

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520060153266

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

柠檬酸、苹果酸和柠苹酸钼（钨）配合物研究

Studies on molybdenum and tungsten complexes with citrate,
malate and citramalate

张 荣 华

指导教师姓名: 周 朝 晖 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 4 月

论文答辩日期: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: 廖代伟 教授

评 阅 人: 方文军 教授

朱建华 教授

张俊龙 研究员

2009 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(周朝晖教授)课题(组)的研究成果,获得(周朝晖教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(周朝晖教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

缩写	I
摘要	III
Abstract	V

第一章 绪论

1.1 生物固氮的研究进展	1
1.2 固氮酶的组成	2
1.2.1 铁蛋白	3
1.2.2 钼铁蛋白	5
1.3 固氮酶催化机制	12
1.3.1 铁蛋白的氧还循环	12
1.3.2 钼铁蛋白的氧还循环	13
1.3.3 固氮酶的底物及其催化反应	13
1.4 铁钼(钒)辅基的生物合成及其化学模拟	17
1.4.1 铁钼(钒)辅基的生物合成	17
1.4.2 铁钼(钒)辅基的化学模拟	20
1.4.2.1 铁钼(钒)辅基的谱学性质模拟	20
1.4.2.2 铁钼(钒)辅基模拟物的化学合成	21
1.5 论文的选题依据和合成思想	25

第二章 实验方法与条件

2.1 实验方法	28
2.2 实验试剂和仪器	28
2.3 X-射线单晶结构分析	29
2.4 各种有机配体的结构、性质与用途	29

第三章 柠檬酸钼配合物的合成、表征及分析

3.1 四核柠檬酸钼配合物的合成、表征及分析	33
3.1.1 四核柠檬酸钼配合物的合成与表征	33
3.1.2 四核柠檬酸钼配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论	35

3.1.2.1	四核柠檬酸钼配合物的谱学分析	35
3.1.2.2	四核柠檬酸钼配合物的热分析	40
3.1.2.3	四核柠檬酸钼配合物的结构分析	42
3.1.2.4	四核柠檬酸钼配合物的合成讨论	47
3.2	双核柠檬酸钼配合物的合成、表征及分析	49
3.2.1	双核柠檬酸钼配合物的合成与表征	49
3.2.2	双核柠檬酸钼配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论	51
3.2.2.1	双核柠檬酸钼配合物的谱学分析	51
3.2.2.2	双核柠檬酸钼配合物的热分析	55
3.2.2.3	双核柠檬酸钼配合物的结构分析	59
3.2.2.4	双核柠檬酸钼配合物的合成讨论	67
3.3	单核柠檬酸钼配合物的合成、表征及分析	70
3.3.1	单核柠檬酸钼配合物的合成与表征	70
3.3.2	单核柠檬酸钼配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论	70
3.3.2.1	单核柠檬酸钼配合物的谱学分析	70
3.3.2.2	单核柠檬酸钼配合物的热分析	72
3.3.2.3	单核柠檬酸钼配合物的结构分析	73
3.3.2.4	单核柠檬酸钼配合物的合成讨论	74
3.4	柠檬酸钼体系的溶液研究	74
3.4.1	溶液的准备	74
3.4.2	^{13}C NMR 实验	75
3.4.3	结果讨论	75
本章小结		86

第四章 苹果酸钼配合物的合成、表征及分析

4.1	四核苹果酸钼配合物的合成、表征及分析	87
4.1.1	四核苹果酸钼配合物的合成与表征	87
4.1.2	四核苹果酸钼配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论	88

4.1.2.1 四核苹果酸钼配合物的谱学分析·····	88
4.1.2.2 四核苹果酸钼配合物的热分析·····	90
4.1.2.3 四核苹果酸钼配合物的结构分析·····	92
4.1.2.4 四核苹果酸钼配合物的合成讨论·····	94
4.2 双核苹果酸钼配合物的合成、表征及分析·····	95
4.2.1 双核苹果酸钼配合物的合成与表征·····	95
4.2.2 双核苹果酸钼配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论·····	96
4.2.2.1 双核苹果酸钼配合物的谱学分析·····	96
4.2.2.2 双核苹果酸钼配合物的热分析·····	98
4.2.2.3 双核苹果酸钼配合物的结构分析·····	99
4.2.2.4 双核苹果酸钼配合物的合成讨论·····	100
4.3 单核苹果酸钼配合物的合成、表征及分析·····	101
4.3.1 单核苹果酸钼配合物的合成与表征·····	101
4.3.2 单核苹果酸钼配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论·····	101
4.3.2.1 单核苹果酸钼配合物的谱学分析·····	101
4.3.2.2 单核苹果酸钼配合物的热分析·····	104
4.3.2.3 单核苹果酸钼配合物的结构分析·····	104
4.3.2.4 单核苹果酸钼配合物的合成讨论·····	105
本章小结·····	106
第五章 四核柠苹酸钼配合物的合成、表征及分析	
5.1 四核柠苹酸钼配合物的合成与表征·····	107
5.2 四核柠苹酸钼配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论·····	108
5.2.1 四核柠苹酸钼配合物的谱学分析·····	108
5.2.2 四核柠苹酸钼配合物的热分析·····	110
5.2.3 四核柠苹酸钼配合物的结构分析·····	112
5.2.4 四核柠苹酸钼配合物的合成讨论·····	116
本章小结·····	116

第六章 柠檬酸钨配合物的合成、表征及分析

6.1 柠檬酸钨配合物的合成与表征	117
6.2 柠檬酸钨配合物的谱学分析、热分析、结构及合成讨论	118
6.2.1 柠檬酸钨配合物的谱学分析	118
6.2.2 柠檬酸钨配合物的热分析	121
6.2.3 柠檬酸钨配合物的结构分析	123
6.2.4 柠檬酸钨配合物的合成讨论	129
本章小结	129

第七章 结果与讨论

7.1 红外光谱和核磁共振光谱的研究	131
7.1.1 红外光谱(IR)	131
7.1.2 核磁共振光谱(NMR)	132
7.2 配合物的键长比较和讨论	137
7.3 本文主要研究成果	143
附录 1	145
附录 2	169
参考文献	170
致谢	187

Table of Contents

Abbreviation	I
Abstract (Chinese)	III
Abstract (English)	V

Chapter One: Introduction

1.1 The progresses of biological nitrogen fixation research	1
1.2 The constituents of nitrogenase	2
1.2.1 The iron protein	3
1.2.2 The molybdenum-iron protein	5
1.3 The catalytic mechanism of nitrogenase	12
1.3.1 The redox cycle of the Fe protein	12
1.3.2 The redox cycle of the FeMo protein	13
1.3.3 The nitrogenase substrates and their catalytic reduction reactions	13
1.4 The biological synthesis and chemical modeling of FeMo(V)-co	17
1.4.1 The biological synthesis of FeMo(V)-co	17
1.4.2 The chemical modeling of FeMo(V)-co	20
1.4.2.1 The spectroscopic modeling of FeMo(V)-co	20
1.4.2.2 The chemical synthesis of model complexes of FeMo(V)-co	20
1.5 The basis and our main ideas in this thesis	23

Chapter Two: Experimental section

2.1 Experimental method	28
2.2 Experimental reagents and equipments	28
2.3 X-ray diffraction analysis	28
2.4 Structures, nature and usage of organic ligands used in the experiments	29

Chapter Three: Synthesis, structural characterization and other studies of molybdenum citrate complexes

3.1 Synthesis, structural characterization and other studies of tetrameric	
---	--

molybdenum citrate complexes	33
3.1.1 Synthesis and characterization of tetrameric molybdenum citrate complexes	33
3.1.2 Results and discussion.....	35
3.1.2.1 Spectroscopic analyses.....	35
3.1.2.2 Thermal analyses.....	40
3.1.2.3 Structural analyses.....	42
3.1.2.4 Synthetic discussion.....	47
3.2 Synthesis, structural characterization and other studies of dimeric molybdenum citrate complexes	49
3.2.1 Synthesis and characterization of dimeric molybdenum citrate complexes	49
3.2.2 Results and discussion.....	51
3.2.2.1 Spectroscopic analyses.....	51
3.2.2.2 Thermal analyses.....	55
3.2.2.3 Structural analyses.....	59
3.2.2.4 Synthetic discussion.....	67
3.3 Synthesis, structural characterization and other studies of monomeric molybdenum citrate complexes	70
3.3.1 Synthesis and characterization of tetrameric molybdenum citrate complexes	70
3.3.2 Results and discussion.....	70
3.3.2.1 Spectroscopic analyses.....	70
3.3.2.2 Thermal analyses.....	72
3.3.2.3 Structural analyses.....	73
3.3.2.4 Synthetic discussion.....	74
3.4 Studies of molybdate-citrate system in solution	74
3.4.1 Preparations of the solutions.....	74
3.4.2 ¹³ C NMR studies.....	75
3.4.3 Results and discussion.....	75
Conclusions	86

Chapter Four: Synthesis, structural characterization and other studies of molybdenum malate complexes

4.1 Synthesis, structural characterization and other studies of tetrameric molybdenum malate complexes	87
4.1.1 Synthesis and characterization of tetrameric molybdenum malate complexes	87
4.1.2 Results and discussion	88
4.1.2.1 Spectroscopic analyses	88
4.1.2.2 Thermal analyses	90
4.1.2.3 Structural analyses	92
4.1.2.4 Synthetic discussion	94
4.2 Synthesis, structural characterization and other studies of dimeric molybdenum malate complexes	95
4.2.1 Synthesis and characterization of dimeric molybdenum malate complexes	95
4.2.2 Results and discussion	96
4.2.2.1 Spectroscopic analyses	96
4.2.2.2 Thermal analyses	98
4.2.2.3 Structural analyses	99
4.2.2.4 Synthetic discussion	100
4.3 Synthesis, structural characterization and other studies of monomeric molybdenum malate complexes	101
4.3.1 Synthesis and characterization of tetrameric molybdenum malate complexes	101
4.3.2 Results and discussion	101
4.3.2.1 Spectroscopic analyses	101
4.3.2.2 Thermal analyses	104
4.3.2.3 Structural analyses	104
4.3.2.4 Synthetic discussion	105
Conclusions	106
Chapter Five: Synthesis, structural characterization and other studies of tetrameric molybdenum citramalate complexes	
5.1 Synthesis and characterization of tetrameric molybdenum citramalate complexes	107
5.2 Results and discussion	108

5.2.1 Spectroscopic analyses	108
5.2.2 Thermal analyses	110
5.2.3 Structural analyses	112
5.2.4 Synthetic discussion	116
Conclusions	116
Chapter Six: Synthesis, structural characterization and other studies of tungsten citrate complexes	
6.1 Synthesis and characterization of tungsten citrate complexes	117
6.2 Results and discussion	118
6.2.1 Spectroscopic analyses	118
6.2.2 Thermal analyses	121
6.2.3 Structural analyses	123
6.2.4 Synthetic discussion	129
Conclusions	129
Chapter Seven: Results and discussion	
7.1 IR and NMR spectra analyses	131
7.1.1 IR spectra analyses	131
7.1.2 NMR spectra analyses	132
7.2 Structural analyses	137
7.3 The main results in this thesis	143
Appendix 1	145
Appendix 2	169
References	170
Acknowledges	187

文中使用的缩写和代码

配合物	缩写	代码
柠檬酸	H ₄ cit	
苹果酸	H ₃ mal	
柠苳酸	H ₃ cmal	
$K_2(NH_4)_2[(MoO_2)_4O_3(Hcit)_2] \cdot 5H_2O$		1
$(NH_4)_4[(MoO_2)_4O_3(Hcit)_2] \cdot 8.5H_2O$		2
$(NH_4)_5[(MoO_2)_4O_3(Hcit)(cit)] \cdot 3H_2O$		3
$(Him)_3(NH_4)_3[(MoO_2)_4O_3(Hcit)(cit)]Cl \cdot 2H_2O$		4
$K_2(NH_4)_4[(MoO_2)_4O_3(cit)_2] \cdot 7H_2O$		5
$(Him)_4(NH_4)_2[(MoO_2)_4O_3(cit)_2] \cdot 6H_2O$		6
$K_2[(MoO_2)_2O(H_2cit)_2] \cdot 4H_2O$		7
$(NH_4)_3[(MoO_2)_2O(H_2cit)(Hcit)]$		8
$(NH_4)_{14}\{[(MoO_2)_2O(Hcit)_2][(MoO_2)_2O(Hcit)(cit)]_2\} \cdot 14H_2O$		9
$(NH_4)_{11}\{[(MoO_2)_2O(cit)_2H(cit)_2O(MoO_2)_2]\} \cdot 4H_2O$		10
$(NH_4)_6[(MoO_2)_2O(cit)_2] \cdot 3.5H_2O$		11
$K_4(NH_4)_2[(MoO_2)_2O(cit)_2] \cdot 5H_2O$		12
$(NH_4)_4[MoO_3(cit)] \cdot 2H_2O$		13
$K_8[(MoO_2)_4O_3(R-mal)_2][(MoO_2)_4O_3(S-mal)_2] \cdot 10H_2O$		14
$(Him)_2K_6[(MoO_2)_4O_3(R-mal)_2][(MoO_2)_4O_3(S-mal)_2] \cdot 8H_2O$		15
$K_8[(MoO_2)_2O(R-mal)_2][(MoO_2)_2O(S-mal)_2] \cdot 4H_2O$		16
$K_4[MoO_2(S-Hmal)_2][MoO_2(R-Hmal)_2] \cdot 4H_2O$		17
$K_4[(MoO_2)_4O_3(R-cmal)_2] \cdot 6H_2O$		18
$K_4[(MoO_2)_4O_3(S-cmal)_2] \cdot 6H_2O$		19
$(NH_4)_4[(MoO_2)_4O_3(S-cmal)_2] \cdot 6H_2O$		20
$K_2[WO_2(H_2cit)_2] \cdot 3H_2O$		21

$(\text{Him})_{10}(\text{NH}_4)_2[(\text{WO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})_2]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	22
$(\text{Him})_8(\text{NH}_4)_{13}\{[(\text{WO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})(\text{cit})\text{H}(\text{cit})(\text{Hcit})\text{O}(\text{WO}_2)_2][(\text{W}$ $\text{O}_2)_2\text{O}(\text{cit})_2]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	23

厦门大学博硕

摘要

固氮酶是某些微生物在常温常压下固氮成氨的催化剂,其催化作用机理和化学模拟一直是国际上长期致力研究的对象。钼铁蛋白的单晶高分辨 X 光衍射分析表明,固氮酶催化活性中心铁钼辅基的结构为 $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{X}(\text{homocit})$ ($\text{X} = \text{C}, \text{N}$ or O)。其中, Mo 原子处于一端的角落位置上,并和 3 个 μ_3 -硫配体、一个组氨酸和一个高柠檬酸配位,形成八面体的络合物。高柠檬酸以 α -烷氧基氧和 α -羧基氧与钼形成双齿配位。研究表明,含有高柠檬酸的固氮酶的固氮活性比其它羟基羧酸突变种的固氮酶活性强,但是什么原因造成的这种差别目前还没有定论。此外,最新研究表明,在固氮酶铁钼辅基的生物合成过程中,其中心金属和高柠檬酸是在最后的步骤才插入铁硫簇前驱体中。但中心金属和高柠檬酸是如何插入铁硫簇前驱体以及以怎样的方式插入其中都还有待进一步的研究。因此,钼和高柠檬酸的研究显得尤为重要。但化学合成高柠檬酸极其复杂,成品售价又昂贵,使得直接以高柠檬酸作为配体,研究其与金属的配位状况受到了很大的限制,故在研究中常用其它的羟基羧酸(如柠檬酸、苹果酸、乳酸、乙醇酸等)来替代高柠檬酸。

进一步研究羟基羧酸与金属钼、钨在不同条件下的反应情况,以及形成配合物的结构特征,有助于了解铁钼辅基中钼的配位环境。因此,本文以柠檬酸、苹果酸和柠草酸为配体,钼、钨为金属源,合成了一系列配合物 **1-23**: $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})_2] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ (2), $(\text{NH}_4)_5[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})(\text{cit})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3), $(\text{Him})_3(\text{NH}_4)_3[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})(\text{cit})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{K}_2(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{cit})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5), $(\text{Him})_4(\text{NH}_4)_2[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{cit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{K}_2[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7), $(\text{NH}_4)_3[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{H}_2\text{cit})(\text{Hcit})]$ (8), $(\text{NH}_4)_{14}\{[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})_2][(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})(\text{cit})]_2\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (9), $(\text{NH}_4)_{11}\{[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{cit})_2\text{H}(\text{cit})_2\text{O}(\text{MoO}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $(\text{NH}_4)_6[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{cit})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (11), $\text{K}_4(\text{NH}_4)_2[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{cit})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12), $(\text{NH}_4)_4[\text{MoO}_3(\text{cit})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13), $\text{K}_8[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{R-mal})_2][(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{S-mal})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (14), $(\text{Him})_2\text{K}_6[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{R-mal})_2][(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{S-mal})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (15), $\text{K}_8[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{R-mal})_2][(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{S-mal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16), $\text{K}_4[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2][\text{MoO}_2(\text{R-Hmal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17), $\text{K}_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{R-cmal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (18), $\text{K}_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{S-cmal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (19), $(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{S-cmal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20),

$K_2[WO_2(H_2cit)_2] \cdot 3H_2O$ (21), $(Him)_{10}(NH_4)_2[(WO_2)_2O(Hcit)_2]_3 \cdot 10H_2O$ (22),
 $(Him)_8(NH_4)_{13} \{[(WO_2)_2O(Hcit)(cit)H(cit)(Hcit)O(WO_2)_2][(WO_2)_2O(cit)_2]_2\} \cdot 14H_2O$ (23)。主要
 结果总结如下：

1. 配合物 **1-6**, **14**, **15**, **18-20** 均为四核钼结构，中心金属钼与羟基羧酸配体（包括柠檬酸、苹果酸、柠苹酸）的比例为 2: 1。它们的配阴离子中都含有 4 个钼原子，2 个羟基羧酸配体，且配体均以 α -烷氧基、 α -羧基和 β -羧基氧与钼配位，配位模式与四核高柠檬酸钼配合物中的相同。配合物 **7-12**, **16**, **22** 和 **23** 均为双核钼（或钨）结构，钼（或钨）与柠檬酸（或苹果酸）的比例为 1: 1。其配阴离子中都含有 2 个金属原子和 2 个配体，且配体均以 α -烷氧基、 α -羧基和 β -羧基氧与中心金属三齿配位。**13** 是单核柠檬酸钼配合物，柠檬酸也以 α -烷氧基、 α -羧基和 β -羧基氧与钼三齿配位。**17** 和 **21** 分别为苹果酸钼、柠檬酸钨单核配合物，其中苹果酸、柠檬酸配体均以 α -烷氧基氧和 α -羧基氧与金属双齿配位。以上配合物中，羟基羧酸都可以用 α -烷氧基氧和 α -羧基氧与钼、钨进行双齿配位，形成五员环，这与固氮酶铁钼辅基中高柠檬酸与钼的配位模式相同，因此这种双齿配位形式是羟基羧酸与金属作用的一种典型模式，这一结论为通过羟基羧酸的金属钼和钨配合物研究固氮酶铁钼辅基中钼的配位提供了间接证据。

2. 柠檬酸钼配合物的合成和表征表明，溶液的 pH 值对产物的分离起着至关重要的作用。在反应物比例一定时，pH 值在一定范围内变化的情况下，柠檬酸配体中质子的分步离解并不影响其与金属离子的配位形式。另外，有些配合物中，柠檬酸配体的 β -羧基形成了很强的分子间氢键，从而形成了通过氢键连接的二聚体（配合物 **3**, **7**, **8**, **10**）、三聚体（配合物 **22**）甚至四聚体（配合物 **23**）。这些性质为羟基多元羧酸在固氮酶反应体系中作为质子传递链提供了可能性。

3. 核磁共振光谱表明，大部分配合物在溶液中不稳定，发生了离解，但也有少数配合物在溶液中稳定存在。此外，钼-柠檬酸体系在溶液中的核磁共振光谱表明，钼与柠檬酸的摩尔比以及溶液的 pH 值对物种的分布起着决定性的作用。

关键词：钼；钨；羟基羧酸；铁钼辅基

Abstract

Nitrogenase catalyzes the reduction of dinitrogen to ammonia in the process of biological nitrogen fixation. In the past few decades, its catalytic mechanism and chemical simulation have been widely studied. The high resolution (1.16 Å) X-ray structural analysis of the MoFe protein of nitrogenase reveals the iron molybdenum cofactor (FeMo-co) as a cage structure, $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{X}(\text{homocit})$ ($\text{X} = \text{C}, \text{N}$ or O). The molybdenum atom is coordinated with three sulfur atoms, a nitrogen atom from histidine and two oxygen atoms from homocitrate. The homocitrate entity employs its α -alkoxy and α -carboxy oxygen atoms chelating to the molybdenum atom. The studies indicated that substitution of hydroxypolycarboxylic acids for homocitrate resulted in lower N_2 reduction activity. However, it is still unknown for the role of homocitrate in substrate reduction in FeMo-co. Recent reference shows that potentially molybdenum and homocitrate are transferred into the NifEN protein in the last step. How do the molybdenum and homocitrate insert to the precursor cluster and how about the composition and structure of molybdenum-homocitrate system remain unclear. Thus, it is very important to investigate the chemistry of molybdenum and homocitrate. However, complicated synthesis and high price of homocitrate makes studies on molybdenum with homocitrate very difficult. Usually, hydroxycarboxylic acids such as citric, malic, lactic and glycolic acids are used instead of homocitrate in studies.

Further investigations of α -hydroxycarboxylato molybdenum and tungsten species in solutions will be helpful to understand the coordinative environment of molybdenum in FeMo-co. In this dissertation, we have studied molybdenum and tungsten complexes **1-23** with citric acid, malic acid and citramalic acid as ligands: $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})_2]\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $(\text{NH}_4)_5[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})(\text{cit})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $(\text{Him})_3(\text{NH}_4)_3[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{Hcit})(\text{cit})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $\text{K}_2(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{cit})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $(\text{Him})_4(\text{NH}_4)_2[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{cit})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $\text{K}_2[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{H}_2\text{cit})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $(\text{NH}_4)_3[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{H}_2\text{cit})(\text{Hcit})]$ (**8**), $(\text{NH}_4)_{14}\{[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})_2][(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})(\text{cit})]\}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $(\text{NH}_4)_{11}\{[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{cit})_2\text{H}(\text{cit})_2\text{O}(\text{MoO}_2)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10**), $(\text{NH}_4)_6[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{cit})_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**),

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩