

学校编码：10384  
学号：B200125026

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
博 士 学 位 论 文

高柠檬酸钼及其同系物的研究  
Homocitrato Molybdates and their Homologues

侯 书 雅

指导教师姓名：周朝晖 研究员

蔡启瑞 教 授

专 业 名 称：物 理 化 学

论文提交日期：2004 年 5 月

论文答辩时间：2004 年 6 月

学位授予日期：2004 年 月

答辩委员会主席：万惠霖 教 授

评 阅 人：吕士杰 研究员

黄巨富 研究员，刘世雄 教 授

高景星 研究员，袁友珠 研究员

2004 年 5 月

高柠檬酸钼及其同系物的研究

侯书雅

指导教师：

周朝晖 研究员  
蔡启瑞 教授

厦门大学

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的科研成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):侯书雅

2004年5月30日

# 目 录

缩写.....	I
摘要.....	III
Abstract.....	VI

## 第一章 绪论

### 第一部分

1.1.1 固氮酶的组成.....	2
1 铁蛋白的结构和功能.....	2
2 钼铁蛋白的结构和功能.....	4
1.1.2 固氮功能及机制.....	7
1 活性位的研究.....	7
(1) 底物或抑制物结合在 FeMo-co 上.....	7
(2) pH 值对底物还原的影响.....	9
(3) FeMo-co 周围的氨基酸对 FeMo-co 活性的影响.....	10
(4) 高柠檬酸.....	12
2 固氮酶中心对 N <sub>2</sub> 的活化方式和催化作用机理.....	15
1.1.3 铁钼（钒）辅基生物合成的化学模拟.....	20

### 第二部分

1.2.1 钼、钨过氧化物的催化作用.....	24
1 烯烃的环氧化作用.....	24
2 烯烃氧化断键为羧酸.....	26
3 醇的氧化.....	26
4 其它的催化氧化反应.....	27
1.2.2 钼、钨过氧化物的研究.....	27
1.3 选题依据和合成思路.....	28

## 第二章 实验方法与条件

2.1 实验方法.....	30
---------------	----

2.2 实验试剂和仪器.....	30
2.3 X-射线单晶结构分析.....	32
2.4 键价计算.....	32
2.5 各种羟羧酸配体的结构、性质与用途.....	33

### 第三章 钼(VI)、钨(VI)配合物的合成、表征及分析

#### 第一节 乙醇酸钼(VI)配合物的合成、表征与分析

3.1.1 配合物 $K_2[MoO_2(glyc)_2] \cdot H_2O$ ( $H_2glyc = glycolic\ acid, C_2H_4O_3$ ) (1)的合成与表征.....	40
3.1.2 乙醇酸钼(VI)配合物的谱学分析、结构及合成讨论.....	40

#### 第二节 乳酸钼(VI)配合物的合成、表征与分析

3.2.1 配合物 $\{Na_2[MoO_2(S-lact)_2]\}_3 \cdot 13H_2O$ ( $H_2lact = lactic\ acid, C_3H_6O_3$ ) (5)的合成与表征.....	43
3.2.2 乳酸钼(VI)配合物的谱学分析、结构及合成讨论.....	44

#### 第三节 苹果酸钼(VI)、钨(VI)配合物的合成、表征与分析

3.3.1 苹果酸钼(VI)、钨(VI)配合物的合成与表征.....	47
3.3.2 苹果酸钼(VI)、钨(VI)配合物的谱学分析、结构及合成讨论.....	48

#### 第四节 氨三乙酸钨(VI)配合物的合成、表征与分析

3.4.1 氨三乙酸钨(VI)配合物 $K_3[W_2O_5H(nta)_2] \cdot 2H_2O$ (6)合成与表征.....	54
3.4.1 氨三乙酸钨(VI)配合物的谱学分析、结构及合成讨论.....	55

#### 第五节 高柠檬酸钼(VI)、钨(VI)配合物的合成、表征与分析

3.5.1 高柠檬酸钼、钨配合物的合成与表征.....	58
3.5.2 高柠檬酸钼、钨配合物的谱学分析、结构及合成讨论.....	59

第六节 键价分析.....	70
---------------	----

### 第四章 含羧酸配体的钼(V)配合物的合成、表征与分析

#### 第一节 乙醇酸钼(V)配合物的合成、表征与分析

4.1.1 乙醇酸钼(V) $K_6[Mo_8O_{16}(glyc)_6(Hglyc)_2] \cdot 10H_2O$ (10)的合成与表征.....	72
4.1.2 乙醇酸钼(V)配合物的谱学分析、结构及合成讨论.....	72

#### 第二节 氨三乙酸钼(V)配合物的合成、表征与分析

4.2.1 氨三乙酸钼(V)配合物的合成与表征.....	78
------------------------------	----

4.2.2 氨三已酸钼(V)的谱学分析、结构及合成讨论.....	78
----------------------------------	----

### 第三节 柠檬酸钼(V)配合物的合成、表征与分析

4.3.1 柠檬酸钼(V)(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> [Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (cit) <sub>2</sub> ]-3H <sub>2</sub> O (11) 配合物的合成与表征.....	85
---	----

4.3.2 柠檬酸钼(V)配合物的谱学分析、结构及合成讨论.....	86
------------------------------------	----

第四节 键价分析.....	91
---------------	----

## 第五章 钼(VI)、钨(VI)的过氧配合物的合成、表征与分析

### 第一节 钼(VI)的过氧羧酸配合物的合成、表征与分析

5.1.1 钼(VI)的过氧羧酸配合物的合成与表征.....	93
--------------------------------	----

5.1.2 钼(VI)的过氧羧酸配合物的谱学分析.....	95
-------------------------------	----

5.1.3 钼(VI)的过氧羧酸配合物的热分析(TG-DSC).....	98
--------------------------------------	----

5.1.4 钼(VI)的过氧羧酸配合物的结构分析.....	103
-------------------------------	-----

5.1.5 钼(VI)的过氧羧酸配合物的合成讨论.....	110
-------------------------------	-----

### 第二节 钨(VI)的过氧配合物的合成、表征与分析

5.2.1 钨(VI)的过氧配合物的合成与表征.....	114
------------------------------	-----

5.2.2 钨(VI)的过氧配合物的谱学分析.....	116
-----------------------------	-----

5.2.3 钨(VI)的过氧配合物的热分析(TG-DSC).....	119
------------------------------------	-----

5.2.4 钨(VI)的过氧配合物的结构分析.....	123
-----------------------------	-----

5.2.5 钨(VI)的过氧配合物的合成讨论.....	134
-----------------------------	-----

第三节 键价分析.....	136
---------------	-----

## 第六章 有机酸钼配合物对棕色固氮菌生长的影响及催化乙炔还原为乙烯的活性研究

### 6.1 实验步骤

6.1.1 各种培养基的配制.....	137
---------------------	-----

6.1.2 菌种处理.....	137
-----------------	-----

6.1.3 菌体生长曲线的测定.....	138
----------------------	-----

6.1.4 固氮菌 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 还原活性的测定.....	138
--	-----

6.2 实验结果.....	138
---------------	-----

6.3 结果讨论.....	141
---------------	-----

## 第七章 结果与讨论

### 第一节 红外光谱和核磁共振谱的研究

7.1.1 红外光谱.....143

7.1.2 核磁共振.....144

### 第二节 配合物的晶体学数据的比较和讨论

7.2.1 高柠檬酸及其它羧酸的钼/钨配合物的键长比较和讨论.....151

7.2.2 配合物的绝对构型或配体的手性讨论.....155

### 第三节 过氧配合物的其它讨论

7.3.1 稳定性讨论.....163

7.3.2 合成讨论.....163

第四节 本文主要研究成果.....165

附录 1.....167

附录 2.....207

参考文献.....209

# Table of Contents

Abbreviation .....	I
Abstract (Chinese).....	III
Abstract (English).....	VI

## Chapter One: Introduction

### Part I

1.1.1 Constitutes of Nitrogenase.....	2
1 The iron protein.....	2
2 The molybdenum-iron protein.....	4
1.1.2 Mechanistic Studies.....	7
1 The active site.....	7
(1) Substrate and inhibitor binding to the FeMo-co.....	7
(2) Infection of pH values to substrate reduction.....	9
(3) Mutagenesis of residues around FeMo-co.....	10
(4) Homocitrate.....	12
2 Different models of the active site of N <sub>2</sub> in the FeMo-co in nitrogenase and its catalytic mechanism.....	15
1.1.3 The chemical simulation of iron molybdenum (vanadium) cofactor.....	20

### Part II

1.1.1 Catalytic function of peroxomolybdates and peroxotungstates.....	24
1.2.2 Investigation of peroxomolybdates and peroxotungstates.....	27
<b>1.3 The reason selecting this work and our main idea.....</b>	<b>28</b>

## Chapter Two: Experimental method and condition

<b>2.1 Experimental method.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2 Experimental reagents and equipments.....</b>	<b>30</b>



2.3 X-ray diffraction analysis.....	32
2.4 Bond values analysis.....	32
2.5 Structures, nature and usage of all carboxylate ligands we used in experiments .....	33

## **Chapter Three: Synthetic, structural and other studies of oxocarboxylatomolybdates(VI) and oxocarboxylatotungstates(VI)**

### **Section 1 Oxoglycolatomolybdate(VI)**

3.1.1 Synthesis and characterization of $K_2[MoO_2(glyc)_2] \cdot H_2O$ (1).....	40
3.2.2 Spectroscopic, structural and synthetic discussion.....	40

### **Section 2 Oxolactatomolybdate(VI)**

3.2.1 Synthesis and characterization of $\{Na_2[MoO_2(S-lact)_2]\}_3 \cdot 13H_2O$ (2).....	43
3.2.2 Spectroscopic, structural and synthetic discussion.....	44

### **Section 3 Oxomalatomolybdate(VI) and oxomalatotungstate(VI)**

3.3.1 Syntheses and characterizations.....	47
3.3.2 Spectroscopic, structural and synthetic discussions.....	48

### **Section 4 Oxonitriacetatotungstate(VI)**

3.4.1 Synthesis and characterization of $K_3[W_2O_5H(nta)] \cdot 2H_2O$ (6).....	54
3.4.1 Spectroscopic, structural and synthetic discussion.....	55

### **Section 5 Oxohomocitratomolybdate(VI) and oxohomocitratotungstate(VI)**

3.5.1 Syntheses and characterizations.....	58
3.5.2 Spectroscopic, structural and synthetic discussions.....	59

### **Section 6 Bond value analyses.....**

## **Chapter Four: Synthetic, structural and other studies of oxocarboxylatomolybdates(V)**

### **Section 1 Oxoglycolatomolybdate(V)**

4.1.1 Synthesis and characterization of $K_6[Mo_8O_{16}(glyc)_6(Hglyc)_2] \cdot 10H_2O$ (10)....	72
4.1.2 Spectroscopic, structural and synthetic discussion.....	72

### **Section 2 Oxonitriacetatomolybdate(V)**

4.2.1 Syntheses and characterizations.....	78
4.2.2 Spectroscopic, structural and synthetic discussions.....	78
<b>Section 3 Oxocitratomolybdate(V)</b>	
4.3.1 Synthesis and characterization of $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cit})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11).....	85
4.3.2 Spectroscopic, structural and synthetic discussion.....	86
<b>Section 4 Bond value analyses.....</b>	<b>91</b>

## **Chapter Five: Synthetic, structural and other studies of peroxomolybdates(VI) and peroxotungstates(VI)**

### **Section 1 Peroxomolybdates(VI)**

5.1.1 Syntheses and characterizations.....	93
5.1.2 Spectroscopic analyses.....	95
5.1.3 Thermal analyses ( TG-DSC ) .....	98
5.1.4 Structure analyses.....	103
5.1.5 Synthetic discussions.....	110

### **Section 2 Peroxotungstates(VI)**

5.2.1 Syntheses and characterizations.....	114
5.2.2 Spectroscopic analyses.....	116
5.2.3 Thermal analyses ( TG-DSC ) .....	119
5.2.4 Structure analyses.....	123
5.2.5 Synthetic discussions.....	107

<b>Section 3 Bond value analyses.....</b>	<b>136</b>
---	------------

## **Chapter Six: The effects of carboxylatomolybdate on the growth of *Azobacter vinelandii* and their activity in acetylene reduction**

### **6.1 Experiment process**

6.1.1 Confection of some culture medium.....	137
6.1.2 Dealing with bacterium.....	137
6.1.3 Measurement of the growth lines of <i>Azobacter vinelandii</i> .....	138
6.1.4 Measurement of activity in $\text{C}_2\text{H}_2$ reduction.....	138

<b>6.2 Results</b> .....	138
<b>6.3 Discussion</b> .....	141

## **Chapter Seven: Results and Discussions**

### **Section 1 Discussions of IR spectra and NMR spectra**

7.1.1 IR spectra.....	143
7.1.2 NMR spectra.....	144

### **Section 2 Comparison of crystal data**

7.2.1 Comparison of carboxylato molybdates/tungstates.....	151
7.2.2 Comparison of absolute assignments.....	155

### **Section 3 Discussion of peroxocomplexes**

7.3.1 Stabilities.....	163
7.3.2 Syntheses.....	163

### **Section 4 The main results in this thesis**..... 165 |

Appendix 1.....	167
-----------------	-----

Appendix 2.....	207
-----------------	-----

Reference.....	209
----------------	-----

## 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。最新的钼铁蛋白单晶高分辨 X 光衍射分析表明，铁钼辅基的结构为  $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{N}(\text{S-cys})(\text{N-His})(\text{homocit})$ 。其中，Mo 原子处于一端的角落位置上，并和 3 个  $\mu_3$ -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  $\alpha$ -烷氧基和  $\alpha$ -羧基直接同钼形成双齿配位。生物活性研究表明，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。但在固氮酶的固氮过程中，高柠檬酸发挥什么样的作用一直悬而未决。另外，过氧钼、钨配合物显示了独特的催化活性，若引进羧酸配体，有可能提高过氧化物的稳定性。

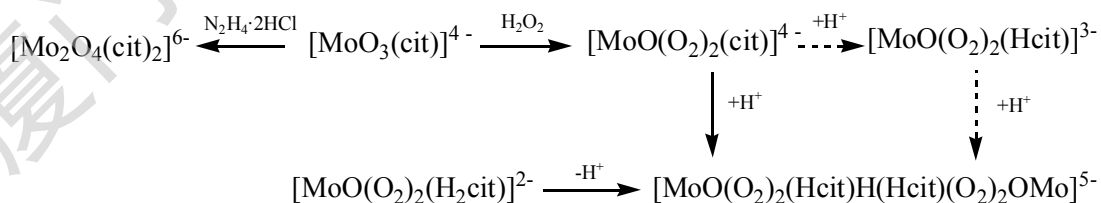
为此，为进一步模拟铁钼辅基的结构，了解高柠檬酸钼的配位环境以及了解过氧物种，本文以乙醇酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、氨三乙酸、高柠檬酸为配体，钼、钨为金属源，合成了一系列配合物 **1-22**： $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{glyc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\{\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{S-lact})_2]\}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{S-Hmal})_2]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $\text{Na}_2[\text{WO}_2(\text{S-Hmal})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $\text{Na}_2[\text{WO}_2(\text{R,S-Hmal})_2]$  (**5**),  $\text{K}_3[\text{W}_2\text{O}_5\text{H}(\text{nta})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $\text{K}_5[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{R,S-Hhomo})_2]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{R,S-Hhomo})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**),  $\text{Na}_4[(\text{WO}_2)_4\text{O}_3(\text{R,S-Hhomo})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**9**),  $\text{K}_6[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{glyc})_6(\text{Hglyc})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**10**),  $\text{K}_{2.5}(\text{NH}_4)_{0.5}[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{H}(\text{nta})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**),  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{H}(\text{nta})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**12**),  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cit})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**13**),  $\text{K}_3[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{Ac})]$  (**14**),  $\text{K}_{2n}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{S-Hmal})_n]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**15**),  $\text{K}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{cit})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**16**),  $\text{K}_5[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{Hcit})\text{H}(\text{Hcit})(\text{O}_2)_2\text{OMo}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**17**),  $\text{K}_3[\text{W}_2\text{HO}_4(\text{O}_2)_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**18**),  $\text{K}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**19**),  $\text{K}_6[\text{W}_4\text{O}_8(\text{O}_2)_6(\text{CO}_3)]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**20**),  $\text{K}_4[\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{R-tart})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**21**),  $\text{K}_5[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{Hcit})\text{H}(\text{Hcit})(\text{O}_2)_2\text{OW}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**22**)。现将主要结果总结如下：

一、1-5 的配阴离子为单核顺式  $\text{cis-MO}_2\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) 构型，配合物中的

钼或钨和两个端氧、两个羟基羧酸的 $\alpha$ -烷氧基和 $\alpha$ -羧基配位，形成两个五员环。**6**为 $M_2O_5L_2$ 构型，氨三乙酸配体通过氮、羧基氧与钨配位。**7-9**为高柠檬酸钼、钨的配合物，结构分析显示**7**和**8**均为高柠檬酸与钼的比例为1:2的四核钼结构，高柠檬酸以 $\alpha$ -烷氧基、 $\alpha$ -羧基和 $\beta$ -羧基与钼配位。**10-13**是还原态钼(V)的羧酸配合物，配合物中存在金属-金属键。**14-22**是含有过氧基团的钼(VI)和钨(VI)配合物，其中羟基羧酸配体以 $\alpha$ -烷氧基、 $\alpha$ -羧基与金属配位。以上配合物中，羟基羧酸都可以用 $\alpha$ -烷氧基、 $\alpha$ -羧基与钼、钨进行双齿配位，形成五员环，这与固氮酶中高柠檬酸与钼的配位形式相同，因此这种配位形式是羟基羧酸与钼相互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钼的配位提供了间接证据。

二、通过比较氧化态和还原态的钼配合物，我们发现 $\alpha$ -烷氧基的 Mo-O 键长对氧化态的变化敏感，键长随氧化态的降低而变长；而 $\alpha$ -羧基的 Mo-O 键长几乎不随氧化态的变化而变化。由此说明当氮分子活化采用高柠檬酸断裂方式进行时， $\alpha$ -烷氧基质子化的活化比 $\alpha$ -羧基有利。这种活化方式与 Durrant 等认为的 $\alpha$ -羧基断裂活化不同。

三、柠檬酸钼(VI)、柠檬酸钼(V)和柠檬酸过氧钼(VI)之间可以相互转化，而且当柠檬酸钼(VI)转化为相应的过氧配合物时，柠檬酸的 $\beta$ -羧基不参与配位，这说明了 $\beta$ -羧基与钼的弱配位，最终在固氮酶生物合成中形成高柠檬酸与金属的双齿配位。



四、含有过氧的柠檬酸钼的配合物合成和表征显示，pH 值对产物的分离具有至关重要的作用。在反应比例一定，pH 值在一定范围的情况下，柠檬酸配体中质子的分步加合与离解并不影响其与金属离子的配位形式。这个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，也为固氮酶

中高柠檬酸搭桥的质子(电子)传递途径提供了依据。

五、配合物的绝对构型比较表明：外消旋高柠檬酸、非手性乙醇酸、柠檬酸与金属钼、钨配位时，得到的只能是外消旋产物；而手性的 *S*-乳酸、*S*-苹果酸、*R*-酒石酸配体制备的络合物可导致手性配合物的分离，从而得到唯一构型的产物。这暗示了光学纯高柠檬酸在固氮酶铁钼辅基合成中的作用：*R*-高柠檬酸配体可能诱导含手性中心金属钼原子的  $\Delta$ -*R* 和  $\Lambda$ -*R* 非对映异构体的分离。

六、过氧配合物的反应体系比较复杂，pH 值在整个反应中起了很重要的作用。羧酸配体能够和钼、钨形成配位，增强了过氧配合物的稳定。过氧配合物的稳定性因配体不同而不同。有的配体甚至发生氧化还原反应而转化为其它配体。如：苹果酸配体在一定的条件下可以转化为草酸配体，乳酸配体可以转化为乙酸配体。

**关键词：高柠檬酸；铁钼辅基；过氧配合物**

## 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 recent high resolution (1.16 Å) X-ray structural analysis of the MoFe protein of nitrogenase reveals the FeMo-co (iron molybdenum cofactor) as a cage structure, MoFe<sub>7</sub>S<sub>9</sub>N(S-cys)(N-His)(homocit). 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  $\alpha$ -alkoxyl and  $\alpha$ -carboxyl oxygen atoms chelating to the molybdenum atom. Substitution of polycarboxylic acids for homocitrate resulted in lower N<sub>2</sub> reduction activity. In spite of the large volume of information available, it is still unknown for the role of homocitrate in substrate reduction.

In another aspect, the chemistry of peroxomolybdates and peroxotungstates has received special attention due to their importance in a variety of industrial, pharmaceutical and biological processes. It is expected that stabilities of peroxomolybdates and peroxotungstates may be improved by the coordination of carboxylate ligands.

In order to further mimic the coordinative environment of molybdenum in FeMo-co and understand the peroxo species in solutions, we have studied complexes **1-22** with glycolic acid, lactic acid, malic acid, citric acid, nitrilotriacetic acid, homocitric acid as ligands: K<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(glyc)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**1**), {Na<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(S-lact)<sub>2</sub>]}<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O (**2**), K<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(S-Hmal)<sub>2</sub>]·2.5H<sub>2</sub>O (**3**), Na<sub>2</sub>[WO<sub>2</sub>(S-Hmal)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (**4**), Na<sub>2</sub>[WO<sub>2</sub>(R,S-Hmal)<sub>2</sub>] (**5**), K<sub>3</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H(nta)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**6**), K<sub>5</sub>[(MoO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(R,S-Hhomo)<sub>2</sub>]Cl·5H<sub>2</sub>O (**7**), K<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[(MoO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(R,S-Hhomo)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O (**8**), Na<sub>4</sub>[(WO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(R,S-Hhomo)<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O

**(9)**,  $\text{K}_6[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{glyc})_6(\text{Hglyc})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  **(10)**,  $\text{K}_{2.5}(\text{NH}_4)_{0.5}[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{H}(\text{nta})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **(11)**,  
 $\text{Na}_2(\text{NH}_4)[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{H}(\text{nta})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **(12)**,  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **(13)**,  
 $\text{K}_3[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{Ac})]$  **(14)**,  $\text{K}_{2n}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{S-Hmal})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  **(15)**,  
 $\text{K}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{cit})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **(16)**,  $\text{K}_5[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{Hcit})\text{H}(\text{Hcit})(\text{O}_2)_2\text{OMo}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  **(17)**,  
 $\text{K}_3[\text{W}_2\text{HO}_4(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  **(18)**,  $\text{K}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(19)**,  
 $\text{K}_6[\text{W}_4\text{O}_8(\text{O}_2)_6(\text{CO}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  **(20)**,  $\text{K}_4[\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{R-tart})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **(21)**,  
 $\text{K}_5[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{Hcit})\text{H}(\text{Hcit})(\text{O}_2)_2\text{OW}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  **(22)**. The results are summarized as follows:

1 Anions of complexes **1-5** can be formulated as  $\text{MO}_2\text{L}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ), in which each molybdenum or tungsten is coordinated by two *cis*-oxo groups, two bidentate hydrocarboxylate ligands via their  $\alpha$ -alkoxyl and  $\alpha$ -carboxyl groups. The anion of complex **6** can be typed as  $\text{M}_2\text{O}_5\text{L}_2$  and nitrilotriacetate uses its nitrogen atom and two oxygen atoms from carboxyl groups to coordinate molybdenum. Homocitrate acts as tridentate ligand in complexes **7-9**. Structural analyses show **7** and **8** are tetrameric homocitrate molybdates, which represent the first examples of the synthetic homocitrate molybdate. Strong metal-metal bonds have been found in reductive molybdenum(V) complexes **10-13**. In peroxomolybdates and peroxotungstates **14-22**, hydrocarboxylate ligands offer their  $\alpha$ -alkoxyl and  $\alpha$ -carboxyl groups to coordinate the central metal. The bidentate coordination modes of molybdenum or tungsten in these hydrocarboxylato complexes are similar to that of homocitrate molybdate in FeMo-co. It seems that the complexes could be served as model complexes for exploring the coordination environment of molybdenum in nitrogenase.

2 The distance of  $\text{Mo-O}_{\alpha\text{-alkoxyl}}$  in hydrocarboxylato molybdates is sensitive to oxidation state. The lower the oxidation state, the longer the distance. However, the distance of  $\text{M-O}_{\alpha\text{-carboxyl}}$  is less susceptible to the oxidation state. Thus, it is proposed



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库