

$[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物的合成与晶体结构

鲁晓明* 宋富根 王 波 李 丽
(首都师范大学化学系, 北京 100037)

关键词: 邻苯二胺 $\text{W}(\text{VI})$ 配合物; 钨氧转移酶活性结构因子仿生配合物; 晶体结构; 合成

中图分类号: O611.4; O614.61*3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)05-0753-04

Synthesis and Crystal Structure of $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$

LU Xiao-Ming* SONG Fu-Gen WANG Bo LI Li
(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract: *Cis*-dioxo-tungsten(VI) complex, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is synthesized at room temperature by the reaction of sodium tungstate with *o*-phenylenediamine. The crystal structure of complex was determined by X-ray diffraction structural analysis. The results show that complex belongs to monoclinic system with space group $P2_1/c$, $a=0.712\ 8(2)$ nm, $b=3.081\ 1(10)$ nm, $c=0.981\ 9(3)$ nm, $\beta=102.615(4)^\circ$, $V=2.104\ 4(11)$ nm³, $Z=2$, $\mu=55.26$ cm⁻¹, $F(000)=1\ 176$. Compared the complex with its analogous biomimetic complexes of the cofactor of molybdoenzymes and tungstoenzymes, it is found that the variance of the coordination atoms and the metal ions center have no influence on the coordination feature, and exhibits distorted octahedral coordination with *cis*-dioxo *o*-phenylenediamine. CCDC: 252834.

Key words: *o*-phenylenediaminotungsten(VI) complex; biomimetic of molybdoenzyme and tungstoenzyme; crystal structure; synthesis

钨氧转移酶在生物体系的氮、硫和碳的天然循环过程中起着及其重要的催化作用^[1],通过钨酶的 X 射线晶体结构分析研究表明,其活性结构因子是由金属 W 为配位中心的、手性八面体、方锥等的小分子配合物^[2],因而各类钨氧转移酶活性结构因子的仿生合成以及生化机理研究成为热点^[3-5]。曼彻斯特大学的 Joule 和他的同事们以 $[\text{MO}_2(\text{CN})_4]^{4-}$ 为原料,经取代反应得到产物,合成了一系列钨酶的模拟配合物^[6-9]。印度的 Sarkar 与其同事们也合成了系列的醛氧化还原酶的模拟配合物 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{mnt})_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2$

$[\text{W}^{\text{IV}}\text{O}(\text{mnt})_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{S}_2)(\text{mnt})_2]^{10,11}$, 其中 $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{mnt})_2]$ 还可以模拟乙炔水化酶。哈佛大学的 Holm 与其同事们根据钨酶的活性中心,以二硫酚为基体,合成了一系列 2-(2-硫烯)W(IV、VI)的配合物^[12]。

我们也将报道了以邻苯二酚为配体, O 为配位原子, 通式为 $[\text{MO}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{n-}$ [$\text{M}=\text{Mo}(\text{V})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 和 $\text{MO}(\text{V})_{0.5}\text{W}(\text{VI})_{0.5}$] 的 3 种配位阴离子的合成、晶体结构及谱学表征^[13-16]。还报道了 N、O 同为配位原子, 邻氨基酚为配体的 $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{3-}$ 配位阴离子合成

收稿日期: 2004-09-27。收修改稿日期: 2004-11-18。

国家自然科学基金资助课题(No.20271034), 北京市自然科学基金资助课题(No.2012005)。

*通讯联系人。E-mail: lu-xiaoming@126.com

第一作者: 鲁晓明, 女, 49, 教授, 博士生导师; 研究方向: 钼钨配合物的仿生合成及其性质研究。

及结构表征^[17],但上述配合物的配位原子均为 O 或 S 或部分为 N,而全以 N 原子为配位原子所得到的模拟配合物极为罕见。1993 年曾有一例报道,Redshaw Carl 等人^[18]利用氧化加成反应使 $\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ 在过量的邻苯二胺条件下,合成了 *cis,mer*- $\text{W}(o\text{-NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3$ 以及 $\text{WCl}[o\text{-(HN)}_2\text{C}_6\text{H}_4]_2(\text{PMe}_3)_2$ (BPh_4) 钨配合物。本文则报道在钨酸钠存在下,N 为配位原子,邻苯二胺为配体的钨配合物的合成及晶体结构,并与其类构配合物进行比较。

1 实验部分

1.1 实验条件、试剂及标题化合物的合成

所有的实验操作都在室温下进行,所有溶剂均为分析纯,购买后直接使用,没有特殊处理。

在 15 mL 甲醇和 15 mL 蒸馏水的混合溶剂中,加入 2.0 g 的钨酸钠及 2.0 g 的邻苯二胺,室温下开始搅拌,然后加入 10 mL 乙二胺,搅拌 8 h 后过滤,

滤液置于锥形瓶自然挥发两周后,即有黄色晶体析出。

1.2 晶体结构分析

选取大小为 0.18 mm × 0.14 mm × 0.06 mm 的黄色块状单晶粘于一玻璃丝上,在 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上于 293(2) K 用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)收集衍射数据。用 ω -2 θ 扫描方式在 $1.32^\circ<\theta<26.39^\circ$ 范围内共收集 11 999 个衍射点,其中 4 284 个为独立衍射点 [$R(\text{int})=0.034\ 5$],3 958 个为可观测点 [$I>2\sigma(I)$]。使用 SAINT 软件衍射数据,经验吸收校正用 SADABS 程序进行($T_{\min}=0.743\ 5$; $T_{\max}=1.000\ 0$)。晶体结构用直接法解析,对全部非氢原子的坐标及各向异性参数用 SHELXL-97 程序^[20]以全矩阵最小二乘法对 F^2 进行精修获得,最后差值 Fourier 图上最高和最低残余峰分别为 762 和 $-3\ 805\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。表 1 为标题化合物的晶体学数据。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{N}_{18}\text{O}_5\text{W}_2$	Absorption coefficient / mm^{-1}	5.526
Crystal system	Monoclinic	$F(000)$	1 176
Space group	$P2_1 / c$	Crystal size / mm	$0.18 \times 0.14 \times 0.06$
a / nm	0.712 8(2)	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.32 to 26.39
b / nm	3.081 1(10)	Limiting indices	$-8 \leq h \leq 8, -20 \leq k \leq 38, -11 \leq l \leq 12$
c / nm	0.981 9(3)	Reflections collected / unique	11 999 / 4 284 [$R(\text{int})=0.034\ 5$]
$\beta / (^\circ)$	102.615(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.179
Volume / nm^3	2.104 4(11)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.057\ 2, wR_2=0.129\ 0$
Z	2	R indices (all data)	$R_1=0.0636, wR_2=0.1356$
Calculated density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.86	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	759 and $-3\ 805$

CCDC:252834。

2 结果与讨论

标题化合物的部分键长、键角列于表 2。其阴离子结构如图 1(a)所示,图 2 为沿 a 轴方向的晶胞堆积图。

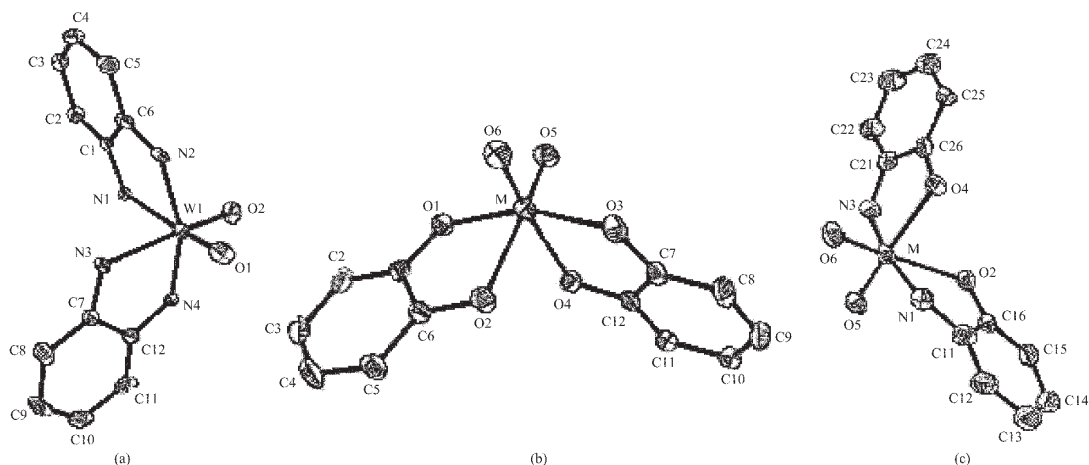
$[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2-}$ 阴离子结构(图 1a)可以看出,中心离子 W(VI) 的配位为顺式的手性变形八面体 $[\text{MN}_4\text{O}_2]$ 几何构型,晶体为外消旋体。中心离子 W(VI) 除了与 2 个端基 O 配位形成 *cis*- MO_2 键外,还与 2 个邻苯二胺基团氮原子配位,形成 4 个 W-N-Ar 键,构成 2 个五元环。这与前文^[13-17]报道的以邻苯二酚和邻氨基酚为配体的 Mo 、 W 配合物结构类似,但不完全相同。其相同之处为金属 Mo 、 W 离子均与配位

原子呈八面体配位,(见图 1a,b,c), ArO-M-O(N)Ar 角为 $75.4(6)^\circ \sim 77.3(2)^\circ$, ArN-W-NAr 角为 $75.416(6)^\circ \sim 75.99(2)^\circ$ 。另外,该配位结构与文献^[18]报道的结构有几分相似。总之,这些配合物主要的差别在于配体的选择以及合成方法上的不尽相同。在标题化合物中,选择的是邻苯二胺为配体,金属离子 W(VI) 仅与 N 一种原子配位,彻底打破了以氧族原子为其配位原子的格局。此外,以邻苯二酚及邻氨基酚为配体的 Mo 、 W 配合物,其主要的合成反应都是在有机相中进行,并采用乙醚分层扩散的方法获得^[13-17],而标题配合物的主要合成反应都在水相中进行,使用自然挥发的方法得到的,除了与文献^[18]中配合物结构上的差别外,在合成方法是截然不同的。

由图 1 可见,尽管配位原子及中心金属离子不

表 2 $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]^{2-}$ 的部分键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angle ($^\circ$) for $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]^{2-}$

W(1)-O(1)	0.174 36(5)	W(1)-N(1)	0.213 80(6)	N(5)-C(14)	0.145 76(5)
W(1)-O(2)	0.174 45(4)	N(1)-C(1)	0.133 30(3)	C(13)-N(6)	0.148 61(5)
W(1)-N(4)	0.196 44(4)	N(2)-C(6)	0.133 82(3)	C(15)-N(7)	0.147 58(4)
W(1)-N(2)	0.199 71(5)	N(3)-C(7)	0.133 30(4)	C(16)-N(8)	0.144 01(3)
W(1)-N(3)	0.212 73(5)	N(4)-C(12)	0.13575(4)	N(9)-C(17)	0.146 06(5)
O(1)-W(1)-O(2)	103.056(4)	O(2)-W(1)-N(1)	87.845(8)	N(2)-C(6)-C(5)	124.302(10)
O(1)-W(1)-N(4)	102.200(7)	N(4)-W(1)-N(1)	89.640(10)	N(2)-C(6)-C(1)	115.09(2)
O(2)-W(1)-N(4)	90.10(2)	N(2)-W(1)-N(1)	75.416(6)	N(3)-C(7)-C(8)	126.10(2)
O(1)-W(1)-N(2)	90.090(4)	N(3)-W(1)-N(1)	80.706(7)	N(3)-C(7)-C(12)	114.337(13)
O(2)-W(1)-N(2)	104.07(2)	C(1)-N(1)-W(1)	114.914(5)	N(4)-C(12)-C(11)	124.00(2)
N(4)-W(1)-N(2)	158.765(4)	C(6)-N(2)-W(1)	119.601(10)	N(4)-C(12)-C(7)	113.812(9)
O(1)-W(1)-N(3)	91.282(6)	C(7)-N(3)-W(1)	114.96(2)	N(6)-C(13)-C(14)	112.048(11)
O(2)-W(1)-N(3)	161.935(5)	C(12)-N(4)-W(1)	120.00(2)	N(5)-C(14)-C(13)	112.920(10)
N(4)-W(1)-N(3)	75.99(2)	N(1)-C(1)-C(2)	125.630(8)	N(7)-C(15)-C(16)	112.628(15)
N(2)-W(1)-N(3)	86.60(2)	N(1)-C(1)-C(6)	114.843(17)	N(9)-C(17)-C(17)#1	111.753(18)
O(1)-W(1)-N(1)	163.742(7)				

图 1 $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]^{2-}$ (a)、 $[\text{Mo}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{n-}$ [$\text{M}=\text{Mo}(\text{V})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 和 $\text{Mo}(\text{V})_{0.5}\text{W}(\text{VI})_{0.5}$] (b)和 $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{3-}$ (c) 的阴离子结构Fig.1 Structures of $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]^{2-}$ (a), $[\text{Mo}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{n-}$ [$\text{M}=\text{Mo}(\text{V})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ and $\text{Mo}(\text{V})_{0.5}\text{W}(\text{VI})_{0.5}$] (b) and $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{3-}$ (c)

尽相同,但对配位场的变化影响不大,都具有手性的顺式变形八面体的几何构型,亦即钨氧转移酶活性结构因子的配位模型。另外实验结果还表明,在钼、钨氧转移酶活性结构因子仿生合成的过程中,以甲醇和乙腈的为主的混合有机体系里,并有乙二胺存在下形成 $[\text{MO}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{n-}$ 或 $[\text{MO}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]^{n-}$ 配位结构,而不能形成 $[\text{MO}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]^{n-}$ 阴离子结构,这说明有机体系与水体系的差异,有关有机体系和水体系中的钼、钨氧转移酶活性结构因子仿生配合物合成的相关研究正在进行之中。

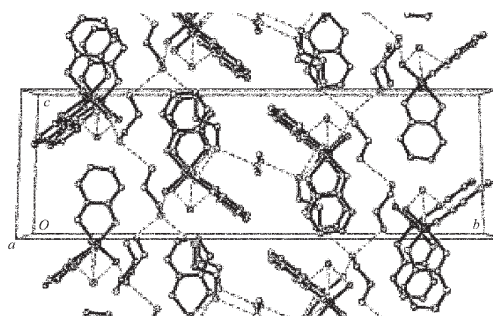


图 2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex

参考文献:

- [1] Hille R. *Chem Rev.*, **1996**, **962**:2757~2816
- [2] Johnson M K, Rees D C, Adams M W W. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**:2817~2839
- [3] Lim B S, Willer M W, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:8343~8349
- [4] Sung K M, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:1931~1943
- [5] Lim B S, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:1920~1930
- [6] Stephen E D, Georgina M A, Roy L B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**:1387~1397
- [7] Bradshaw B, Collision D, Garner C D, et al. *Chem. Commun.*, **2001**, **1**:123~124
- [8] Bradshaw B, Binsmore A, Garner C D, et al. *Chem. Commun.*, **1998**, **3**:417~418
- [9] Dinsmore A, Bricks J H, Garner C D, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1997**, 801~807
- [10] Yadav J, Das S K, Sarka S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:4315~4316
- [11] Das S K, Biswas D, Chaudhury P K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**:9061~9070
- [12] Christian L, James P D, Christine A G, et al. *J. Am. Soc.*, **1998**, **120**(32):8102~8112
- [13] Lu X M, Liu S C, Mao X A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2001**, **562**:89~94
- [14] LU Xiao-Ming(鲁晓明), LU Jing-Fen(卢景芬), MAO Xi-An(毛希安). *Chin. J. Chem.*, **2002**, **20**:617~621
- [15] LU Xiao-Ming(鲁晓明), LIU Shun-Cheng(刘顺成), MAO Xi-An(毛希安), et al. *Chin. J. Chem.*, **2003**, **21**:650~654
- [16] LU Xiao-Ming(鲁晓明), SONG Fu-Gen(宋富根), LOU Fu-Yan(娄福艳), et al. *Chin. J. Chem.*, **2003**, **21**:1474~1477
- [17] LU Xiao-Ming(鲁晓明), LU Jing-Fen(卢景芬), MAO Xi-An(毛希安). *Chin. J. Chem.*, **2002**, **20**:617~621
- [18] Redshaw C, Wildinson G, Sweet T K N, et al. *Polyhedron.*, **1993**, **12**:2013~2019