

手性二茂铁基氨基酸配合物 (S)-[Zn(FcCH₂NHCH(CH₂Ph)COO)₂·H₂O](H₂O)的合成及性能

徐 虹¹ 曹振宇² 桑雅丽¹ 侯红卫^{*,1}

(¹ 郑州大学化学系, 郑州 450052)

(² 东华大学纺织学院, 上海 200051)

摘要: 以(S)-N-二茂铁甲基苯丙氨酸钠为配体, 与 Zn(Ac)₂ 反应合成了一个新型手性单核配合物(S)-[Zn(FcCH₂NHCH(CH₂Ph)COO)₂·H₂O]·H₂O。X-射线单晶结构分析表明, 中心离子 Zn(II)与 2 个 FcCH₂NHCH(CH₂Ph)COO⁻和 1 个水分子配位, 形成树状的骨架构型。该配合物晶体属正交晶系, *P*₂₁₂₁₂₁ 空间群。晶胞参数为: *a*=0.893 4(2) nm; *b*=1.669 8(4) nm; *c*=2.588 4(6) nm。电化学测试表明该配合物的氧化和还原峰电位同配体相比向高电位方向移动。室温下, 标题化合物呈现出较强的固体双重荧光性能, 量子化学计算给出了初步的解释。

关键词: 配合物; 二茂铁甲基苯丙氨酸; 晶体结构; 电化学性质 荧光性质

中图分类号: O614.8+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1438-05

Syntheses and Properties of a Chiral Complex (S)-[Zn(FcCH₂NHCH(CH₂Ph)COO)₂·H₂O]·H₂O Based on Ferrocenoyl-Amino Acid

XU Hong¹ CAO Zhen-Yu² SANG Ya-Li¹ HOU Hong-Wei^{*,1}

(¹Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(²Textile Institute, Donghua University, Shanghai 200051)

Abstract: A novel chiral mono-complex (S)-[Zn(FcCH₂NHCH(CH₂Ph)COO)₂·H₂O]·H₂O has been synthesized by the reaction of (S)-FcCH₂NHCH(CH₂Ph)COONa and Zn(Ac)₂. X-ray crystal structural analysis reveals that the central Zn²⁺ ion coordinates with two (S)-FcCH₂NHCH(CH₂Ph)COO⁻ and one water molecule giving rise to a tree-like configuration. The crystal belongs to orthorhombic space group *P*₂₁₂₁₂₁. The cell parameters are: *a*=0.893 4(2) nm; *b*=1.669 8(4) nm; *c*=2.588 4(6) nm. The oxidation potential and reduction potential of the title complex shift to higher potential compared with those of the pure ligand. At room temperature, the complex exhibits strong solid dual fluorescence properties, which is explained by quantum-chemical calculation. CCDC: 613272.

Key words: coordination complex; ferrocenoyl amino; crystal structure electrochemical characters; fluorescence properties

0 引 言

氨基酸作为生物有机体的重要组成部分, 在生命体内物质代谢调控、信息传递等方面扮演着重要的角色。它们与微量元素金属(锌、铜、镍、铁和锰等)

作用后所形成的配合物作为金属酶和金属蛋白模型而被广泛使用^[1,2]。此外, 具有生物活性的手性氨基酸分子可以以手性识别的方式与受体部位相互作用, 常常表现出一些特殊的生物或生理现象, 从而广泛地用于医学、生命科学、农业科学、药物等研究领

收稿日期: 2006-06-12。收修改稿日期: 2006-07-25。

国家自然科学基金资助项目(No.20371042)。

*通讯联系人。E-mail: houghongw@zzu.edu.cn

第一作者: 徐 虹, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 功能配位化学。

域^[3]。将二茂铁基团引入到手性氨基酸金属配合物中,合成出含二茂铁结构的手性化合物是一个崭新的研究方向。这是由于这类化合物可能提供较好的手性环境,可作为新型手性催化剂用于不对称合成领域中^[4]。

本文以二茂铁基氨基酸化合物(S)-*N*-二茂铁甲基苯丙氨酸钠(FeCH₂NHCH(CH₂Ph)COONa)为配体,与 Zn(Ac)₂ 反应合成了一个新型手性配合物(S)-[Zn(FeCH₂NHCH(CH₂Ph)₂(H₂O)]·H₂O,并测定了它的晶体结构,进行了电化学性质以及荧光性能的研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

试剂:所用试剂均为分析纯品,使用前未进一步纯化。*L*-苯丙氨酸从 Aldrich 公司购买。(S)-*N*-二茂铁甲基苯丙氨酸钠根据文献^[5]的方法合成。

仪器:红外光谱测定用 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪(400~4 000 cm⁻¹ 范围内测定,KBr 压片法);单晶结构测定使用 Bruker SMART APEX II CCD 面衍射仪;差分脉冲伏安法以 CHI650B 型电化学分析仪测定;固态荧光光谱用 F-4500 HITACHI 型荧光光谱仪测定。

1.2 配合物[Zn(FeCH₂NHCH(CH₂Ph)COO)₂·H₂O]·H₂O 合成

将 Zn(Ac)₂·2H₂O(11.8 mg,0.05 mmol)溶于 4 mL 水中,然后逐滴滴入 4 mL *N*-二茂铁甲基苯丙氨酸钠(38.5 mg,0.1 mmol)的甲醇溶液中,再向此混合液中加入 4 mL DMF 和 THF(*V*:*V*=1:1)的混合液。搅拌 10 min 后滤去此混合液中的少量沉淀,将滤液置于避光处。两周后,溶液中有橙黄色单晶析出。该晶体在空气中不稳定。收率为 48%。IR(cm⁻¹,KBr):3 450s,3 261m,3 091s,1 634s,1 495s,1 446m,1 399m,1 237

s,1 102s,1 071m,1 001m,823m,701m,489m。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.49 mm × 0.35 mm × 0.30 mm 的标题配合物单晶,在 Bruker SMART APEX II CCD 上,采用 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 ω-θ 扫描方式在 θ=2.41°~27.50°,h=-11~11,k=-21~21,l=-32~33 范围内共收集到衍射点 33 481 个,其中独立衍射点为 8 818 个,可观察衍射点(*I*>2σ(*I*))7 374 个。所有数据经 L_p 因子和半经验吸收校正。用直接法定出全部非氢原子的坐标,选取 *I*>2σ(*I*)的 7 374 个用于全矩阵最小二乘法进行结构修正,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。结构由全矩阵最小二乘法优化,除氢原子采用各项同性热参数外,其他原子均采用各向异性热参数。对于 *I*>2σ(*I*)数据的最终偏差因子 *R*₁=0.045 7,*wR*₂=0.116 4;对于所有数据的偏差因子 *R*₁=0.056 4,*wR*₂=0.123 9。最终差值 Fourier 图上最小峰是-567e·nm⁻³,最大峰是 784 e·nm⁻³。该配合物属正交晶系,*P*2₁2₁2₁ 空间群。晶胞参数为:*a*=0.893 4(2) nm;*b*=1.669 8(4) nm;*c*=2.588 4(6) nm;*V*=3.861 3 (16) nm³;*Z*=4;*D*_c=1.417 g·cm⁻³;*F*(000)=1 704;μ=1.405 mm⁻¹;*R*₁=0.056 4;*wR*₂=0.123 9。所有的计算均使用程序 SHELX-97^[6]完成。

CCDC:613272。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

标题配合物部分键长和键角列于表 1。X 射线单晶衍射表明,标题配合物呈现出一个树状的骨架结构,如图 1 所示。中心离子 Zn²⁺为五配位,与来自于 2 个 *N*-二茂铁甲基苯丙氨酸根中的羧基氧 O(2)、O(3)和氨基氮 N(1)、N(2)原子以及水分子中的 O(5)原子进行配位。中心离子 Zn(1)处于一个扭曲的四方锥

表 1 标题配合物的主要键长及键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°)

Zn(1)-O(2)	0.206 5(2)	Zn(1)-O(5)	0.200 6(2)	Zn(1)-N(2)	0.209 3(3)
Zn(1)-O(3)	0.205 1(2)	Zn(1)-N(1)	0.210 7(3)		
O(5)-Zn(1)-O(3)	101.81(9)	O(5)-Zn(1)-N(1)	113.50(11)	C(23)-N(1)-Zn(1)	110.14(19)
O(5)-Zn(1)-O(2)	87.98(10)	O(3)-Zn(1)-N(1)	97.64(9)	C(21)-N(1)-Zn(1)	118.8(2)
O(3)-Zn(1)-O(2)	169.77(10)	O(2)-Zn(1)-N(1)	80.88(9)	C(33)-N(2)-Zn(1)	108.92(19)
O(5)-Zn(1)-N(2)	106.65(11)	N(2)-Zn(1)-N(1)	138.93(10)	C(31)-N(2)-Zn(1)	108.2(2)
O(3)-Zn(1)-N(2)	81.96(9)	C(22)-O(2)-Zn(1)	117.7(2)		
O(2)-Zn(1)-N(2)	92.49(10)	C(32)-O(3)-Zn(1)	115.7(2)		

几何构型中心, O(2)、O(3)、N(1)、N(2)原子构成四方锥的锥底, O(5)原子处于锥顶的位置。其中, O(2)、O(3)、O(5)和 Zn(1)共平面(偏差为 0.001 70 nm)。Zn(1)周围的配位角度在 $80.88(9)^\circ \sim 169.77(10)^\circ$ 范围内变化。Zn-O 和 Zn-N 键(见表 1)均比已报道的二茂铁基 Zn(II)配合物 $\{[\text{Zn}(\text{o-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($4,4'\text{-bipy}=4,4'\text{-bipyridine}$) 中的 Zn-O 键(0.207 9(4)~0.215 0(4) nm)和 Zn-N 键(2.142(7)~2.218(7)°)都要短^[7]。配合物分子中, 2 个 *N*-二茂铁甲基苯丙氨酸根上的二茂铁甲基基团以及苯丙氨酸基团分别处于对位, 并且向外伸展, 使得整个结构如同树状。配合物分子结构中含有 C23 和 C33 2 个(S)-手性中心。

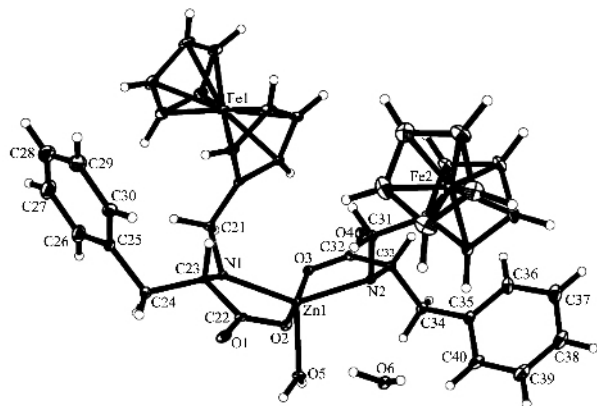


图 1 标题配合物的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of the title complex

配合物分子沿 *a* 轴方向两两相对地交错排列, 二茂铁基和苯环朝外, 配位水分子朝内, 通过 $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ 氢键连接起来形成一维链状结构。氢键在配位水与羧基氧之间形成 $\text{:O}(2\text{A}) \cdots \text{H}(1\text{WB})-\text{O}(5\text{B})$ (0.347 3 nm, 139.9°)、 $\text{O}(1\text{A}) \cdots \text{H}(1\text{WB})-\text{O}(5\text{B})$ (0.265 6

nm, 157.5°)、 $\text{O}(3\text{B}) \cdots \text{H}(2\text{WB})-\text{O}(5\text{B})$ (0.274 0 nm, 172.5°)。这些链状结构在 *bc* 平面上堆积起来形成如图 2 的固态结构。晶格中的溶剂水分子与配体二茂铁甲基苯丙氨酸根上未参与配位的羧基氧原子 O4 形成 $\text{O}(4) \cdots \text{H}(3\text{W})-\text{O}(6)$ (0.277 9 nm, 136.6°), 但没有参与氢键连接。

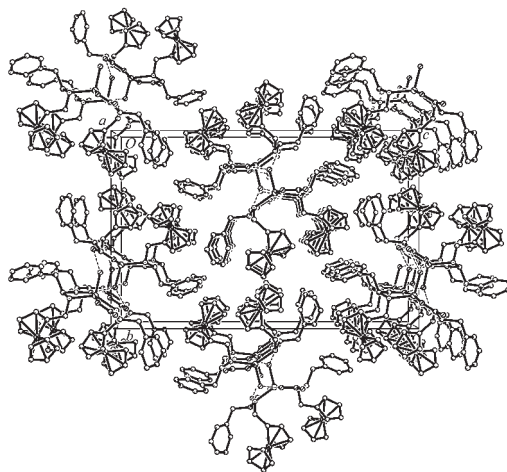


图 2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Solid-state structure of the title complex

2.2 电化学性质

对手性配体(S)-*N*-二茂铁甲基苯丙氨酸钠及标题配合物的电化学性能进行了循环伏安和差示脉冲测试。使用 CHI650B 型电化学分析仪和常规电解池, 三电极系统, 工作电极为铂片, 辅助电极为铂丝, 以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 测试用溶剂为乙腈, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基高氯酸铵(TBAP)为支持电解质。扫描范围从 0 到 +1 V, 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。测试溶液浓度均为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测试前通氮气除氧十分钟。测试结果如图 3 所示。

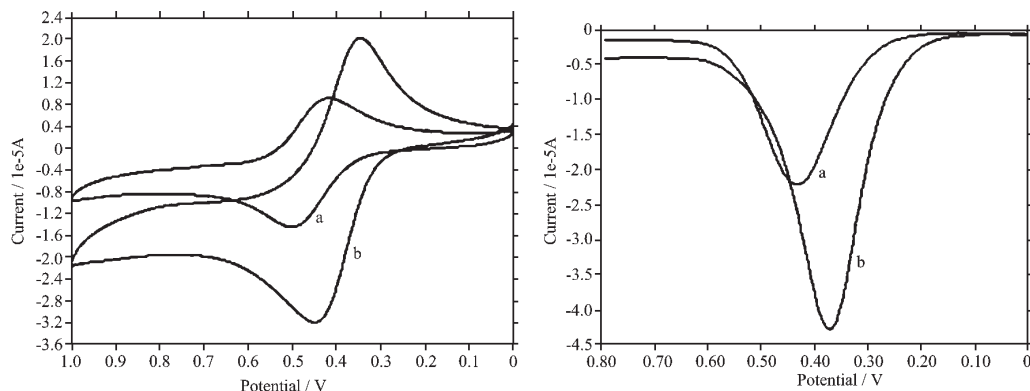


图 3 在乙腈溶液中标题配合物(a)和配体(b)的循环伏安(左)和差示脉冲图(右)

Fig.3 Cyclic voltammogram (left) and differential pulse voltammogram (right) of the title complex (a) and ligand (b) in CH_3CN

由循环伏安曲线(CV)可见,在 0 到 1 V 范围内,配体和配合物均经历了准单电子氧化还原过程,所观察到的氧化还原峰可归属为二茂铁基团的电子转移。配体的氧化峰(E_{pa})和还原峰(E_{pc})分别出现在 0.450 V 和 0.347 V 处,两峰之间的电位差为 0.103 V。相比之下,配合物的氧化和还原峰电位均有所升高: E_{pa} 为 0.501 V, E_{pc} 为 0.417 V。峰电位差降为 0.084 V,说明配合物的形成增加了二茂铁基团的循环可逆性。由 DPV 曲线可见,配合物和配体都表现出一个单峰,分别对应着它们的二茂铁基团的氧化过程。配合物的半波电势($E_{1/2}$)为 0.436 V(vs SCE),与配体的 $E_{1/2}$ 值(0.372 V)相比,向高电位方向移动了 60 mV。这表明当 *N*-二茂铁甲基苯丙氨酸钠与 Zn²⁺ 配位后,由于金属中心离子的引入使得二茂铁基团被氧化的程度降低。因此,中心离子 Zn²⁺ 对二茂铁基团氧化电位存在一定的影响。这一实验结果与文献报道的过渡金属二茂铁基配合物的电化学性质相一致^[8,9]。

2.3 荧光性质

配体(S)-*N*-二茂铁甲基苯丙氨酸钠以及标题配合物固态荧光光谱用 F-4500 HITACH I 型荧光光谱仪测定。激发狭缝和发射狭缝均为 10 nm,响应时间为 1 s,激发波长均为 236 nm。图 4 为配合物和配体在室温下的固体发射光谱。由图 4 可见,二者的发射光谱较为相似,均发生在 280~420 nm 之间,且以 380 nm 左右的发射为主,呈现出较强的双重荧光性能。因此,配合物荧光光谱起主要作用的是配体((S)-FeCH₂NHCH(CH₂Ph)COO⁻)内部的发射跃迁,属于 $L^* \rightarrow L$ 发光。与配体的发射光谱相比,配合物的荧光强度增大了很多,尤其是在 385 nm 处。这可能是由于配体与锌离子配位后体系的共轭程度增大,刚性

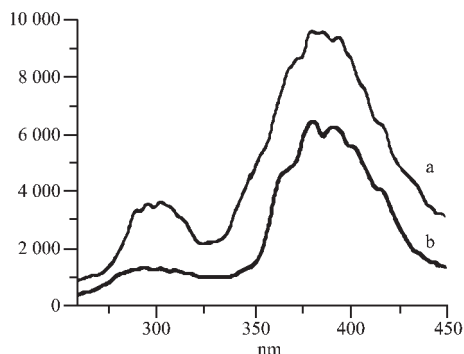


图 4 配合物(a)和配体(b)在固体状态时的荧光光谱图
Fig.4 Luminescence spectra of the title complex (a) and the ligand (b)

增强。此外,配体配位后其自身的发射可能会受到金属离子的微扰作用,而降低激发态下的振动辐射衰减,从而增强了体系的荧光强度。

化合物的光物理和光化学性质通常是由其第一激发单线态 S_1 和第一激发三线态 T_1 决定的,而 S_1 和 T_1 又与化合物的前线分子轨道中最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)密切相关^[10]。因此,我们通过量子化学计算对标题配合物的荧光性质进行进一步的了解。计算工作使用 Gaussian98W 程序,在 Intel Pentium IV 3.20G 微机上完成。根据晶体结构中各原子的坐标位置,采用 TD-DFT 方法,在 B3LYP/LanL2dz 基组水平上进行从头计算。图 5 是量化计算的结果。由图 5 可以看出,中心离子 Zn²⁺ 对 HOMO 与 LUMO 轨道贡献均很小 (HOMO:1.57%, LUMO:1.11%),而配体中氨基部分的贡献最大,其中 2 个氨基 N 原子在 HOMO 轨道上的占有率为 41.6%,在 LUMO 轨道上为 62.0%。当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道或者从 LUMO 返回到 HOMO 轨道时,主要是在配体中氨基部分的转移,因而配合物的荧光性能与配体表现一致,其荧光发射峰的峰位

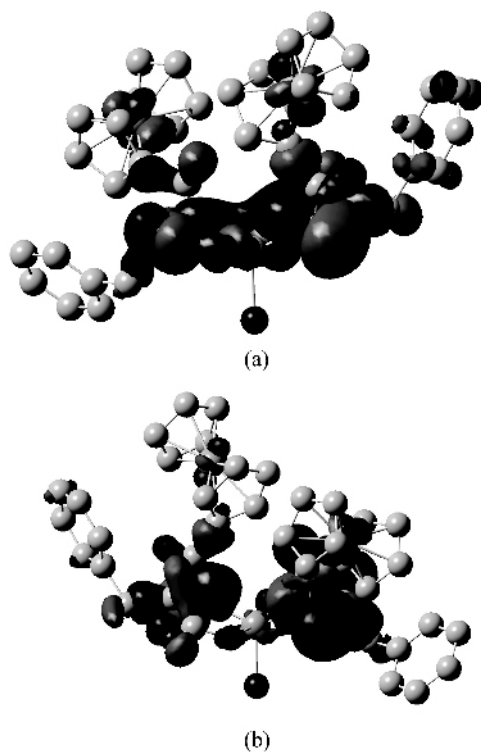


图 5 标题配合物的最高占据轨道(HOMO)(a)和最低空轨道(LUMO)(b)

Fig.5 Frontier molecular orbitals of HOMO (a) and LUMO (b) of the title complex

置相同。但由于 Zn^{2+} 的桥连作用,使整个配合物分子的共轭离域程度增大,使得配合物荧光强度有所增强。此外,类似于对二甲氨基苯甲酸(酯)、对二甲氨基苯甲醛(酮)等分子^[11],标题配合物的双重荧光的产生可能也是源自于分子内电荷转移过程。

参考文献:

- [1] Sugimori T, Masuda H, Ohata N, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**:576~583
- [2] Sigel H. *Pure. & Appl. Chem.*, **1989**, **61**:923~932
- [3] HUANG Suo-Yi(黄锁义), WANG Lin-Shen(王麟生), ZHAO Hai-Feng(赵海峰), et al. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chemical Research and Application)*, **2003**, **15**:758~762
- [4] Wang M C, Liu L T, Zhang J S, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, **15**:3853~3859
- [5] Hess A, Sehnert J, Weyhermüller T, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:5437~5443
- [6] McArdle P. *SHELX-97 User Guide*; Crystallography Center, Chemistry Department, National University of Ireland: Galway, Ireland McArdle, P. *J. Appl. Cryst.*, **1995**, **28**:65~66
- [7] Li G, Hou H W, Li L K, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:4995~5004
- [8] Horikoshi R, Mochida T, Moriyama H. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:3017~3024
- [9] Duan C Y, Tian Y P, Liu Z H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, **570**:155~162
- [10] Hou H W, Wei Y L, Song Y L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, **44**:6221~6227
- [11] Rettig W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, **25**:971~988