

Co(AMP)₂Cl₂的合成及表征

李 丽 魏 青 高胜利* 张 鹏 史启祯

(西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069)

关键词 氯化钴,二甲氧基嘧啶胺,固态配合物

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)09-0917-02

嘧啶类化合物与金属离子形成的配合物作为药物添加剂,不仅可延长原药物的活性,持效期和半衰期,而且还能降低对哺乳动物的毒性。研究表明^[1],Pt和Pd的嘧啶类配合物具有很好的抗癌效果,但对人体特别是肾脏等器官的毒性大;但若用人体必需的微量元素Cu、Zn、Co等代替Pt或Pd,则可能降低毒性。本文在文献[2]的基础上,选用氯化苄基三乙铵为催化剂,并严格控制反应时间,提高了合成二甲氧基嘧啶胺(dimethoxypyrimidine,简称AMP)的产率,在无水乙醇中,制得了它与CoCl₂·6H₂O的固态配合物,用化学分析、元素分析、IR、XPS和¹H NMR等方法对其进行了表征。

试剂与仪器: CoCl₂·6H₂O、POCl₃、CH₂(COOCH₂CH₃)₂和HN=C(NH₂)₂·HNO₃均为市售分析纯试剂。WRS-1A型数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司);德国BRUKER EQUINOX-550型傅立叶红外分光光度计(KBr压片);2400型元素分析仪(美国PE公司);XPS谱在PE公司ESCA PHI 5400型光电子能谱仪进行,MgK^T靶(1253.6 eV),污染碳C_{1s}(284.6 eV)为内标,误差0.1 eV。Varian unity INOVA-400型核磁共振仪。

配体AMP的制备:首先按文献[2]方法,使硝酸胍与丙二酸二乙酯在乙醇钠中反应制得2-氨基-4,6-二羟基嘧啶;再使其与POCl₃反应,以氯化苄基三乙铵(BETA)为催化剂,并严格控制反应时间,得淡黄色固态2-氨基-4,6-二氯嘧啶中间产物;再使之在甲醇中与甲醇钠反应得配体二甲氧基嘧啶胺(AMP),产率87.5%,mp 97.0~97.3℃。

固态配合物的合成及组成分析:按n(CoCl₂·6H₂O):n(AMP)=1:2加热溶于无水乙醇中,回流4 h,冷却,晶体析出,抽滤,干燥即得深蓝色晶体物质,产率92%,mp 197.6~198.1℃。

元素组成分析结果(计算值)%:Co 13.32(13.38),Cl 16.37(16.20),C 32.32(32.76),H 4.40(4.12),N 19.16(19.09),显然,与分子式Co(AMP)₂Cl₂吻合。

结果与讨论

配体和配合物的红外光谱主要基团振动指派^[3]数据列于表1。由表1结果可知,配合物的主要特征峰与配体相比有着明显差别,嘧啶环上的C=N、C-N以及与环相连的N-H基团都有较大移动,而且C=N和U-N-H的振动峰向高波数移动,说明配体通过氨基N原子及嘧啶环上1个N原子与Co³⁺双齿配位。

表 1 配体和配合物的主要基团红外光谱数据(cm⁻¹)

Table 1 Major IR bands of ligand and complex(cm⁻¹)

Compound	$\nu_{as}(\text{N-H})$	$\nu_s(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{N-H})$
AMP	3 315	3 191	1 583	1 363	1 451
Co(AMP) ₂ Cl ₂	3 298	3 203	1 610	1 376	1 500

2002-01-17收稿,2002-04-18修回

国家自然科学基金(20171036)、陕西省教育厅专项基金(HF01304)和西北大学科研基金(00NW43)资助项目

通讯联系人:高胜利,男,1946年生,教授,博士生导师;E-mail: weizhang@nwu.edu.cn;研究方向:配位化学和热化学

光电子能谱分析:表 2列出配体、钴盐及配合物主要原子的内层电子结合能数据,其指派参考文献^[4]。由表 2结果可以看出,配合物中 $N_{1s}(\text{NH})$ 和 $N_{1s}(\text{嘧啶环 N})$ 结合能变化明显,表明 2种 N原子都与 Co^{2+} 配位。前者降低 0.9 eV,说明 $\text{N} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 配键中有较大成分的 d 电子反馈,导致 N价电子层电子云密度增加,结合能降低,而后者升高 1.0 eV,是嘧啶环上氮原子的电子云向 Co^{2+} 转移的结果;配合物 Cl^- 的结合能有较大变化,说明 Cl^- 参与了配位;由于配键中含有一定程度反馈键的缘故, Co^{2+} 的结合能变化不大。

表 2 结合能数据 (eV)
Table 2 Binding energy (eV)

Compound	$N_{1s}(\text{Amino})$	$N_{1s}(\text{Pyrimidine})$	Cl_{2p}	$\text{Co}_{2p_{3/2}}$
AMP	400.1	398.2	—	—
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	199.1	782.4
$\text{Co(AMP)}_2\text{Cl}_2$	399.2	399.2	198.4	781.9

配合物质子的 $^1\text{H NMR}$ 谱中,W为 3.743(s, 12H, 4个 $-\text{OCH}_3$)、5.353(s, 2H, 2个 $=\text{CH}-$)和 6.555(s, 4H, 2个 $-\text{NH}-$),说明有 2个配体中的 4个 N原子与 Co^{2+} 配位,与 IR光谱分析的结果一致。

参 考 文 献

1 Paavolumme H E. *Inorg Chimica Acta* [J], 1984, **92**: 241
2 XU Ke-Qin (徐克勤). Handbook of Fine Industrial Chemicals and Intermediates(精细有机化工原料及中间体手册) [M]. Beijing(北京): Chemical and Industrial Press(化学工业出版社), 1998: 100
3 DON G Qing-Nian(董庆年). Infrared Spectrometry(红外光谱) [M]. Beijing(北京): Chinese Standard Press(中国标准出版社), 1979
4 Wagner C D. Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division USA, 1979

Synthesis and Characterization of $\text{Co(AMP)}_2\text{Cl}_2$

LI Li, WEI Qing, GAO Sheng-Li^{*}, ZHANG Peng, SHI Qi-Zhen
(Department of Chemistry, Shaanxi Provincial Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract 2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidine (AMP) was synthesized using benzyltriethyl ammonium chloride (BTEA) as a catalyst in yield of 87.5%. A solid complex $\text{Co(AMP)}_2\text{Cl}_2$ was obtained by refluxing AMP with CoCl_2 in ethanol. The composition of the complex was determined by chemical and elemental analyses. The structure of the complex and sp^3d^2 of the hybridization type of Co^{2+} were estimated by IR, XPS and $^1\text{H NMR}$.

Keywords cobalt chloride, amino dimethoxypyrimidine, synthesis, solid complex