

光学活性苹果酸氧钼(VI)配合物的合成、表征和晶体结构

颜文斌 侯书雅[#] 赵 宏[#] 周朝晖^{#*} 万惠霖[#](吉首大学化学系 吉首 416000 [#]厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 合成了苹果酸氧钼(VI)配合物 $\Delta\text{-Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), 通过元素分析、电导率、旋光度和红外光谱对配合物进行了表征, 对配合物 1 进行了核磁共振和 X 衍射晶体结构分析。结果表明, 配合物 1 晶体属正交晶系, 空间群为 $P 2_1 2_1 2_1$, $a = 2.1000$ (1), $b = 1.07569$ (8), $c = 0.79356$ (6) nm, $V = 1.7926$ (4) nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.890\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 1024$, $\mu = 8.355\text{cm}^{-1}$, $R = 0.0309$, $R_w = 0.0366$ 。中心钼为扭曲的六配位八面体结构, 阴离子通过分子间强氢键形成聚合结构, 配阴离子的绝对构型为 $\Delta\text{-S,S}$ 。

关键词 苹果酸 苹果酸盐 钼(VI)配合物 晶体结构

Synthesis, Spectroscopic Properties and Crystal Structure of Optically Active dimalato dioxomolybdenum(VI) Complexes

YAN Wenbin, HOU Shuya[#], ZHAO Hong[#],
ZHOU Zhaohui^{#*}, WAN Huilin[#](Department of Chemistry, Jishou University, Jishou 416000, [#] Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The complexes $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 were prepared from the reaction of S-malic acid and molybdate. The two complexes were characterized by elemental analysis, conductivity measurement, optical rotation and IR measurement. 1 was characterized by NMR and X-ray diffraction method. It crystallizes in orthorhombic space group $P 2_1 2_1 2_1$ with unit cell parameters: $a = 2.1000$ (1), $b = 1.07569$ (8), $c = 0.79356$ (6) nm, $V = 1.7926$ (4) nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.890\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 1024$, $\mu = 8.355\text{cm}^{-1}$, $R = 0.0309$ and $R_w = 0.0366$ for 1900 reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The molybdenum atom is coordinated by two bidentate S-malato ligands through *a*-alkoxy and *a*-carboxy group. The polymeric coordinated anion is connected by strong hydrogen bonding. The absolute configuration of the coordinated anion is $\Delta\text{-S,S}$.

Key words Malic acid, Malate, Oxomolybdenum(VI) complex, Crystal Structure

钼铁蛋白的高分辨率晶体结构分析揭示了固氮酶金属活性中心铁钼辅基的结构图象, 其中钼原子处在该中心一端的角落位置上, 并与高柠檬酸的 α -羧基和 α -烷氧基形成双齿配位^[1]。固氮酶的生物活性实验显示: 含高柠檬酸的野生型固氮酶的酶促还原氮分子和乙炔等底物的活性很高; 而含柠檬酸、苹果酸的固氮酶突变种酶促还原氮分子的活性很低, 但还原乙炔等底物的活性仍然相当高; 表明了键合于中心钼位上的高柠檬酸配体的重要性^[2~4]。由于配位在铁钼辅基上的高柠檬酸是光学活性的 R-型配体, 笔者以具有光学活性的 S-型苹果酸为原料, 研究光学活性的羟基羧酸配体与钼的反应和配位情况, 试图为 R 型高柠檬酸在固氮机制中的作用提供线索。

颜文斌 男, 36 岁, 硕士, 副教授, 从事无机化合物、金属有机化合物的合成、结构和性质研究。

*联系人 E-mail: zzhzhou@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(29933040)和高等学校骨干教师资助计划项目

2000-12-21 收稿, 2001-04-22 修回

有关钼和苹果酸的溶液化学已有不少研究^[5-7]。电位分析、光谱和核磁共振研究结果表明, 反应体系复杂, 溶液中存在多种组分。在 pH = 1~8 范围内可能存在钼(VI)与苹果酸比为 1:1、1:2、2:2、4:2 及其质子化程度不同的多种产物。目前已分离并鉴定出的苹果酸钼配合物有 $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{S-mal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[8,9]、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{R-mal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[10]和 $\text{Cs}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[11]。本文中笔者以钼酸钠、钼酸钾为原料, 与 S-苹果酸反应, 合成和分离了苹果酸氧钼(VI)配合物 $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), 通过元素分析、电导率测定、旋光度、红外光谱和核磁共振对配合物进行了表征, 并用 CAD-4 四圆衍射仪测定配合物 1 的晶体结构, 指认了中心金属的手性构型为 Δ 。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

S-苹果酸(南京国海公司生产), 其它试剂均为国产分析纯试剂。EA 1110 元素分析仪; DDS-11A 型电导率仪; WZZ-1 自动指示旋光仪(以钠光灯为光源); Nicolet 740 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片)和 Enraf-Nonius CAD-4 四圆衍射仪。

1.2 $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)的合成和表征

将 2.68g (20mmol)的 S-苹果酸溶于 20mL 的去离子水中, 搅拌下逐渐加入 2.42g (10mmol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 混合液于室温下缓慢挥发至较浓时, 小心加入约 10mL 的乙醇溶液, 密封放置过夜, 水层中慢慢析出无色颗粒状晶体, 分离后依次用 50%、95%的乙醇溶液洗涤, 产量 2.82g, 产率 55.5%。元素分析实验值(计算值)%: C 18.7 (18.8); H 3.2 (3.1)。比旋光度值 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -45.8$ $^{\circ}\text{g}^{-1}\text{cm}^3\text{dm}^{-1}$; IR, u/cm^{-1} : $\text{u}_{\text{as}}(\text{COO})$ 1726, 1692, 1640; $\text{u}_{\text{s}}(\text{COO})$ 1431, 1398, 1375, 1353; $\text{u}(\text{Mo}=\text{O})$ 966, 933, 901。 ^1H NMR (500 MHz, D_2O), δ : 2.740~2.793 (m, 3H); ^{13}C NMR (D_2O), δ : 184.0 (CO_2) α , 175.1 (CO_2) β , 80.6 ($\equiv\text{C}-\text{O}$) α , 38.7 ($=\text{CH}_2$)。

1.3 $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)的合成和表征

将 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钼酸钾溶液和等浓度 S-苹果酸溶液等体积(10mL)混合, 于室温下缓慢蒸发, 一周后, 析出无色针状晶体, 产量 2.68g, 产率 49.4%。元素分析实验值(计算值)%: C 18.9 (19.0); H 2.7 (2.4)。比旋光度值 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29.4$ $^{\circ}\text{g}^{-1}\text{cm}^3\text{dm}^{-1}$ 。IR, u/cm^{-1} : $\text{u}_{\text{as}}(\text{COO})$ 1726, 1638; $\text{u}_{\text{s}}(\text{COO})$ 1432, 1399, 1375, 1352; $\text{u}(\text{Mo}=\text{O})$ 965, 933, 900。

1.4 晶体结构分析

选取 $0.15 \times 0.15 \times 0.40$ mm 大小的配合物 1 的晶体封于毛细管中用于衍射实验。使用 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪 (MoK α , $I = 0.07017\text{nm}$, 石墨单色器), 在 $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 52^{\circ}$ 范围内收集 2052 个独立反射点, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的 1900 个反射点用于结构求解和最小二乘修正。强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正。数据收集范围: $0 \rightarrow 25$, $0 \rightarrow 13$, $0 \rightarrow 9$ 。晶体属正交晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$, $a = 2.1000(1)$, $b = 1.07569(8)$, $c = 0.79356(6)$ nm, $V = 1.7926(4)\text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.890\text{g cm}^{-3}$, $F(000) = 1024$, $m = 8.36\text{cm}^{-1}$ 。在 PC586/100 微机上运行 MoLEN 程序包, 以直接法求解, 从差分 Fourier 函数图求得全部非氢原子坐标, 并采用各向异性热参数对非氢原子进行全矩阵最小二乘修正, 并差分得到阴离子中的氢原子坐标。最后偏离因子 $R = 0.031$, $R_w = 0.037$ ($w^{-1} = [s(F_o)^2 + 0.0001(F_o)^2 + 1.0]$), $D/\sigma = 0.05$, $S = 0.46$, 最终差值电子密度图上最高峰和

最低谷分别为 $+6.4 \times 10^{-3}$ 和 $-1.0 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{nm}^3$ 。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成和表征

由苹果酸和钼酸盐组成反应体系, 产物和组成比较复杂^[5~7]。反应的最终产物与反应物的比例和溶液的 pH 有关。实验表明, 改变溶液的 pH, 反应析出的产物也随之改变。当 $\text{pH} < 4$ 时, 析出的产物为标题化合物, 当溶液 $\text{pH} > 4$ 时, 苹果酸配体中的质子会部分脱去, 析出的固态物质经元素分析及红外光谱分析确认为 $\text{M}_3[\text{MoO}_2\text{H}(\text{S-mal})_2](\text{M} = \text{K} \text{ 或 } \text{Na})$ 配合物, $\text{pH} > 6.7$ 时, 析出的物种经红外光谱分析确认为钼的同多酸盐。

元素分析结果表明配合物 1 和 2 的组成为 $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{Hmal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。配合物 1 和 2 在溶液中的摩尔电导值分别为 1.58×10^{-2} 和 $1.70 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明配合物均为 2:1 型强电解质^[12]。配合物 1 和 2 的旋光度测定表明两者都是具有左旋光学活性配合物。

在配合物的红外光谱中, 羧基的反对称伸缩振动吸收分别出现在 1726、1692、1640(1)、1726、1638(2) cm^{-1} , 对称伸缩振动吸收峰出现在 1432~1352 cm^{-1} 之间, 呈现一含有四个小峰的包峰, 两者之差 $\Delta u [u_{\text{as}}(\text{COO}) - u_{\text{s}}(\text{COO})]$ 差别较大, 说明配合物的羧酸根与中心钼原子以单齿配位^[13]。两配合物都在 970~895 cm^{-1} 间呈现出 $\text{Mo}=\text{O}$ 特征吸收峰。另外, 在 3510~3000 cm^{-1} 范围内还出现了强的羟基的强吸收峰, 说明配合物中都有水分子存在, 这与元素分析和结构分析的结果一致。

2.2 配合物的晶体结构描述

从钼酸盐和苹果酸溶液中分离出的配合物 1 经单晶结构分析是钼同苹果酸的 1:2 的产物, 与碳酸铯、三氧化钼和苹果酸的反应产物相似。图 1 为产物阴离子的结构图, 配阴离子通过分子间强氢键形成聚合结构。非氢原子坐标及热参数见表 1, 表 2 为重要的键长和键角值。

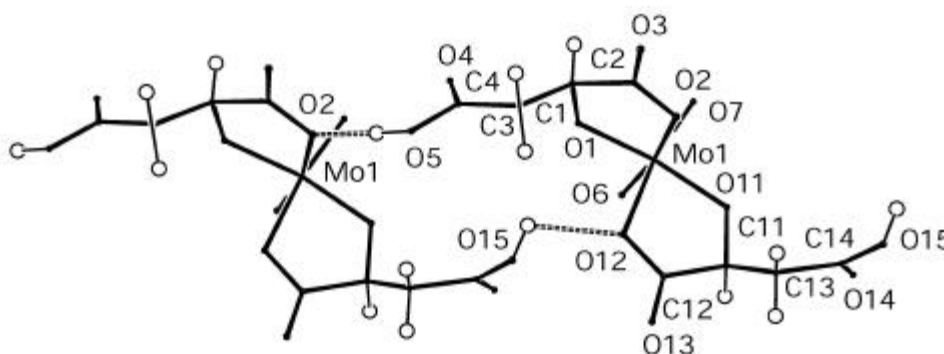


图 1 配合物 $\Delta\text{-Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的聚合阴离子结构图

表 1 配合物 $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的非氢原子坐标与热参数

Atom	x	y	z	$10^3 U_{\text{eq}}/\text{nm}^2$	Atom	x	y	z	$10^3 U_{\text{eq}}/\text{nm}^2$
Mo1	0.04914(2)	0.90275(5)	0.19987(6)	1.556(7)	O15	0.1839(2)	0.8117(4)	-0.4176(5)	2.62(9)
Na1	-0.0070(1)	1.1748(2)	0.9403(3)	2.43(5)	Ow1	0.9995(2)	0.3754(4)	0.8130(7)	3.24(9)

Na2	0.2867(1)	0.7003(3)	0.4503(3)	2.69(5)	Ow2	0.3669(2)	0.6044(6)	0.3016(9)	5.1(1)
O1	0.0633(2)	1.0036(4)	0.4003(5)	1.89(8)	Ow3	0.2372(3)	0.5322(5)	0.5690(8)	3.9(1)
O2	0.1175(2)	1.0509(4)	0.1211(5)	2.55(9)	Ow4*	0.3561(4)	0.535(1)	0.838(1)	3.9(2)
O3	0.1600(2)	1.2310(4)	0.1972(6)	2.70(8)	Ow4' *	0.1378(5)	0.441(1)	0.403(2)	6.4(3)
O4	0.0670(2)	1.1138(5)	0.7444(5)	2.68(9)	C1	0.0976(3)	1.1178(5)	0.4002(7)	1.7(1)
O5	0.1675(2)	1.0886(5)	0.8268(5)	2.58(9)	C2	0.1282(3)	1.1369(6)	0.2268(8)	2.1(1)
O6	0.0074(2)	0.7908(4)	0.3054(6)	2.58(9)	C3	0.1498(3)	1.1172(6)	0.5340(7)	2.0(1)
O7	-0.0075(2)	0.9824(4)	0.0866(6)	2.42(8)	C4	0.1233(3)	1.1071(5)	0.7083(8)	1.9(1)
O11	0.0828(2)	0.8179(4)	0.0024(5)	2.16(8)	C11	0.1340(3)	0.7329(6)	0.0093(8)	2.0(1)
O12	0.1391(2)	0.8172(4)	0.2842(5)	2.47(8)	C12	0.1682(3)	0.7472(5)	0.1774(8)	1.9(1)
O13	0.2194(2)	0.6961(4)	0.2090(6)	2.69(8)	C13	0.1818(3)	0.7581(7)	-0.1284(8)	2.6(1)
O14	0.1089(2)	0.6772(5)	-0.3362(6)	3.2(1)	C14	0.1535(3)	0.7448(6)	-0.3052(9)	2.1(1)

* 原子占有率为 0.5

表 2 配合物 $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的主要键长/ 10^{-1}nm 和键角/ $^\circ$

Mo1-O1	1.950(4)	Mo1-O2	2.233(5)	Mo1-O11	1.946(4)	Mo1-O12	2.203(4)
Mo1-O6	1.707(5)	Mo1-O7	1.719(5)	C1-O1	1.428(7)	C2-O2	1.268(8)
C2-O3	1.236(8)	C4-O4	1.220(7)	C4-O5	1.336(7)	C11-O11	1.411(9)
C12-O12	1.292(8)	C12-O13	1.233(8)	C14-O14	1.213(8)	C14-O15	1.314(8)
O1-Mo1-O2	74.6(2)	O1-Mo1-O6	94.1(3)	O1-Mo1-O7	104.8(3)	O1-Mo1-O11	149.7(2)
O1-Mo1-O12	81.5(2)	O2-Mo1-O6	165.9(2)	O2-Mo1-O7	86.7(2)	O2-Mo1-O11	82.9(2)
O2-Mo1-O12	80.4(2)	O6-Mo1-O7	104.6(2)	O6-Mo1-O11	104.4(2)	O6-Mo1-O12	89.8(2)
O7-Mo1-O11	93.7(3)	O7-Mo1-O12	163.6(2)	O11-Mo1-O12	74.9(2)		

晶体中的苹果酸氧钼(VI)酸钠是由 2 个钠离子、4 个水分子和单核钼氧苹果酸配阴离子组成。配阴离子内的两个 S-苹果酸分别以 α -烷氧基和 α -羧基同钼双齿配位形成五员螯环, 未配位的两个 β -羧基与另一分子的 α -羧基形成强的分子间氢键, 键长分别为 0.2545(6)和 0.2591(6)nm 键联成为聚合结构 由于配位的化学环境不同, 配阴离子中钼与配位氧的平均键长各不相同: $\text{Mo}-\text{O}(\alpha\text{-羧基}) [0.2220(5) \text{ nm}] > \text{Mo}-\text{O}(\alpha\text{-烷氧基}) [0.1947(4) \text{ nm}] > \text{Mo}=\text{O} [0.1710(4) \text{ nm}]$, 其中以 $\text{Mo}=\text{O}$ 键最强 配阴离子中的中心钼采取六配位方式形成扭曲的八面体结构。从结构图可以看出中心钼(VI)和与之配位的两个苹果酸配体的手性构型为 Δ -S,S。因此配合物 1 可表示为 $\Delta\text{-Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S,S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\Delta\text{-Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 配阴离子具有手性, 可以认为是由手性配体 S-苹果酸诱导所致。

与已报道的类似 1:2 型柠檬酸钼和钨的配合物 $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[14]}$ 和 $\text{Na}_2[\text{WO}_2(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[14]}$ 相比, 它们的结构非常相似, $\text{Mo}-\text{O}$ 键的键长基本接近 (见表 3)。配体都是通过 α -烷氧基和 α -羧基与钼配位, 中心钼原子采取六配位方式形成扭曲的八面体结构。这与固氮酶中铁钼辅基中钼与 R-高柠檬酸的键合方式相似。

表 3 部分羧酸钼(VI)、钨(VI)配合物中的键长/nm $\text{M}=\text{O}$ 和 $\text{M}-\text{O}$ 比较

配合物	$\text{M}-\text{O}(\alpha\text{-烷氧基})$	$\text{M}-\text{O}(\alpha\text{-羧基})$	$\text{M}=\text{O}$	文献
$\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1953(6), 0.1960(7)	0.2190(7), 0.2247(6)	0.1703(8), 0.1704(6)	[14]
$\text{Na}_2[\text{WO}_2(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1945(6), 0.1968(7)	0.2189(8), 0.2227(7)	0.1727(8), 0.1733(8)	[14]
$\text{Cs}_2[\text{MoO}_2(\text{Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1939(8)	0.2243(9)	0.1708(9)	[11]
$[\text{MoFe}_2\text{S}_9(\text{homocit})(\text{his})]$	0.1996	0.2167		[1]
$\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1946(4), 0.1950(4)	0.2203(4), 0.2233(5)	0.1707(5), 0.1719(5)	本文

参考文献

- [1] Kim J, Rees D C. Structural Models for the Metal Centers in the Nitrogenase Molybdenum-Iron Protein, 1992, 257: 1677~1682.
- [2] Grönberg K L C, Gormal C A, Durrant M C et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 10613~10621.
- [3] Tsai K R, Wan H L. J. Cluster. Sci., 1995, 6: 485~501.
- [4] 万惠霖, 黄静伟, 张凤章 等. 厦门大学学报(自然版), 1996, 35(6): 890~899.
- [5] Caldeira M M, Emilia M, Saraiva T L. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1981, 17: 295~304.
- [6] Beltrán A, Avalos A C, Beltrán J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43: 1337~1341.
- [7] Cruywagen J J, Rohwer E A, van de Water R F. Polyhedron, 1997, 16: 243~251.
- [8] Porai-Koshits M A, Aslanov L A, Ivanova G V et al. Zh. Strukt. Khim., 1968, 9: 475~480.
- [9] Berg J E, Werner P E. Z. Kristallogr., 1977, 145: 310~320.
- [10] Zhou Z H, Yan W B, Wan H L et al. Chinese J. Struct. Chem., 1995, 14: 255~260.
- [11] Knobler C B, Wilson A J, Hider R N et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, 1299~1303
- [12] Geary W J. Coord. Chem. Rev., 1971, 7: 81~122
- [13] Nakamoto K(中本一雄). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997: 59.
- [14] Zhou Z H, Wan H L, Tsai K R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999: 4289~4290.