

两个手性氧钒配合物[VO(Naph-Leu)(OMe)(CH₃OH)]和 [VO(Naph-Phe)(OMe)(CH₃OH)]的合成、晶体结构和光谱表征

梁 晗 亢静静 郭 琼 张 琦 费日玲 郭子东 李连之*

(聊城大学化学化工学院, 聊城 252059)

摘要: 合成了 2 个新的手性 *L*-亮氨酸萘酚醛和 *L*-苯丙氨酸萘酚醛希夫碱氧钒配合物, [VO(Naph-Leu)(OMe)(CH₃OH)] (**1**) 和 [VO(Naph-Phe)(OMe)(CH₃OH)] (**2**)。X-射线单晶衍射分析表明, **1** 晶体属于正交晶系, *P*₂₁₂₁₂ 空间群, 晶胞参数为: *a*=0.946 80(8) nm, *b*=3.246 3(3) nm, *c*=0.662 37(5) nm, *V*=2.035 9(3) nm³, *Z*=4, *F*(000)=864, *R*₁=0.046 3, *wR*₂=0.112 7, *S*=1.076。 **2** 晶体属于单斜晶系, *P*₂₁ 空间群, 晶胞参数为: *a*=1.113 41(11) nm, *b*=0.724 09(6) nm, *c*=1.342 99(12) nm, *V*=1.047 95(16) nm³, *Z*=2, *F*(000)=464, *R*₁=0.035 8, *wR*₂=0.088 8, *S*=1.024。测定了它们的红外光谱、紫外光谱和圆二色光谱, 讨论了紫外吸收光谱和圆二色光谱性质。

关键词: 钒配合物; 希夫碱; 晶体结构; 圆二色光谱

中图分类号: O614.51⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1819-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.264

Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of Two Chiral Oxovanadium Complexes [VO(Naph-Leu)(OMe)(CH₃OH)] and [VO(Naph-Phe)(OMe)(CH₃OH)]

LIANG Han KANG Jing-Jing GUO Qiong ZHANG Qi FEI Ri-Ling GUO Zi-Dong LI Lian-Zhi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China)

Abstract: Two new chiral oxovanadium complexes, [VO(Naph-Leu)(OMe)(CH₃OH)] (**1**) and [VO(Naph-Phe)(OMe)(CH₃OH)] (**2**), (Naph-Leu=Schiff base derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and *L*-leucine, Naph-Phe=Schiff base derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and *L*-phenylalanine), have been synthesized. Single crystal X-ray diffraction analysis showed that complex **1** crystallized in the orthorhombic crystal system, space group *P*₂₁₂₁₂ with the cell parameters: *a*=0.946 80(8) nm, *b*=3.246 3(3) nm, *c*=0.662 37(5) nm, *V*=2.035 9(3) nm³, *Z*=4, *F*(000)=864, *R*₁=0.046 3, *wR*₂=0.112 7, *S*=1.076; and complex **2**, crystallized in the monoclinic crystal system, space group *P*₂₁ with the cell parameters: *a*=1.113 41(11) nm, *b*=0.724 09(6) nm, *c*=1.342 99(12) nm, *V*=1.047 95(16) nm³, *Z*=2, *F*(000)=464, *R*₁=0.035 8, *wR*₂=0.088 8, *S*=1.024. The IR, UV-Vis and circular dichroism (CD) spectra of the two complexes were measured and discussed. CCDC: 885240, **1**; 897188, **2**.

Key words: chirality; oxovanadium complex; crystal structure; CD spectra

自 1978 年 Cantley 等发现钒酸根对 ATP (三磷酸腺苷)酶的抑制作用后, 钒被确定为人和动物的必需微量元素, 它与动物的生长、发育和遗传等都有密切的关系, 例如它是卤素过氧化酶和钒固氮酶的

活性组分^[1-2]。20 世纪 80 年代, 人们又发现了钒的类胰岛素作用^[3], 而后的研究发现钒配合物还具有抗菌、抗肿瘤等生物活性^[4-7]。因此, 钒配合物的研究备受人们的关注, 钒的生物无机化学和配位化学已成

收稿日期: 2013-01-15。收修改稿日期: 2013-03-29。

聊城大学大学生科技文化创新基金(No.SF2012048 和 SRT11043HX2)和山东省自然科学基金(No.Y2004B02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lilianzhi1963@163.com; 会员登记号: S06N1205M1202。

为人们研究的热点之一。

希夫碱及其衍生物可以作为螯合剂、稳定剂、生物活性试剂、分析试剂和催化剂等,一直受到科学家的广泛关注^[8]。近年来,希夫碱及其金属配合物的合成及应用研究异常活跃^[9-11]。而基于氨基酸合成的氨基酸希夫碱含手性碳原子,且具有良好的生物活性,对这类化合物的合成、表征、结构测定更加受到人们的关注。我们曾合成了系列氨基酸希夫碱氧钒配合物^[12-16],本文报道 *L*-亮氨酸和 *L*-苯丙氨酸萘酚醛希夫碱手性氧钒配合物的合成、表征及晶体结构,并对其紫外吸收光谱和圆二色光谱性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

L-亮氨酸和 *L*-苯丙氨酸(生化试剂)均购自北京经科宏达生物技术有限公司,2-羟基-1-萘甲醛(萘酚醛)购自阿法埃莎化学技术有限公司,硫酸氧钒、氢氧化钾、无水甲醇等均为分析纯试剂。Bruker Smart-1000 CCD 型衍射仪, Nicolet 460 型红外光谱仪, UV-2550 紫外-可见分光光度计(Shimadzu), JASCO J-810 型圆二色光谱仪(Japan)。

1.2 配合物的合成

两种配合物的合成方法相同。取 1.0 mmol 氨基

酸(*L*-亮氨酸或 *L*-苯丙氨酸)和 1.0 mmol KOH,加入 10 mL 甲醇,加热搅拌完全溶解后,逐滴加入 1 mmol 萘酚醛的无水甲醇溶液 5 mL,60 °C 下搅拌 1 h,滴加 1 mmol 硫酸氧钒的水溶液 2 mL,然后用 KOH 水溶液调节 pH 至 6.0 左右,加热回流反应 2 h 后冷却过滤,滤液在室温下静置数天,得到适合单晶衍射的红褐色晶体。配合物 **1** 产率约为 65%, IR(cm^{-1}): 3 415.7 (s, ν_{OH}), 1 645.1 (vs, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 621.3 (vs, $\nu_{\text{C=N}}$), 950.7 (s, $\nu_{\text{V=O}}$), 514.2 (w, $\nu_{\text{V-N}}$)。配合物 **2** 产率约为 60%, IR(cm^{-1}): 3 442.4 (s, ν_{OH}), 1 650.8 (vs, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 637.7 (vs, $\nu_{\text{C=N}}$), 952.1 (s, $\nu_{\text{V=O}}$), 515.7 (w, $\nu_{\text{V-N}}$)。

1.3 晶体结构测定及解析

挑取合适尺寸的单晶置于 Bruker Smart-1000 CCD 型单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 辐射为光源,以 φ - ω 扫描方式于 298(2) K 下收集衍射点,选取 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察点(**1** 为 3 244 个, **2** 为 2 691 个)用于结构解析和修正。全部数据均经经验吸收校正,结构由直接法解出,结构解析和精修均采用 SHELXTL-97 软件完成^[17]。非氢原子的坐标在差值 Fourier 合成中确定,并对其坐标及各向异性参数进行了全矩阵最小二乘法修正,氢原子坐标由理论计算确定。两配合物的主要晶体学数据列于表 1。

CCDC: 885240, **1**; 897188, **2**。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex **1** and complex **2**

Complex	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NVO}_6$	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NVO}_6$
Formula weight	413.33	447.35
Temperature / K	298(2)	298(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
$F(000)$	864	464
Space group	$P2_12_12$	$P2_1$
a / nm	0.946 80(8)	1.113 41(11)
b / nm	3.246 3(3)	0.724 09(6)
c / nm	0.662 37(5)	1.342 99(12)
$\beta / (^\circ)$		104.561 0(10)
V / nm^3	2.035 9(3)	1.047 95(16)
Z	4	2
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.349	1.418
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.52	0.512
Crystal size / mm	0.45×0.42×0.31	0.50×0.32×0.19
θ range	2.49~25.02	2.74~25.00

续表 1

Index ranges	$-11 \leq h \leq 9, -38 \leq k \leq 34, -7 \leq l \leq 7$	$-13 \leq h \leq 12, -7 \leq k \leq 8, -15 \leq l \leq 15$
Reflections collected	10 142	5 237
Independent reflections (R_{int})	3 573 (0.039 5)	3 155 (0.032 6)
Max / min transmission	0.855 3, 0.799 6	0.909 0, 0.784 0
Data, restraint, parameters	3 573, 0, 248	3 155, 1, 273
Goodness-of-fit on F^2	1.076	1.024
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.046\ 3, wR_2=0.109\ 4$	$R_1=0.035\ 8, wR_2=0.081\ 5$
R indices (all data)	$R_1=0.051\ 9, wR_2=0.112\ 7$	$R_1=0.047\ 4, wR_2=0.088\ 8$
Largest diff. peak, hole / ($e \cdot nm^{-3}$)	324, -301	235, -296

1.4 配合物的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)及圆二色光谱(CD)

将一定量配合物溶于甲醇中,配合物的浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,以甲醇为参比,在 200~700 nm 波长范围内扫描,测定配合物的紫外吸收光谱。在 200~700 nm 波长范围内扫描,测定配合物的圆二色光谱。设置 CD 仪器参数为:扫描速度为 $100 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$;分辨率为 0.2 nm ;累计次数 3 次;路径长度为 1 cm 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

两配合物的晶体结构如图 1,主要键长和键角

列于表 2。由配合物的晶体结构表明,两个配合物的具有相似的结构。配合物中心原子钒(V)为六配位,两配合物中 V(1)-O(1)的键长分别为 $0.159\ 0(3)$ 和 $0.158\ 1(3) \text{ nm}$,为典型的钒氧双键(V=O)^[18]。由图 1 和表 2 数据可知,钒原子为六配位,其中三齿的 *L*-氨基酸 Schiff 碱配体上的酚羟基 O(6)原子、亚氨基 N(1)原子、羧基 O(4)原子以及甲氧基 O(2)原子处于八面体的赤道平面,而氧钒 O(1)原子和甲醇分子的 O(3)原子则占据了八面体的轴向位置。中心钒原子偏向 O(1)原子一方,其中配合物 1 中心钒原子 V(1)偏离赤道平面的距离为 $0.029\ 77(15) \text{ nm}$,而配合物 2 中的中心钒原子 V(1)偏离距离为 $0.029\ 95(16) \text{ nm}$ 。

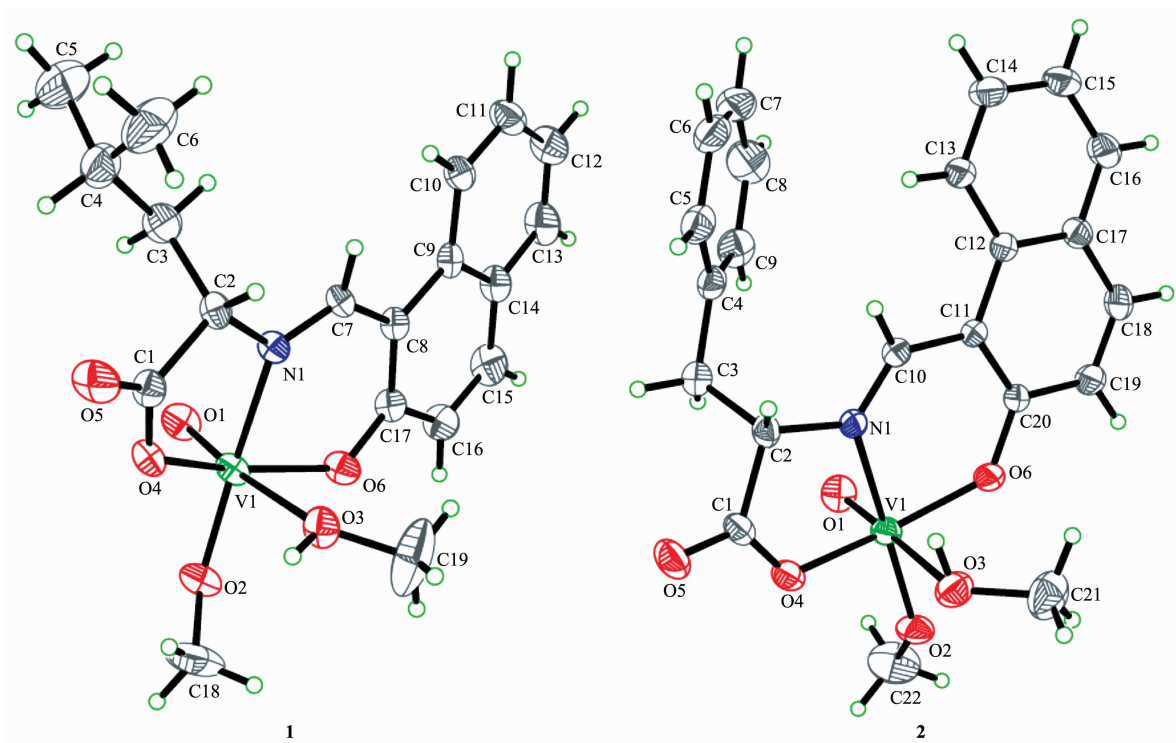


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of complex 1 and complex 2

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for the complexes

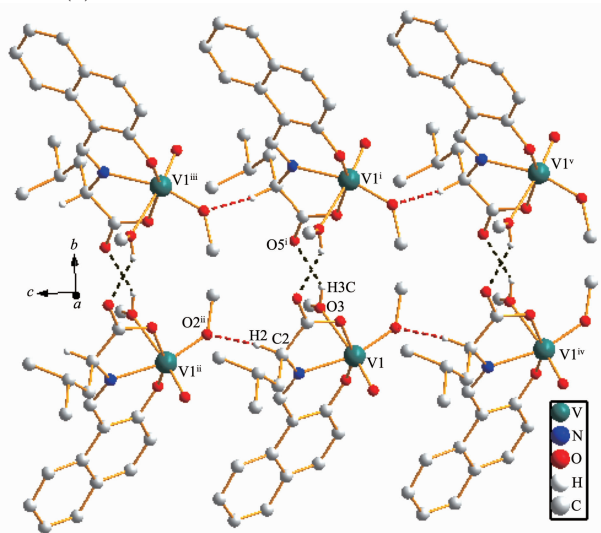
Bond parameters	Complex 1	Complex 2	Bond parameters	Complex 1	Complex 2
V(1)-O(1)	0.159 0(3)	0.158 1(3)	V(1)-O(4)	0.194 8(3)	0.194 3(2)
V(1)-O(2)	0.177 1(3)	0.1763(2)	V(1)-N(1)	0.210 0(3)	0.212 6(2)
V(1)-O(6)	0.185 5(3)	0.184 8(2)	V(1)-O(3)	0.234 2(3)	0.236 2(3)
O(1)-V(1)-O(2)	101.17(15)	100.81(14)	O(6)-V(1)-N(1)	84.66(12)	83.77(10)
O(1)-V(1)-O(6)	99.06(13)	101.68(12)	O(4)-V(1)-N(1)	77.20(11)	76.71(9)
O(2)-V(1)-O(6)	101.49(13)	98.99(12)	O(1)-V(1)-O(3)	173.24(13)	175.51(12)
O(1)-V(1)-O(4)	101.98(13)	99.99(12)	O(2)-V(1)-O(3)	85.59(13)	82.15(11)
O(2)-V(1)-O(4)	91.23(13)	95.10(10)	O(6)-V(1)-O(3)	79.74(10)	81.08(11)
O(6)-V(1)-O(4)	152.77(12)	151.35(11)	O(4)-V(1)-O(3)	77.33(10)	76.29(10)
O(1)-V(1)-N(1)	93.00(14)	92.62(12)	N(1)-V(1)-O(3)	80.28(11)	84.12(10)
O(2)-V(1)-N(1)	163.36(12)	165.38(11)			

由表 2 中配合物的相关键长和键角可知,配合物 **1** 赤道平面上的原子之间的夹角分别为: O(2)-V(1)-O(4) $91.23(13)^{\circ}$, O(2)-V(1)-O(6) $101.49(13)^{\circ}$, O(6)-V(1)-N(1) $84.66(12)^{\circ}$, O(4)-V(1)-N(1) $77.20(11)^{\circ}$, 其键角之和为 354.58° , 说明配合物分子中的钒原子处于一个畸变的八面体配位环境中。轴向位置上的 2 个氧原子 O(1)和 O(3)与赤道平面的距离分别是 $0.188\ 45(30)$ 和 $0.203\ 94(30)$ nm, O(1)-V(1)-O(3)的角度是 $173.24(13)^{\circ}$, 进一步说明它是一个变形的八面体结构。同样, 配合物 **2** 赤道平面上的原子之间的夹角分别为: $95.10(10)^{\circ}$, $98.99(12)^{\circ}$, $83.77(10)^{\circ}$, $76.71(9)^{\circ}$, 其键角之和为 354.57° 。轴向位置上的 2

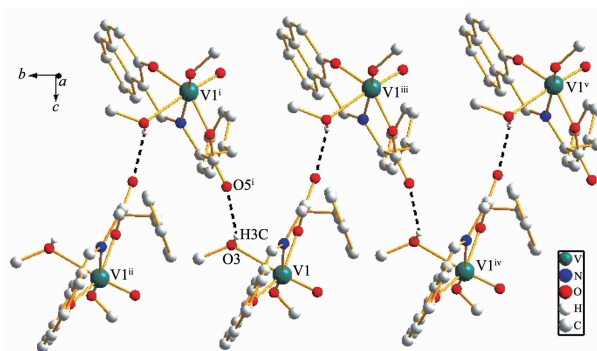
个氧原子 O (1) 和 O (3) 与赤道平面的距离分别是 $0.187\ 77\ (31)$ nm 和 $0.206\ 00\ (30)$ nm, 夹角为 $175.51(12)^{\circ}$, 同样说明配合物 **2** 也是一个变形的八面体结构。

在这 2 个配合物的结构中, V(1)原子与 Schiff 碱配体分别形成一个五元环 V (1)-O (4)-C (1)-C(2)-N(1)和一个六元环 V(1)-O(6)-C(7)-C(8)-C(17)-N(1) (**1**) 和 V(1)-O(6)-C(10)-C(11)-C(20)-N(1) (**2**) 结构。五元环与赤道平面形成的夹角分别为 $10.56(17)^{\circ}$ 和 $8.24(14)^{\circ}$, 六元环与赤道平面形成的夹角分别为 $10.02(18)^{\circ}$ 和 $10.74(14)^{\circ}$, 说明这几个平面基本上都在同一个面上。它们的形成可以增加配合物的稳定性。

在配合物的晶体结构中, 分子间通过弱的分子间氢键相互作用(表 3)彼此连接, 形成一维链状结构。配合物 **1** 中相邻主体分子间通过 O(3)-H(3c)...



Symmetry codes: ⁱ $-x+2, -y+2, z$; ⁱⁱ $x, y, z+1$; ⁱⁱⁱ $-x+2, -y+2, z+1$; ^{iv} $x, y, z-1$; ^v $-x+2, -y+2, z-1$

图 2 配合物 **1** 的一维链状图Fig.2 1D chain structure of complex **1**

Symmetry codes: ⁱ $-x+1, y+0.5, -z$; ⁱⁱ $x, y+1, z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, y-0.5, -z$; ^{iv} $x, y-1, z$; ^v $-x+1, y-1.5, -z$

图 3 配合物 **2** 的一维链状图Fig.3 1D chain structure of complex **2**

表3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for complex 1

D-H...O	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
1				
O(3)-H(3c)···O(5) ⁱ	0.082	0.197	0.267 6(4)	144.6
C(2)-H(2)···O(2) ⁱⁱ	0.098	0.246	0.333 4(5)	149.1
2				
O(3)-H(3c)···O(5) ⁱ	0.082	0.210	0.268 4(3)	128.2

Symmetry codes: **1**: ⁱ -x+2, -y+2, z; ⁱⁱ x, y, z+1; **2**: ⁱ -x+1, y+0.5, -z.

O(5)ⁱ 氢键形成二聚体,二聚体之间又通过 C(2)-H(2)···O(2)ⁱⁱ 氢键作用构成一维链状结构(图 2)。而配合物 2 中相邻主体分子间通过 O(3)-H(3c)···O(5)ⁱ 氢键作用构成一维链状结构(图 3)。

2.2 配合物的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)及圆二色光谱(CD)

紫外-可见吸收光谱反映的是发色团价电子在各能级间的跃迁。圆二色光谱则可以反映出不对称环境对发色团价电子在各能级间的跃迁的影响,即不对称的有机分子对左旋圆偏振光和右旋圆偏振光的吸收差值,这为我们研究有机分子的立体结构

提供了信息。故我们测定了该金属配合物的 UV-Vis 和 CD 光谱。

图 4 为配合物 **1** 和 **2** 溶解于甲醇溶液中的 UV-Vis 光谱。从图中可以看出,配合物在 220~230 和 320~330 nm 处都出现了强的吸收峰,220~230 nm 谱带是酚氧中的氧原子的 *p* 轨道的孤对电子与苯环大 π 键 p - π 共轭的 n - π^* 吸收带^[19],320~330 nm 谱带是偶氮甲基(C=N)的 π - π^* 跃迁引起的,390 nm 附近的谱带为偶氮甲基中 N 上孤对 *p* 电子对与苯环大 π 键的 p - π 共轭的 π - π^* 跃迁吸收峰^[20-21]。

图 5 为配合物 **1** 和 **2** 溶解于甲醇溶液中的圆

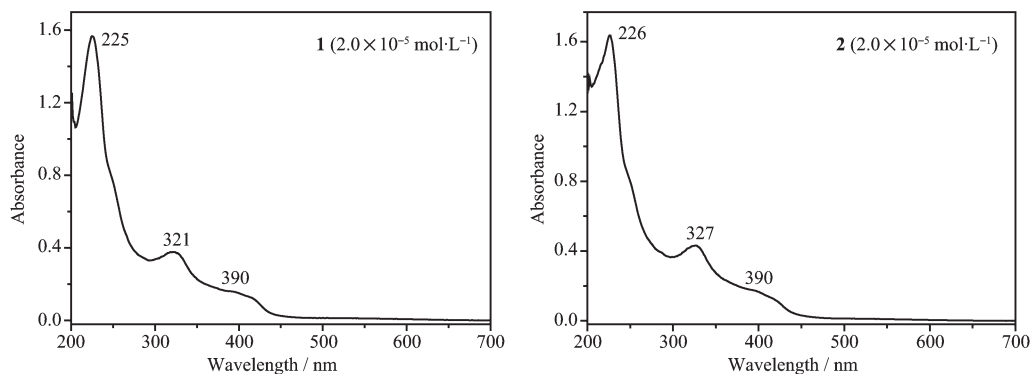


图4 配合物的 UV-Vis 光谱图

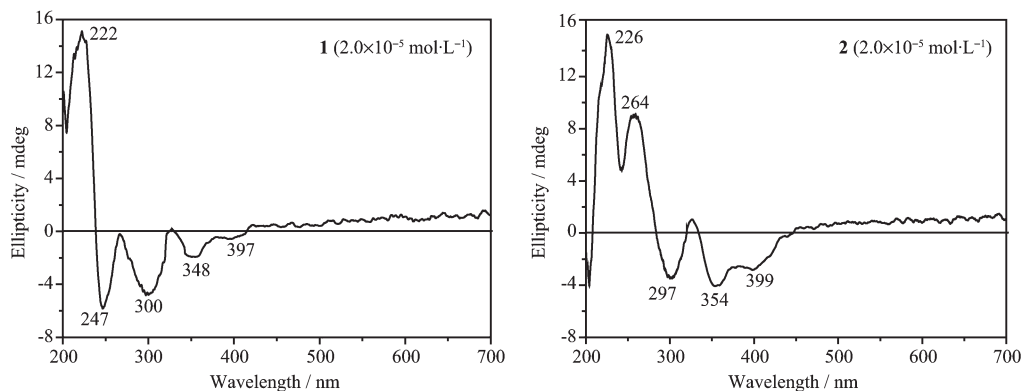
Fig.4 UV-Vis spectra of complex **1** and **2**

图5 配合物的 CD 光谱图

Fig.5 CD spectra of complex **1** and **2**

二色光谱。从图中可以看出,配合物 **1** 在 222 nm 有 1 个正峰,而配合物 **2** 在 226 和 264 nm 各有 1 个正峰。配合物 **1** 在 247、300、348 和 397 nm 处出现负峰,而配合物 **2** 在 297、354 和 399 nm 处出现负峰。这 2 个配合物之间的差别可能是由于在配合物 **2** 的苯丙氨酸希夫碱配体中存在苯环的 π - π^* 跃迁所致。

参考文献:

- [1] Vilter H. *Phytochemistry*, **1984**,**23**:1387-1390
- [2] Robson R L, Eady R R, Richardson T H, et al. *Nature*, **1986**,**322**:388-390
- [3] Dubyak G R, Kleinzeller A. *J. Biol. Chem.*, **1980**,**255**(11):5306-5312
- [4] Thompson K H, Orvig C. *J. Inorg. Biochem.*, **2006**,**100**:1925-1935
- [5] Heyliger C E, Tahiliani A G, McNeil J H. *Science*, **1985**,**227**:1474-1477
- [6] Shechter Y, Karlsh S J. *Nature*, **1980**,**284**:556-558
- [7] Thompson K H, McNeill J H, Orvig C. *Chem. Rev.*, **1999**,**99**:2561-2572
- [8] HUANG Yu-Ting(黄玉婷), OUYANG Xing-Mei(欧阳兴梅), Okamura T, et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1479-1482
- [9] Singh H L, Sharma M, Varshney A K. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **2000**,**30**:445-456
- [10] Nath M, Pokharia S, Yadav R. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**,**215**:99-149
- [11] Narla R K, Dong Y, D'Cruz O J, et al. *Clin. Cancer Res.*, **2000**,**6**:1546-1456
- [12] Li L Z, Guo Z H, Zhang Q F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**,**13**(10):1166-1169
- [13] Bian L, Li L Z, Zhang Q F, et al. *Trans. Met. Chem.*, **2012**,**37**:783-790
- [14] Xu T, Li L Z, Zhou S F, et al. *J. Chem. Crystallogr.*, **2005**,**35**(4):263-267
- [15] LI Lian-Zhi(李连之), XU Tao(许涛), WANG Da-Qi(王大奇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(2):236-240
- [16] BIAN Lin(边琳), LI Lian-Zhi(李连之), ZHANG Qing-Fu(张庆富), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**(14):1661-1666
- [17] Sheldrick G M. *SHELXTL 6.10, Bruker Analytical Instrumentation*, Madison, Wisconsin, USA, **2000**.
- [18] Kawabe K, Tadokoro M, Hirotsu K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**,**305**:172-183
- [19] ZHAO Xiao-Jing(赵小菁), ZHANG Li-Ying(张丽影), JIN Li-Ming(金黎明), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**31**(9):1516-1521
- [20] HONG Yong(洪涌), XIAO Jing-Yi(肖静怡), CHEN Shi-Ping(陈世平), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**28**(8):1404-1409
- [21] LI Xiao-Li(李晓丽), RUAN Wen-Juan(阮文娟), NAN Jing(南晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(11):1655-1660