

二氯[1, 2-二(2-甲酰甘氨酸苯硫基)乙烷]合钯(II) 的合成和结构

虞之宾 胡满成* 陈晓华 宋永乘 朱龙根**

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

H. Pritzkow

(海得堡大学无机化学研究所, 海得堡, 德国 69120)

本文首次报道标题化合物的合成和分子结构。该配合物属单斜晶系。空间群为 $C2/c$, $a = 1.634$ (2) nm, $b = 0.807$ (1) nm, $c = 2.223$ (2) nm; $\beta = 120.38$ (5)°。 $R = 0.0257$, $wR_2 = 0.0671$ 。结构测定表明, Pd(II) 与硫和氯形成四方平面形配合物。硫原子采取不等性 sp^3 杂化。在该配合物中未形成 Pd(II)-酰胺氮配键。

关键词: S, S-螯合 Pd(II) 配合物 分子结构

引言

自七十年代以来, 人们对 S, S-螯合配体及其配合物产生了浓厚的兴趣^[1, 2]。在该类配体中配位硫原子是软碱, 因此极易与像 Pd(II) 那样的软酸金属离子生成稳定的螯合配合物。最近我们发现, 这一类含硫螯合配体配位的 Pd(II) 水合物, 例如 $[Pd(dtco)(H_2O)_2]^{2+}$ ($dtco = 1, 5$ -二硫环辛烷) 和 $[Pd(3-OH-dtco)(H_2O)_2]^{2+}$ ($3-OH-dtco = 3$ -羟基-1, 5-二硫环辛烷), 能有效和选择性地切割小肽^[3~5] 和蛋白^[6] 中的肽键, 切割效率甚至高达 80% 以上^[6]。为进一步阐明肽键切割机理以及带有羧基的配体对选择性切割的影响, 我们合成了一系列芳环上带有羧基的 S, S-螯合配体。本文首次报道标题配合物的合成和分子结构, 并讨论了它的结构特点。

实验

1 合成

所用试剂除文中指明外一般为分析纯。C 和 H 元素分析在 Perkin-Elmer 240 型上完成。由 Foss Heraeus 的 CHN-O-Rapid 型仪器测定 N 含量。IR 和 Far-IR 在 Nicolet 170 SX 型傅

收稿日期: 1996-05-02。

国家自然科学基金资助项目

* 陕西师范大学化学系访问学者。

** 通讯联系人。

第一作者: 虞之宾, 男, 27 岁, 93 级硕士生。研究方向: 生物无机化学。

里叶变换红外光谱仪上测试。

1.1 2-巯基苯甲酸 按文献[7]方法合成。

1.2 1,2-二(2-羧基苯硫基)乙烷 将一定量的2-巯基苯甲酸溶于适量四氢呋喃中。加入其0.5倍摩尔量的1,2-二溴乙烷和等摩尔量的碳酸氢钠以及少量蒸馏水使之成为溶液。搅拌回流4~6小时,有白色沉淀生成。冷却后过滤,用水、四氢呋喃、乙醚多次洗涤沉淀,然后真空干燥,得到白色固体粉末。它不溶于氯仿、甲醇、四氢呋喃、苯和醚等一般有机溶剂,而溶于DMF和碱性溶液中。 $C_{16}H_{14}O_4S_2$ 计算值: C, 57.47; H, 4.22。实测值: C, 57.35; H, 4.33。 1H NMR(δ , ppm): 3.08(s) [2H], 7.34(d) [1H], 7.41(d) [1H], 7.27(t) [1H], 7.29(t) [1H]。IR: -COOH, 1681 cm^{-1} ; 苯环上的=C-H, $2830\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$; 苯环的骨架C=C, $1410, 1469, 1563\text{ cm}^{-1}$; 苯环上的邻位取代, 734 cm^{-1} 。

1.3 1,2-二(2-甲酰甘氨酸苯硫基)乙烷 将一定量的甘氨酸乙酯盐酸盐(Sigma)放入一烧瓶中,加入少量氯仿和与其等摩尔量的无水三乙基胺。在冰盐浴和搅拌下,加入其0.5倍摩尔量的1,2-二(2-羧基苯硫基)乙烷,最后加入与甘氨酸乙酯等摩尔的DCC固体(二环己基碳二亚胺,实验试剂重蒸)。在冰盐浴搅拌2小时后再在室温下搅拌24小时。过滤。滤液除去氯仿后得到白色固体,真空干燥。将此固体放入烧杯中,加入其2倍摩尔量的 $1.013\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液及少量水,在 80°C 下搅拌1小时,过滤。用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl调节滤液的pH值约为3,此时有白色沉淀生成。过滤,沉淀用水洗涤至近中性。 $C_{20}H_{20}N_2O_6S_2$ 计算值: C, 53.58; H, 4.50; N, 6.25。实测值: C, 53.52; H, 4.43; N, 6.90。IR: -NH-, $1645, 3330\text{ cm}^{-1}$; -COOH, 1730 cm^{-1} ; -CONH-, 1521 cm^{-1} ; 苯环上的邻位取代, 741 cm^{-1} 。

1.4 二氯[1,2-二(2-甲酰甘氨酸苯硫基)乙烷]合钯(II)

一定量的1,2-二(2-甲酰甘氨酸苯硫基)乙烷与等摩尔量的氯化钯(II)固体粉末在适量氯仿中加热回流搅拌10~12小时。过滤,沉淀用氯仿洗涤后再用甲醇多次重结晶,真空干燥,得到黄色固体粉末。 $C_{20}H_{20}N_2O_6S_2Cl_2Pd$ 计算值: C, 38.38; H, 3.22; N, 4.48。实测值: C, 38.68; H, 3.36; N, 5.04。IR: -NH-, $3270, 3323\text{ cm}^{-1}$; -COOH, 1730 cm^{-1} ; -CONH-, 1528 cm^{-1} ; 苯环上的邻位取代, 741 cm^{-1} 。Far-IR: Pd-S, $305, 336\text{ cm}^{-1}$; Pd-Cl, 272 cm^{-1} 。

2 晶体结构测定

在甲醇中培养单晶。单晶数据在德国海得堡大学P4型四圆衍射仪上收集。使用MoK α 源和SHELXL-93程序,以重原子法解出结构。

结构描述和讨论

标题化合物的单晶结构测定 在 $2^\circ \leq 2\theta < 50^\circ$ 范围内,以 ω 扫描方式共收集2482个独立衍射点,其中满足 $I \geq 4\sigma(I)$ 的2322个衍射点用于结构修正。结构由Patterson和差值Fourier图以及最小二乘法修正解出。非氢原子进行各向异性修正。氢原子在差值Fourier图中定位。最后修正得 $R = 0.0257$, $wR^2 = 0.0671$ 。

分子式 $C_{20}H_{20}N_2O_6S_2Cl_2Pd$, $M_r = 625.82$, 晶体属单斜晶系,空间群 $C2/c$, $a = 1.634(2)$, $b = 0.807(1)$, $c = 2.223(2)\text{ nm}$; $\alpha = 90.00(^\circ)$, $\beta = 120.38(5)$, $\gamma = 90.00(^\circ)$; $V = 2.528\text{ nm}^3$; $D_c = 1.644\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $Z = 4$; $F(000) = 1256$; $\mu = 1.15\text{ mm}^{-1}$ 。分子结构见图1。在图1中羧酸氢原

子未标出,这可能是由于末端羧基间氢键的形成而影响了 H 的定位。最后的原子坐标和平均热参数列于表 1。主要的键长和键角列于表 2 和表 3。

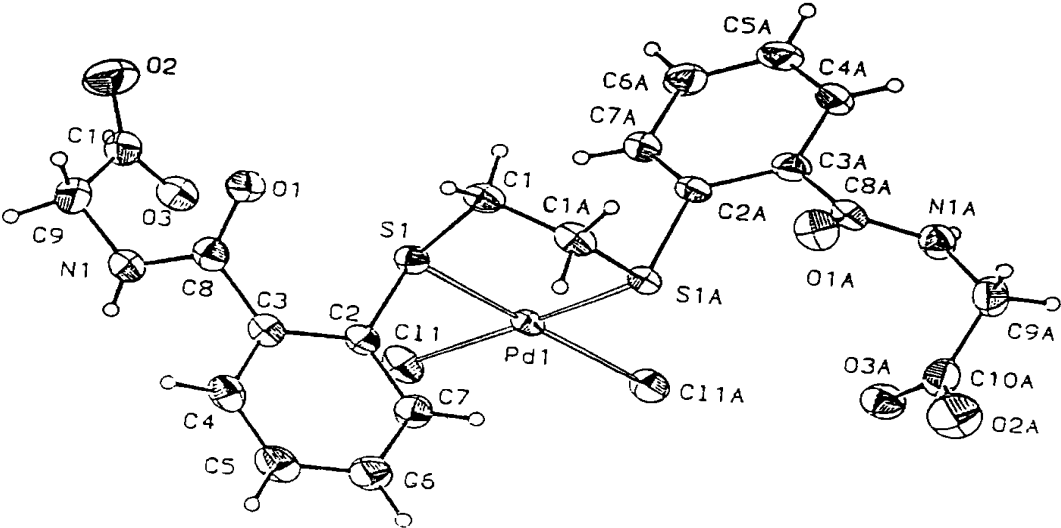


图 1 标题配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular Structure of the title complex

表 1 原子坐标($\times 10^4$) 和热参数($\text{nm}^2 \times 10^5$)

Table 1 Atomic Coordinates and Thermal Parameters

	x	y	z	U_{eq}
Pd1	5000(1)	399(1)	2500(1)	2131(11)
C11	5191(1)	2339(1)	3333(1)	3277(16)
S1	5184(1)	-1561(1)	3288(1)	2337(14)
O1	5406(1)	-3881(2)	4409(1)	3824(42)
O3	6555(1)	-540(2)	5223(1)	3729(42)
O2	7496(1)	-2450(3)	5987(1)	5816(61)
N1	4979(2)	-2162(3)	5001(1)	3193(46)
C1	5306(2)	-3459(3)	2890(1)	2849(50)
C2	4026(2)	-1764(3)	3188(1)	2429(45)
C3	3964(2)	-2367(3)	3757(1)	2649(47)
C4	3075(2)	-2453(3)	3699(1)	3264(54)
C5	2272(2)	-1920(4)	3102(1)	3704(60)
C6	2339(2)	-1305(4)	2549(1)	3640(59)
C7	3215(2)	-1224(3)	2589(1)	3043(50)
C8	4841(2)	-2886(3)	4414(1)	2728(49)
C9	5860(2)	-2450(4)	5647(1)	3757(59)
C10	6727(2)	-1836(4)	5637(1)	3607(58)
H5	1693(21)	-2017(36)	3057(14)	
H1A	5952(20)	-3465(34)	3024(14)	
H4	3082(21)	-2905(40)	4073(16)	
H7	3214(21)	-870(39)	2203(16)	
H9B	5952(19)	-3622(41)	5765(14)	
H9A	5795(21)	-1932(39)	6001(16)	
H1B	5167(21)	-4255(37)	3065(15)	
H1	4632(21)	-1504(39)	4979(15)	
H6	1798(24)	-1010(43)	2157(17)	

表 2 主要键长值(nm)

Table 2 Selected Bond Lengths(nm)

Pd1-S1	0. 2264(2)	C9-N1	0. 1448(4)
Pd1-S1A	0. 2264(2)	C1A-C1	0. 1500(5)
Pd1-C11A	0. 2322(2)	C7-C2	0. 1391(3)
Pd1-C11	0. 2322(2)	C3-C2	0. 1406(3)
C2-S1	0. 1796(3)	C4-C3	0. 1395(4)
C1-S1	0. 1829(3)	C8-C3	0. 1498(3)
C8-O1	0. 1228(3)	C5-C4	0. 1381(4)
C10-O2	0. 1200(3)	C5-C6	0. 1381(4)
C8-N1	0. 1341(3)	C7-C6	0. 1389(4)
C10-O3	0. 1326(4)	C9-C10	0. 1511(4)

表 3 主要键角(度)

Table 3 Selected Bond Angles(deg.)

S1A-Pd1-S1	91. 38(9)	C2-C3-C4	118. 70(22)
C11A-Pd1-S1	178. 08(2)	C8-C3-C4	120. 92(22)
C11A-Pd1-S1A	86. 70(9)	C8-C3-C2	120. 37(21)
C11-Pd1-S1	86. 70(9)	C3-C4-C5	120. 81(24)
C11-Pd1-S1A	178. 08(2)	C6-C5-C4	120. 18(24)
C11-Pd1-C11A	95. 22(10)	C7-C6-C5	120. 23(25)
C1-S1-C2	103. 27(12)	C2-C7-C6	119. 93(24)
Pd1-S1-C2	104. 40(8)	N1-C8-O1	122. 48(23)
Pd1-S1-C1	102. 41(12)	C3-C8-O1	121. 73(23)
S1-C2-C3	118. 07(17)	C3-C8-N1	115. 77(22)
C9-N1-C8	119. 22(24)	C10-C9-N1	113. 70(27)
S1-C1-C1A	112. 74(14)	O3-C10-O2	124. 17(27)
C3-C2-C7	120. 12(22)	C9-C10-O2	122. 37(28)
S1-C2-C7	121. 61(19)	C9-C10-O3	113. 44(22)

标题配合物的粉末和单晶样品的元素分析和红外光谱推测的分子结构与实测的结构完全一致。Pd(II) 与二个硫原子螯合配位, Pd(II) 与两个硫原子螯合配位, Pd(II)、硫和 Cl 处于同一平面形成四方平面形配合物。在该配合物中, 硫原子是不等性 sp^3 杂化的。有一对 σ 孤独电子与 Pd(II) 形成配位键。二个 σ 电子分别与 C 结合成二个共价单键。另一对 σ 孤独电子占据空的杂化轨道。由于孤独电子对对成键电子对的排斥作用, 使硫与 Pd, C1 和 C2 之间的键角不是 $109^\circ 28'$, 而是约为 103° 。大量的实验事实表明, 甚至在 $pH < 2.0$ 的条件下, Pd(II) 都能促进酰胺氮质子化, 并与它配位^[8-10]。不过, 这种配位在该配合物中并未发生。这可能是由于含 Pd(II) 的四方平面与含酰胺氮的苯环平面不共面所致。因此, 在这种情况下, 不能通过 Pd(II) 与酰胺氮配位形成六员环-五员环-六员环型 Pd(II) 配合物。

参 考 文 献

- [1] Sakata K., Matsumoto K., Hashimoto M., *Inorg. Chim. Acta*, **277**, 113 (1994).
[2] Hartley F. R., Murray S. G., William L., Soutter H. E., McAuliffe C. A., *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 265 (1979).
[3] Zhu L., Kostic N. M., *Inorg. Chim. Acta*, **217**, 21 (1994).
[4] Zhu L., Kostic N. M., *Inorg. Chem.*, **31**, 3394 (1992).
[5] Zhu L., Kostic N. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4566 (1993).
[6] Zhu L., Qin L., Parac T. N., Kostic N. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5218 (1994).
[7] Allen C. F. H., Mackay D. D., *Organic Syntheses*, Coll. 2, Vol. 2, 580 (1955).
[8] Menabue L., Saladini M., Sola M., *Inorg. Chem.*, 1293 (1990).
[9] Kasselaouri S., Garoufis A., Hadjiliadis M., Hadjiliadis N., *Coord. Chem. Rev.*, **104**, 1 (1990).
[10] Laussac J. P., Haran R., Hadjiliadis N., Acad. C. R., *Sci. Paris, Ser. II*, **300**, 137 (1985).

**SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURE OF
1, 2-BIS(2-FORMYLGLYCINEBENZENESULFENYL) ETHANE Pd(Ⅱ)
DICHLORIDE COMPLEX**

Yu Zhibin Hu Mancheng Chen Xiaohua Song Yongcheng Zhu Longgen
(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of
Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)
H. Pritzkow
(*Inorganic Chemistry Institute, University of Heidelberg,
Heidelberg, Germany 69120*)

In this paper, we first reported the synthesis and molecular structure of the title complex. The complex belongs to monoclinic. Space group $C2/c$. $a = 1.634(2)$, $b = 0.807(1)$, $c = 2.223(2)$ nm; $\beta = 120.38(5)^\circ$. $R = 0.0257$, $wR^2 = 0.0671$. The structure determination revealed that a square planar complex was formed by coordination of Pd(Ⅱ) to two sulfur atoms and two chloride ions. Inequitable sp^3 hybridization is taken for both sulfur atoms. Interaction of Pd(Ⅱ) with amide nitrogen is absent in the complex.

Keywords: S, S-chelated Pd(Ⅱ) complex molecular structure