

苯基锗糠基羧酸衍生物的合成、性质 及三苯基咪喃甲酸锗的晶体结构

尹汉东* 马春林 王 勇 张如芬 窦建民

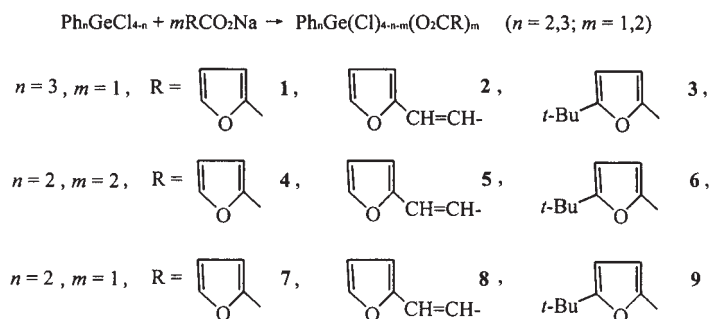
(聊城师范学院化学系, 聊城 252059)

利用二或三苯基氯化锗与糠基羧酸钠反应, 合成了9种苯基锗糠基羧酸衍生物。通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和质谱对其结构进行表征。用X-射线单晶衍射测定了三苯基咪喃甲酸锗的晶体结构。晶体属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, $a = 1.1945(4)$, $b = 0.9934(3)$, $c = 1.6284(5)$ nm, $\beta = 91.59(5)^\circ$, $Z = 4$ 。在该化合物中, 四配位的锗原子呈畸变的四面体构型。

关键词: 苯基锗 糠基羧酸 合成 晶体结构
分类号: O627.42

有机锗化合物的广泛应用前景使有机锗化学的研究呈现蓬勃发展的趋势。近年来相继合成了许多具有抗癌活性的有机锗倍半氧化物、有机锗倍半硫化物、有机锗不饱和烃基膦酸衍生物、有机锗二硫代氨基甲酸衍生物等^[1~4]。但由于有机锗类化合物的单晶较难生成, 因而其晶体结构研究极少, 尤其是有机锗羧酸衍生物的合成、生物活性及晶体结构研究尚未见文献报道, 考虑到有机锗和杂环类化合物的特殊生物活性。本文以二或三苯基氯化锗和糠基羧酸钠为原料, 合成了一系列新型的有机锗衍生物, 以期获得高生物活性的有机锗化合物。为探索该类化合物的结构与生物活性的关系、羧基与锗原子的配位形式以及杂原子是否参与配位等问题, 我们测定了三苯基咪喃甲酸锗的晶体结构。

合成化学反应式如下:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

收稿日期 2001-02-26。收修改稿日期: 2001-04-10。

教育部骨干教师及山东省自然科学基金资助项目(No. Q98B01117)。

* 通讯联系人。

第一作者: 尹汉东, 男, 45岁, 教授, 研究方向: 金属有机化学。

二氯甲烷、正己烷等溶剂在使用前经 P_2O_5 干燥处理后使用。其他试剂均为分析纯试剂。Kofler 型显微熔点仪 (温度未校正), Carlo Erba 1106 型元素分析仪, Nicolet-460 型红外光谱仪 (KBr 压片), Jeol-FX-90Q 和 Ac-P200 型核磁共振仪 (TMS 为内标, $CDCl_3$ 为溶剂), HP-5988A 型质谱仪 (EI 源), Bruker Smart CCD 1000 型单晶衍射仪。

1.2 化合物的合成

氮气保护下, 在 Schlenk 管中加入 20mL 二氯甲烷, 1.0mmol 三苯基氯化锗或二苯基二氯化锗, 搅拌至溶, 迅速加入 1.0 或 2.0mmol 糠基羧酸钠, $30^\circ C$ 下搅拌 8h, 冷却, 抽滤, 滤液减压浓缩至约 5mL, 加入适量正己烷和乙醚, 有白色沉淀析出, 过滤, 粗产品用二氯甲烷 - 乙醚 - 正己烷重结晶, 真空干燥得无色晶体。

1.3 晶体结构测定

采用大小为 $0.70mm \times 0.60mm \times 0.50mm$ 的无色化合物 **1** 的单晶, 在带有石墨单色器的 Bruker Smart CCD 1000 型衍射仪上, 用 $Mo K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.071073nm$), 在 $2.4^\circ < 2\theta < 26.35^\circ$ 范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 室温 ($293 \pm 2K$) 下收集到 8828 个衍射点, 其中 3937 个为独立衍射点 ($R_{int} = 0.0140$)。偏差因子 $R_1 = 0.0238$, $wR_2 = 0.0637 [I > 2\sigma(I)]$ 。晶体的化学式为 $C_{23}H_{18}GeO_3$, 分子量为 419.96, 单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, $a = 1.1945(4) nm$, $b = 0.9934(3) nm$, $c = 1.6284(5) nm$, $\beta = 91.59(5)^\circ$, $V = 1.9317(11) nm^3$, $Z = 4$, $D_{cal} = 1.427 Mg \cdot m^{-3}$, $F(000) = 848$ 。

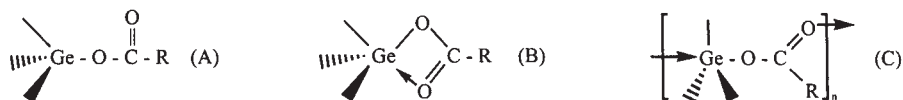
2 结果与讨论

2.1 化合物的组成及性质

元素分析结果表明, 所有化合物的组成符合化学式。它们均为无色晶体, 易溶于苯、二氯甲烷、氯仿、THF 等有机溶剂, 难溶于正己烷。所有的化合物均对空气敏感, 因而必须在真空条件下, 或惰性气体中密闭保存。由于二苯基氯化锗在溶剂中极易水解, 因而必须在绝对无水条件下制备, 否则生成二苯基锗的氧化物。

2.2 化合物的波谱分析

在固体状态, 糠基羧酸基和锗原子之间可能的配位形式为:



随着 A 向 C 的过渡, 酰氧基的平均化作用加强, 导致酰氧基的不对称伸缩振动 $\nu_{CO_2}^{as}$ 向低波数移动, 而对称伸缩振动 $\nu_{CO_2}^s$ 向高波数移动。结果二者之差 $\Delta\nu(\nu_{CO_2}^{as} - \nu_{CO_2}^s)$ 变小, 并接近于相应羧酸盐的 $\Delta\nu$ 。反之, $\Delta\nu$ 值增大, 其值远远大于相应羧酸盐的 $\Delta\nu$ 。在化合物 **1** ~ **9** 中 $\nu_{CO_2}^{as}$ 和 $\nu_{CO_2}^s$ 分别为 $1608 \sim 1688 cm^{-1}$ 和 $1318 \sim 1427 cm^{-1}$, 其 $\Delta\nu$ 值为 $247 \sim 291 cm^{-1}$, 与相应羧酸盐的 $\Delta\nu$ 值 ($\sim 170 cm^{-1}$) 相比, 其值有了明显增大, 说明化合物中羧酸基是以单齿形式与锗原子配位^[5, 6], 由此可见, 这些化合物应是以四配位 (A) 结构存在。

所有化合物的 1H NMR 数据与预定结构相符。与锗原子相连的苯环上的质子在 $7.31 \sim 7.67$ 处为多重峰, 咪喃环上质子的化学位移为 $6.11 \sim 7.73$, 与相应游离的糠基羧酸相比, 其 δ 值略有增大, 说明咪喃环上的氧原子并没有参与配位^[7]。

表 1 化合物的产率、熔点和元素分析数据

Table 1 Yield, m. p. and Elemental Analysis Data of Compounds

compd.	formula	yield/%	m. p. /°C	elemental analysis (calcd) /%	
				C	H
1	C ₂₃ H ₁₈ O ₃ Ge	78	118 ~ 119	66.24(66.56)	4.39(4.37)
2	C ₂₅ H ₂₀ O ₃ Ge	81	96 ~ 98	68.41(68.08)	4.68(4.57)
3	C ₂₇ H ₂₆ O ₃ Ge	70	125 ~ 127	68.52(68.84)	5.44(5.56)
4	C ₂₂ H ₁₆ O ₆ Ge	88	104 ~ 106	58.83(58.85)	3.57(3.59)
5	C ₂₆ H ₂₀ O ₆ Ge	86	128 ~ 130	62.37(62.32)	4.04(4.02)
6	C ₃₀ H ₃₂ O ₆ Ge	76	122 ~ 124	64.44(64.21)	5.90(5.75)
7	C ₁₇ H ₁₃ ClO ₃ Ge	88	116 ~ 118	54.47(54.69)	3.64(3.51)
8	C ₁₉ H ₁₅ ClO ₃ Ge	76	120 ~ 122	57.40(57.14)	3.82(3.79)
9	C ₂₁ H ₂₁ ClO ₃ Ge	75	136 ~ 138	58.52(58.73)	5.60(5.56)

表 2 化合物的红外光谱和核磁共振氢谱数据

Table 2 IR and ¹H NMR Data of Compounds

compd.	IR / cm ⁻¹				¹ H NMR / δ
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{Ge-Ph}}$	$\nu_{\text{Ge-O}}$	
1	1613s	1347s	1095s	922m	6.50(q, 1H, 4-furan-H), 7.22(m, 1H, 3-furan-H), 7.42 ~ 7.64(m, 15H, Ph-H), 7.72(m, 1H, 5-furan-H)
2	1608s	1328s	1096s	928m	6.46 ~ 6.78(m, 2H, 4-furan-H, C = CHCO ₂), 7.25(t, 1H, 3-furan-H), 7.36 ~ 7.65(m, 17H, Ph-H, 5-furan-H, ArCH = C)
3	1610s	1336s	1091s	925m	1.35(t, 9H, CH ₃), 6.11(m, 1H, 4-furan-H), 7.02(m, 1H, 3-furan-H), 7.31 ~ 7.60(m, 15H, Ph-H)
4	1615s	1332s	1093s	922m	6.52(q, 2H, 4-furan-H), 7.24(t, 2H, 3-furan-H), 7.40 ~ 7.64(m, 10H, Ph-H), 7.73(m, 2H, 5-furan-H)
5	1609s	1318s	1093s	928m	6.48 ~ 6.79(m, 4H, 4-furan-H, C = CHCO ₂), 7.27(t, 2H, 3-furan-H), 7.38 ~ 7.65(m, 14H, Ph-H, 5-furan-H, ArCH = C)
6	1611s	1338s	1095s	924m	1.31(t, 18H, CH ₃), 6.24(m, 2H, 4-furan-H), 6.98(m, 2H, 3-furan-H), 7.35 ~ 7.64(m, 10H, Ph-H)
7	1688s	1427s	1090s	933m	6.56(q, 1H, 4-furan-H), 7.32(t, 1H, 3-furan-H), 7.43 ~ 7.65(m, 10H, Ph-H), 7.72(m, 1H, 5-furan-H)
8	1666s	1415s	1099s	930m	6.48 ~ 6.70(m, 3H, 4-furan-H, CH = CH), 7.36(m, 1H, 3-furan-H), 7.41 ~ 7.67(m, 10H, Ph-H), 7.72(m, 1H, 5-furan-H)
9	1672s	1425s	1092s	920m	1.28(t, 18H, CH ₃), 6.20(m, 2H, 4-furan-H), 6.87(m, 1H, 3-furan-H), 7.38 ~ 7.65(m, 10H, Ph-H)

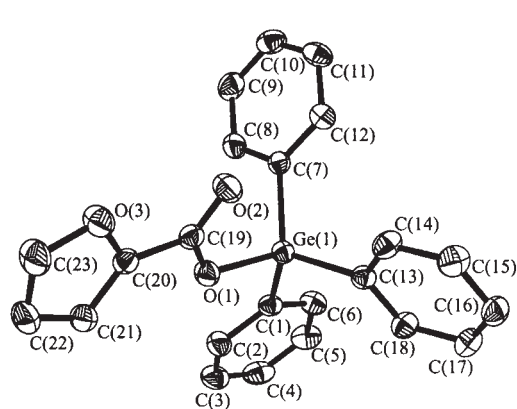


图 1 三苯基-2-呋喃甲酸锗的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of triphenylgermanium 2-furan-carboxylate

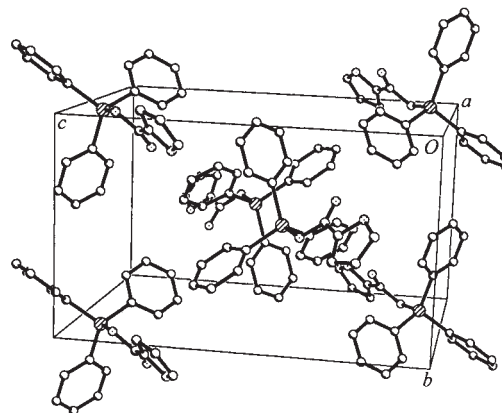


图 2 三苯基-2-呋喃甲酸锗的晶胞

Fig. 2 Arrangement of triphenylgermanium 2-furan-carboxylate in unit cell

表 3 三苯基 -2- 咪喃甲酸锗的原子坐标和热参数

Table 3 Atomic Coordinates ($\times 10^4 \text{nm}$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{nm}^2 \times 10^5$) for Triphenylgermanium 2-Furan-Carboxylate

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Ge	17413(1)	9878(1)	713(1)	37(1)	O1	8710(1)	10035(1)	1345(1)	46(1)
O2	8130(1)	8438(1)	2210(1)	56(1)	O3	10088(1)	8700(1)	3129(1)	59(1)
C1	7776(1)	11025(2)	-207(1)	40(1)	C2	8789(2)	11699(2)	-256(1)	52(1)
C3	9003(2)	12523(2)	-923(1)	62(1)	C4	8211(2)	12681(2)	-1540(1)	65(1)
C5	7206(2)	12021(2)	-1507(1)	61(1)	C6	6991(2)	11186(2)	-845(1)	51(1)
C7	7231(1)	8016(2)	368(1)	38(1)	C8	7959(2)	7470(2)	-188(1)	53(1)
C9	7857(2)	6130(2)	-440(1)	62(1)	C10	7021(2)	5350(2)	-139(1)	58(1)
C11	6279(2)	5873(2)	403(1)	52(1)	C12	6381(2)	7207(2)	660(1)	44(1)
C13	6172(1)	10592(2)	1328(1)	40(1)	C14	5783(2)	9978(2)	2034(1)	50(1)
C15	4847(2)	10452(2)	2413(1)	58(1)	C16	4278(2)	11544(2)	2107(1)	54(1)
C17	4656(2)	12183(2)	1421(1)	54(1)	C18	5596(2)	11712(2)	1031(1)	48(1)
C19	8824(1)	9256(2)	2009(1)	42(1)	C20	9863(1)	9515(2)	2469(1)	41(1)
C21	10670(2)	10456(2)	2418(1)	50(1)	C22	11434(2)	10227(2)	3079(1)	60(1)
C23	11065(2)	9166(2)	3478(1)	66(1)					

表 4 三苯基 -2- 咪喃甲酸锗的主要键长和键角

Table 4 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles ($^\circ$) for Triphenylgermanium 2-Furan-Carboxylate

Ge(1)-O(1)	0.18425(13)	Ge(1)-O(2)	0.29341(12)	Ge(1)-C(1)	0.19406(16)
Ge(1)-C(7)	0.19437(17)	Ge(1)-C(13)	0.19446(17)	O(1)-C(19)	0.1334(2)
O(2)-C(19)	0.1212(2)	O(3)-C(20)	0.1367(2)	O(3)-C(23)	0.1364(2)
C(1)-C(2)	0.1388(2)	C(1)-C(6)	0.1390(2)	C(2)-C(3)	0.1390(3)
C(3)-C(4)	0.1370(3)	C(4)-C(5)	0.1370(3)	C(5)-C(6)	0.1390(3)
C(19)-C(20)	0.1455(2)	C(20)-C(21)	0.1347(3)	C(21)-C(22)	0.1410(3)
O(1)-Ge(1)-C(1)	100.33(7)	O(1)-Ge(1)-C(7)	109.09(6)	C(1)-Ge(1)-C(7)	111.16(7)
O(1)-Ge(1)-C(13)	108.83(7)	C(1)-Ge(1)-C(13)	111.91(7)	C(7)-Ge(1)-C(13)	114.53(7)
C(19)-O(1)-Ge(1)	117.99(11)	C(23)-O(3)-C(20)	105.87(15)	C(2)-C(1)-Ge(1)	122.79(14)
C(6)-C(1)-Ge(1)	118.96(11)	C(8)-C(7)-Ge(1)	119.70(13)	C(12)-C(7)-Ge(1)	121.93(13)
C(18)-C(13)-Ge(1)	119.39(13)	C(14)-C(13)-Ge(1)	122.82(13)	O(2)-C(19)-O(1)	123.53(16)
O(2)-C(19)-C(20)	124.09(16)	O(1)-C(19)-C(20)	112.37(15)	C(21)-C(20)-O(3)	109.51(15)
O(3)-C(20)-C(19)	116.49(15)	C(22)-C(23)-O(3)	111.10(19)		

2.3 化合物的质谱分析

对部分化合物进行了质谱分析(1、4、5、6、9)。除化合物 1 外其他化合物均观察到较弱的分子离子峰, 说明这些化合物在该质谱条件下相对不稳定。化合物 1 以 Ph_3Ge^+ 为基峰, $\text{Ph}_2\text{Ge}^+\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O}$ 具有较大丰度 (24.6%); 在其他所测化合物中均以 Ph_2Ge^+ 为基峰, 在化合物 4、5 中, $\text{M}^+-\text{O}_2\text{CAr}$ 均具有较大丰度, 而在化合物 6、9 中 M^+-Cl 和 Ph_2GeCl^+ 碎片的丰度较高。在所测化合物中没有观察到质量大于 M^+ 的离子碎片, 也没有检出含有一个以上锗原子的碎片离子。说明这些化合物均是以单体形式存在。

2.4 三苯基咪喃甲酸锗的晶体结构

化合物 1 的分子结构见图 1, 非氢原子坐标参数及等同温度因子列于表 3, 部分键长和键角列于表 4。化合物 1 的晶体是由孤立的分子组成。在锗原子的配位圈内, Ge 与 O(1) 的距离为 0.18425(13) nm, 其值小于两种原子共价半径之和 (0.195nm), 而 Ge 与 O(2) 的距离为

0.2934 nm, 其值已大大超过两种原子共价半径之和, 即 Ge 与 O(2) 原子间无键合作用, 因而该化合物为四配位的有机锗化合物。在锗原子的配位圈内, 所有键角中与标准四面体几何相差最大的键角为 O(1)-Ge-C(1) [100.33(7)°], 因此, 我们认为该化合物的结构基本符合推测的结构式(A), 在锗原子周围形成四配位的畸变四面体结构。这与红外光谱所测结果相符。与相应的有机锡化合物相比^[8], 有机锗化合物更易形成低配位的单体结构, 这可能与锗原子具有较少的空 *d* 轨道和较小的原子半径有关。此外, 晶体结构测试结果表明, 该化合物中呋喃甲酸的杂环氧原子没有参与配位, 这与相应有机锡化合物是一致的^[7]。

参 考 文 献

- [1] SUN Li-Juan(孙丽娟), AN Feng-Long(安逢龙), BAI Ming-Zhang(白明章) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **1991**, **12**(3), 347.
- [2] BAI Ming-Zhang(白明章), YANG Shu-Jun(杨树军), SUN Li-Juan(孙丽娟), Liu Hong-Mei(刘红梅) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **1990**, **11**(7), 751.
- [3] YIN Han-Dong(尹汉东), MN Chun-Lin(马春林), ZHANG Ru-Fen(张如芬), WANG Yong(王 勇) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **2000**, **21**(2), 246.
- [4] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Yong(王 勇), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Chun-Lin(马春林) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **2000**, **21**(8), 1231.
- [5] YANG Zhi-Qiang(扬志强), XIE Qing-lan(谢庆兰), ZHOU Xiu-Zhong(周秀中) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **1994**, **15**(12), 1781.
- [6] Song X. Q., Fang X. N., Xie Q. L., Li J. *Chinese Chem. Lett.*, **1999**, **10**(4), 285.
- [7] Vatsa C., Jain V. K., Kesavadas T. *J. Organomet. Chem.*, **1991**, **410**, 135.
- [8] XIE Qing-Lan(谢庆兰), XU Xiao-Hua(徐效华), WANG Hong-Gen(王宏根), YAO Xin-Kan(姚心侃), WANG Ru-Ji(王如骥), ZHANG Zhao-Gui(张招贵), HU Jin-Min(胡锦民) *Huaxue Xuebao* (*Acta Chimica Sinica*), **1991**, **49**, 1085.

Synthesis and Properties of Phenylgermanium Derivatives of Furfuryl Carboxylic Acid and Crystal Structure of Triphenylgermanium 2-Furan-Carboxylate

YIN Han-Dong* MA Chun-Lin WANG Yong ZHANG Ru-Fen DOU Jian-Min

(*Department of Chemistry, Liaocheng Teachers University, Liaocheng 252059*)

The nine phenylgermanium derivatives of furfuryl carboxylic acid were synthesized by reaction of triphenylgermanium chloride and diphenylgermanium dichloride with sodium furfuryl carboxylate. Their structure were characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR and MS. The crystal structure of triphenylgermanium 2-furoate was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic with space group *P2₁/c*, *a* = 1.1945(4) nm, *b* = 0.9934(3) nm, *c* = 1.6284(5) nm, β = 91.59(5)°, *V* = 1.9317(11) nm³, *D*_{cal} = 1.427 Mg · m⁻³, *F*(000) = 848, *Z* = 4. The germanium atom in this structure is in a distorted tetrahedron.

Keywords: phenylgermanium furfurylcarboxylic acid synthesis crystal structure