new mixed ligand complexes of germanium (IV) with catechol and hybrid ring diamine (DA = 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline) were synthesized and characterized by elemental analyses, infrared and electronic spectra, molar conductance, ^1H NMR and thermal analyses. The compositions of the complexes were confirmed to be $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{AA}]$ and $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot (\text{DA})]$. Some properties of the complexes were studied.

Keywords: germanium (IV) catechol α -aminoacid hybrid-ringdiamine
mixed ligand complex synthesis