

磷酸酯桥联和端基配位的双核铁(Ⅲ)配合物*

阎世平 刘 斌 程 鹏 刘 欣 廖代正
姜宗慧 王耕霖

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 为了模拟氧化型紫色酸性磷酸酶的活性中心, 合成出一个分子式为 $[\text{Fe}_2\text{-(HPTB)}\{\mu\text{-O}_2\text{P(OPh)}_2\}\{\text{O}_2\text{P(OPh)}_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$, (HPTB=N, N, N', N'-四双(2-苯并咪唑甲基)-2-羟基-1, 3-二胺丙烷)的双核铁的配合物. 晶体结构分析表明, 配合物分子中双核铁(Ⅲ)被一个来自配体的烷氧基和一个双齿配位的磷酸二苯酯桥联, 同时 2 个单齿配位的磷酸二苯酯分别与一个铁离子配位. 2 个铁离子均为六配位的畸变八面体几何构型. 晶体学数据: 三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 1.512\ 13(5)\ \text{nm}$, $b = 1.591\ 19(5)\ \text{nm}$, $c = 1.890\ 90(5)\ \text{nm}$. $\alpha = 69.925(1)^\circ$, $\beta = 84.358(1)^\circ$, $\gamma = 65.712(1)^\circ$, $Z = 2$. 研究了配合物的电子吸收光谱, $^1\text{H NMR}$ 和磁性.

关键词 双核铁配合物 模型化合物 紫色酸性磷酸酶

紫色酸性磷酸酶(PAP)在酸性条件下催化活化了磷酸酯(其中包括二磷酸核苷和三磷酸核苷以及芳香磷酸酯)水解^[1]. 虽然 PAP 可以从各种哺乳动物、植物和微生物体中分离出来, 但是只有从牛的脾脏(BSPAP)和猪的子宫液(uteroferrin, Uf)中分离出来的作过较详细的研究. 这些 PAP 的活性部位均含有一个双核铁中心, 而且铁呈现出 2 种氧化态, 即氧化型($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$, PAPo)和还原型($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, PAPr). PAPo 是紫色的, 在 550~570 nm ($\epsilon = 4\ 000\ \text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Fe}$)范围内有特征吸收, 无 EPR 信号, 无催化活性. 而 PAPr 是粉红色的, 其吸收最大在 505~515 nm ($\epsilon \approx 4\ 000\ \text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), 表现出酸性磷酸酯酶催化活性. 对于氧化型的 PAP 来说, 2 个 Fe^{III} 离子是高自旋的, 并且通过一个至今仍未确定的配体桥联, 表现出反铁性偶合作用. 在紫色的 PAP 中已检测到配位的磷酸根的存在, 但是其配位方式仍是一个有争议的问题. 新的 EXAFS 研究结果倾向于磷酸根呈双齿桥联配位方式^[2]. 因此磷酸根或磷酸酯与双核铁中心的配位方式对于 PAP 模型化合物的合成来说具有重要的意义. 含有桥联配位方式的磷酸根或磷酸酯的双核铁的模型化合物的合成研究已有报道^[3~10]. 1991 年 Krebs 等报道了一个仅含有一个端基配位的磷酸酯配体的双核铁配合物^[11]. 作为 PAP 模型化合物研究的一部分, 本文报道同时含有桥联和端基配位方式的磷酸酯配体的双核铁(Ⅲ)配合物的合成和 X 射线晶体结构分析.

1 实验

1.1 配体及配合物的合成

配体(HPTB)^[12]按文献方法合成,其余试剂均为分析纯.

配合物的合成:将含有 2.0 mmol 的 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 10 mL 甲醇溶液滴加到 1.0 mmol HPTB 的 10 mL 甲醇溶液中,搅拌. 然后再将含有 4 mmol 的三乙胺和 3.0 mmol 的磷酸二苯酯的 15 mL 甲醇溶液滴加到上述溶液中,继续搅拌,生成紫红色的沉淀. 过滤,用冷的甲醇和乙醚洗涤数次,室温干燥. 将其溶于乙腈,用乙醚蒸气扩散法得到适于单晶结构分析的紫红色单晶体.

1.2 测试方法

^1H NMR 在 Varian VXR300 上测得的,UV-vis 光谱使用日本岛津 UV-240 测量,变温磁化率在北京中国科学院物理研究所使用 F-1 提拉样品磁强计测量,用 Pascal's 常数反磁矫正,磁矩由 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_{\text{M}}T)^{1/2}$ 计算. 理论磁化率曲线用自旋 Hamiltonian 计算 $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ($S_1 = S_2 = 5/2$), J 值为各向同性交换偶合常数.

1.3 结构测定

X 射线衍射数据是在 Siemens SMART system 衍射仪上收集. 晶体学数据以及衍射实验和计算方式一起列于表 1 中.

表 1 晶体学数据及结构分析参数^{a)}

分子式	$[\text{Fe}_2(\text{HPTB})\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]^{2+}$
晶体大小/mm	0.20 × 0.20 × 0.09
分子式	$\text{C}_{75}\text{H}_{77}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_{23}\text{P}_3$
温度/K	173(2)
波长/nm	0.071 073
分子量	1 761.98
晶系	三斜
空间群	$P\bar{1}$
a/nm	1.512 13(5)
b/nm	1.591 19(5)
c/nm	1.890 90(5)
$\alpha/^\circ$	69.925
$\beta/^\circ$	84.358
$\gamma/^\circ$	65.712
V/nm^3	3.890 1(2)
Z	2
$d_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.504
吸收系数/ nm^{-1}	0.587
$F(000)$	1 824
扫描范围/ $^\circ$	1.15 ~ 25.09
h, k, l	$-16 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 12, -21 \leq l \leq 22$
收集衍射数据	19 431
独立衍射数据	12 887 ($R_{\text{int}} = 0.049 5$)
透过率(max 和 min)	0.748 和 0.687
精修方法	全矩阵最小二乘法(F^2)
$\text{GOF}(F^2)$	1.144
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.083 4, wR2 = 0.176 6$
R (全部数据)	$R1 = 0.121 4, wR2 = 0.198 8$
最终残留电子密度峰/ $e\cdot\text{nm}^{-3}$	654 和 -549

a)表中 $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}$, $w = q/\sigma^2(F^2) + (a * p)^2 +$

$b * p; R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum |F_o^2|$

2 结果与讨论

2.1 结构描述

配合物阳离子 $[\text{Fe}_2(\text{HPTB})\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]^{2+}$ 的结构示意图和结构图以及原子编号分别示在图1和图2中. 部分键长和键角列在表2中. 配合物分子中2个Fe(III)离子与七齿配体HPTB中的4个苯并咪唑上的N原子和2个三元胺的N原子配位, 同时被配体的烷氧基的O原子以及一个双齿磷酸酯桥联. 除此之外每个铁离子分别与一个单齿的磷酸酯配位, 形成六配位的畸变八面体构型. 配合物分子中Fe(III)- $\mu\text{-OR}$ 的键长Fe(1)-O(1), 0.204 2 nm; Fe(2)-O(1), 0.202 5 nm. 单齿配位磷酸酯中O原子与Fe的距离分别为Fe(1)-O(1E), 0.197 1 nm; Fe(2)-O(1F), 0.195 6 nm. Fe(III)离子与桥联磷酸酯中配位O的距离分别为Fe(1)-O(1G), 0.194 4 nm; Fe(2)-O(2G), 0.195 0 nm. 也就是说, Fe(III)离子与单齿或双齿配位的磷酸酯中O原子的距离十分接近. Fe(III)与配体中三元胺中N的距离比与苯并咪唑上的配位N原子之间距离大, Fe(1)-N(1), 0.226 2 nm; Fe(2)-N(2), 0.225 1 nm, Fe(1)- N_{bi} 平均距离为0.209 6 nm, Fe(2)- N_{bi} 平均距离为0.209 75 nm(N_{bi} 代表苯并咪唑). 值得指出的是单齿磷酸二苯酯的O原子均处在Fe的八面体配位环境中的轴

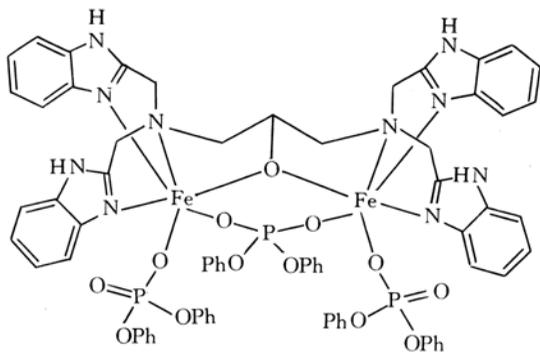


图1 配合物阳离子结构示意图

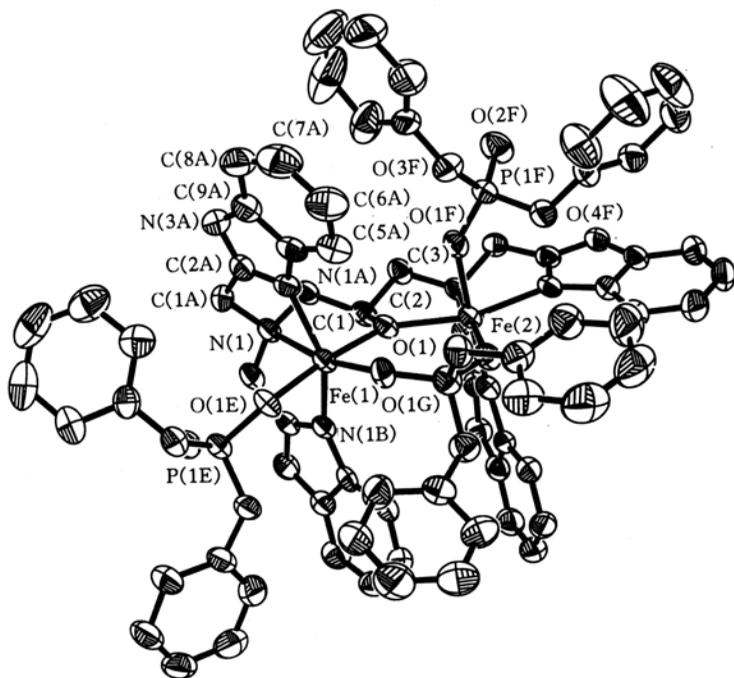


图2 配合物阳离子结构图

表 2 配合物分子中部分键长(nm)和键角(°)

Fe(1)-O(1)	0.204 2(4)	Fe(2)-O(1)	0.202 5(4)
Fe(1)-O(1G)	0.194 4(4)	Fe(2)-O(2G)	0.195 0(4)
Fe(1)-O(1E)	0.197 1(4)	Fe(2)-O(1F)	0.195 6(5)
Fe(1)-N(1A)	0.209 1(5)	Fe(2)-N(1C)	0.211 2(5)
Fe(1)-N(1B)	0.210 1(5)	Fe(2)-N(1D)	0.208 3(5)
Fe(1)-N(1)	0.226 2(5)	Fe(2)-N(2)	0.225 1(5)
Fe(1)-Fe(2)	0.371 2	P(1F)-O(1F)	0.149 8(5)
Fe(1)-P(1E)	0.329 0	P(1F)-O(2F)	0.145 8(5)
Fe(2)-P(1F)	0.328 3	P(1F)-O(3F)	0.157 7(5)
Fe(1)⋯P(1G)	0.331 3	P(1F)-O(4F)	0.159 7(5)
Fe(2)⋯P(1G)	0.331 6	C(2)-O(1)	0.145 0(7)
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	131.8(2)	O(1G)-Fe(1)-O(1E)	88.9(2)
O(1E)-Fe(1)-O(1)	174.1(2)	O(1E)-Fe(1)-N(1A)	86.4(2)
O(1G)-Fe(1)-N(1B)	110.7(2)	O(1)-Fe(1)-N(1B)	86.9(2)
O(1G)-Fe(1)-N(1)	168.1(2)	O(1)-Fe(1)-N(1)	82.3(2)
N(1B)-Fe(1)-N(1)	77.2(2)	O(2G)-Fe(2)-O(1)	102.2(2)
O(2G)-Fe(2)-N(1D)	90.3(2)	O(1)-Fe(2)-N(1D)	94.8(2)
O(1F)-Fe(2)-N(1C)	87.8(2)	N(1D)-Fe(2)-N(1C)	87.9(2)
O(1F)-Fe(2)-N(2)	95.7(2)	N(1D)-Fe(2)-N(2)	78.8(2)
O(1G)-Fe(1)-O(1)	89.1(2)	O(1G)-Fe(1)-N(1A)	98.7(2)
O(1)-Fe(1)-N(1A)	99.4(2)	O(1E)-Fe(1)-N(1B)	88.6(2)
N(1A)-Fe(1)-N(1B)	150.1(2)	O(1E)-Fe(1)-N(1)	100.4(2)
N(1A)-Fe(1)-N(1)	74.8(2)	O(2G)-Fe(2)-O(1F)	95.0(2)
O(1F)-Fe(2)-O(1)	87.3(2)	O(1F)-Fe(2)-N(1D)	173.7(2)
O(2G)-Fe(2)-N(1C)	102.3(2)	O(1)-Fe(2)-N(1C)	155.4(2)
O(2G)-Fe(2)-N(2)	169.1(2)	O(1)-Fe(2)-N(2)	80.0(2)
N(1C)-Fe(2)-N(2)	76.6(2)	C(2)-O(1)-Fe(1)	112.4(3)
		C(2)-O(1)-Fe(2)	115.4(3)

向位置. Fe(1)-O(1)-Fe(2)间的夹角为 131.8°, Fe-Fe 间距离为 0.371 2 nm, 与相同配体的仅有一个单齿端基配位磷酸酯双核铁(Ⅲ)配合物相互比较, 这些晶体学参数大致相同. 即在配合物 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{HPTB})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2(\text{MeOH}))]^{2+}$ 中, Fe-Fe 间的距离为 0.370 0(1) nm, Fe(1)-O(1)-Fe(2)键角为 130.9°. 根据最近对来自牛脾的 PAP 的研究结果, 配合物分子中双核铁中心间的距离与天然酶中 Fe-Fe 间的距离非常接近^[11]. 说明该配合物在结构上较好地模拟了氧化型 $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ 形式的 PAP.

2.2 磁性

配合物在 1.4 到 300 K 的变温磁化率说明双核铁间存在反铁磁性相互作用. 基于各向同性 Heisenberg 模型, $H = -2J \cdot S_1 \cdot S_2$ ($S_1 = S_2 = 5/2$),

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \left(\frac{A}{B} \right),$$

$A = 55 + 30\exp(-10J/KT) + 14\exp(-18J/KT) + 5\exp(-24J/KT) + \exp(-28J/KT)$,
 $B = 11 + 9\exp(-10J/KT) + 7\exp(-18J/KT) + 5\exp(-24J/KT) + 3\exp(-28J/KT) + \exp(-30J/KT)$.

此处 χ_M 是摩尔磁化率, 其他符号具有通常的意义. 用最小二乘法对实验所得磁化率和磁矩数据进行拟合(见图3), 得出磁偶合参数 $J = -10.03 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0067$. 该值说明配合物是一个典型的 $\mu\text{-OR}$ 桥联的双核铁(III)体系. 有效磁矩 μ_{eff} 从 300 K 时的 $7.74 \mu_B$ 降低到 1.4 K 时的 $0.38 \mu_B$. 偶合常数 J 为小的负值 (-10.03 cm^{-1}), 说明该配合物中双核铁(III)间存在着弱的反铁磁相互作用. 表3列出了一些具有磷酸根配位的双核铁配合物中金属间的磁偶合作用的数值, 从这些数据可以看出, 金属间磁交换作用的大小与金属间的距离有关, 而金属间的距离又取决于桥联配体的配位方式, 标题化合物中双核 Fe(III) 间的磁交换作用的大小与从牛脾脏中得到的氧化型 PAP 中双核铁中心的磁偶合作用数值 (-15 cm^{-1}) 相近^[13]. 从这个意义上说, 该配合物较好地模拟了氧化型 PAP 的活性中心.

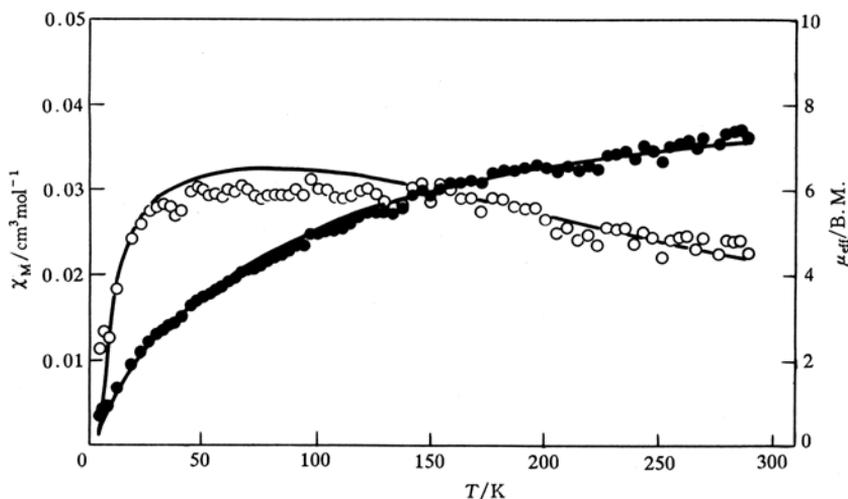


图3 配合物的磁化率和磁矩-温度曲线

表3 双核铁(III)配合物的 J 值

配合物 ^{a)}	Fe...Fe/nm	J/cm^{-1}	文献
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HDP})\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]^{2+}$	0.419	0	[10]
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]^{2+}$	0.383 7(8)	-5.7	[9]
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HPTB})\{\mu\text{-O}_2(\text{OPh})_2\}_2\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}]^{2+}$	0.371 2	-10	本文
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{HPTB})\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]^{2+}$	0.370 0(2)	-13.7	[11]
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPP})\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]^{+}$	0.354 9(3)	-12.5	[9]
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{L}\{\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]^{2+}$	0.315	-17.3	[14]
$[\text{Fe}_2^{\text{III}} \text{bovine spleen}(\text{天然酶})]$		-15	[11]

a) BBPMP = 2, 6-bis[(2-hydroxybenzyl)(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenae; BBPP = 1, 3-bis[(2-hydroxybenzyl)(2-pyridylmethyl)amino]-2-propanae; L = bis(benzimidazol-2-ylmethyl)(2-hydroxyethyl)amine; HDP = N-(2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amine

2.3 电子光谱

配合物在甲醇溶液中的电子光谱在下列范围内存在着吸收: 245 nm (ϵ : $30\,500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 258 nm (ϵ : $18\,000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 270 nm (ϵ : $23\,600 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 273 nm (ϵ : $22\,800$

$\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 300 nm (ϵ : $4\,500\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 310 nm (ϵ : $4\,200\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). PAP 中在可见区的荷移跃迁吸收峰(500~600 nm)由于配合物中不存在着酚氧配位原子而未观察到.

2.4 ^1H NMR

配合物的 ^1H 核磁共振谱在 CD_3CN 溶液中测得, 展现出顺磁性位移特征. 2 个尖峰出现在 7.23 和 8.13, 相应于磷酸二苯酯苯环上的质子振动吸收, 同时在 44.95 和 48.37 处还发现 2 个宽峰, 它们对应于苯并咪唑环上 C(5A)和 N(3A)上质子的共振吸收, 说明配体中苯并咪唑部分的 N(1A)与金属离子配位.

参 考 文 献

- 1 Vincent J B, Olivier-Lilley G L, Averill B A. Proteins containing oxo-bridged dinuclear iron centers: A bioinorganic perspective. *Chem Rev*, 1990, 90: 1 447~1 467
- 2 True A E, Scarrow R C, Randall C R, et al. EXAFS studies of uteroferrin and its anion complexes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 4 246~4 255
- 3 Schepers K, Bremer B, Krebs B, et al. $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ complexes containing a novel (m-phenoxo) bis(m-diphenylphosphato)-dimetal(II, III) core as model complexes for active sites of purple phosphatases. *Angew Chem (Int Ed Engl)*, 1990, 29: 531~533
- 4 Drueke S, Wiegardt K, Nuber B, et al. Model compounds for the oxidized uteroferrin-phosphate complex. Synthesis, structures, and magnetic properties of m-phosphato-, m-arsenato-, and m-chromato-bridged binuclear iron(III) complexes. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 8 622~6 831
- 5 Armstrong W H, Lippard S J. Carboxylate bridge exchange reaction in the $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_2]^{2+}$ core. Synthesis, structure, and properties of phosphodiester-bridged complexes. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3 730~3 731
- 6 Turowski P N, Armstrong W H, Roth M E, et al. Phosphate ester and phosphinate bridging to the (m-oxo)diiron(III) core: Synthesis and characterization of $[\text{Fe}_2\text{O}\{\text{O}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\}_2(\text{HBpz}_3)_2]$ and $[\text{Fe}_2\text{O}\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2(\text{HBpz}_3)_2]$. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 681~690
- 7 Yan S, Cox D D, Pearce L L, et al. A (m-oxo)(m-carboxylato)diiron(III) complex with distinct iron sites. *Inorg Chem*, 1989, 28: 2 507~2 509
- 8 Norman R E, Yan S, Que L Jr, et al. (m-oxo)(m-carboxylato)diiron(III) complexes with distinct iron site: Consequences of inequivalence and its relevance to dinuclear iron-oxo-proteins. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 1 554~1 562
- 9 Krebs B, Schepers K, Bremer B, et al. Model compounds for the oxidized uteroferrin-phosphate complex with novel dinucleating ligands containing phosphate and pyridine donors. *Inorg Chem*, 1994, 33: 1 907~1 914
- 10 Yan S, Pan X, Taylor L F, et al. Diiron(III) complexes of some relevance to the purple acid phosphatases. *Inorg Chim Acta*, 1996, 243: 1~8
- 11 Bremer B, Schepers K, Fleischhauer P, et al. The first binuclear iron(III) complex with a terminally coordinated phosphato ligand. A model compound for the oxidized form of purple acid phosphatase from beef spleen. *J Chem Soc Chem Commun*, 1991, 510~512
- 12 Hayash Y, Suzuki M, Uehara A, et al. (m-alkoxo)diiron(II, II) complexes of N, N, N', N'-tetrakis(2-(6-methylpyridyl)-1,3-diaminopropane-2-olate and reversible formation of the O_2 -adducts. *Chem Lett*, 1992, 91~94
- 13 Neves A, de Brito M A. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ complexes as synthetic analogues for the oxidized and reduced forms of purple acid phosphatases. *Inorg Chem*, 1996, 35: 2 766~3 368
- 14 Yin L, Cheng P. Towards a model for the oxidized form of purple acid phosphatase: Crystal structure and magnetic properties of a binuclear iron(III) complex containing phosphate ligands. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1977: 2 109~2 112