

研究简报

邻羟基苄胺-O, N, N-三乙酸 及其配合物的研究

I. Co(II)配合物的单晶结构*

吴光 王博义 郑培菊

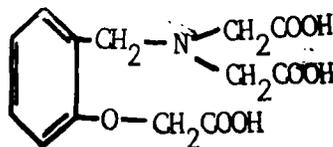
(复旦大学分析测试中心 上海)

程龙春 许君兴 张佩月 章惠依 张华麟

(复旦大学化学系 上海)

关键词: 晶体结构 钴 邻羟基苄胺-O, N, N-三乙酸

邻羟基苄胺-O, N, N-三乙酸 (*o*-Hydroxybenzylamine-O, N, N-Triacetic acid) 简称HBATA(见图)是一种既含有氨基酸又含有醚氧羧酸二种配位基团的配位剂。在报告(I)⁽¹⁾首次合成了HBATA, 测得其与碱土金属和钴(II)、镍(II)等配合物的稳定常数。报告(II)⁽²⁾中表明HBATA为五齿配体。为了进一步确定HBATA与一些金属离子的配位性能, 尤其是其中醚氧原子的配位作用, 作者将制得的钴(II)与HBATA固体配合物, 培养出单晶体并测得其单晶结构。



测得的单晶样品化学式为 $\text{Co}(\text{CoL} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NO}_3^-$), 空间群为 $P2_1$, 晶胞参数为 $a = 11.836(2)$, $b = 9.535(2)$, $c = 18.399(3) \text{ \AA}$, $\beta = 91.86(1)^\circ$, $V = 2075.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc.}} = 1.544$, $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0.044$;

从测得的分子结构数据(见表2)表明Co(II)在配合物中为六配位, 即与HBATA中三个羟基上的 $\text{O}_{(1)}$ 、 $\text{O}_{(3)}$ 、 $\text{O}_{(5)}$ 、胺基上的N, 醚氧原子 $\text{O}_{(7)}$ 和水分子 $\text{O}_{(8)}$ 形成配位键, 这样Co(II)分别与 $\text{O}_{(1)}$ 、 $\text{C}_{(1)}$ 、 $\text{C}_{(2)}$ 、N; $\text{O}_{(5)}$ 、 $\text{O}_{(3)}$ 、 $\text{C}_{(6)}$ 、 $\text{C}_{(7)}$; $\text{O}_{(8)}$,

本文于1987年1月20日收到。
中国科学院科学基金资助项目。

N, C₍₃₎, C₍₄₎形成三个五元整环, 与O₍₇₎, N, C₍₅₎, C₍₈₎, C₍₉₎形成一个六元整环, 正是由于能够形成这样的整环, 使体系内能降低, 因此HBATA中的醚氧原子参与配位。而单纯的苯氧乙酸与一些二价金属离子形成配合物时, 醚氧原子一般不参与配位。

表1 原子位置与温度因子

Table 1 Positions and Temperature Factors of Atoms

atom	X	Y	Z	B(eq.)
Co	0.22900(5)	0.11778(6)	0.67493(3)	2.044(9)
Co(1)	0.000	0.000	0.000	2.54(2)
N	0.0617(3)	0.1939(4)	0.6592(2)	2.02(6)
C(1)	0.0358(4)	-0.0099(5)	0.7382(2)	2.33(8)
C(2)	-0.0016(4)	0.1407(5)	0.7217(2)	2.58(8)
C(3)	0.1782(4)	0.3978(5)	0.6264(2)	2.30(8)
C(4)	0.0655(4)	0.3491(4)	0.6559(3)	2.49(8)
C(5)	0.0105(4)	0.1294(5)	0.5917(2)	2.40(8)
C(6)	0.4095(4)	-0.0438(5)	0.6187(3)	3.2(1)
C(7)	0.3401(5)	-0.0310(7)	0.5485(3)	5.0(1)
C(8)	0.0715(4)	0.1616(5)	0.5225(2)	2.25(8)
C(9)	0.1762(4)	0.1019(5)	0.5065(2)	2.37(8)
C(10)	0.2231(4)	0.1168(5)	0.4385(3)	3.01(9)
C(11)	0.1655(5)	0.1978(6)	0.3856(3)	3.6(1)
C(12)	0.0636(5)	0.2627(6)	0.4007(3)	3.6(1)
C(13)	0.0170(4)	0.2439(5)	0.4689(3)	3.11(9)
O(1)	0.1342(3)	-0.0449(3)	0.7191(2)	2.66(6)
O(2)	-0.0308(3)	-0.0885(3)	0.7704(2)	2.98(6)
O(3)	0.2584(3)	0.3086(3)	0.6252(2)	2.47(6)
O(4)	0.1864(3)	0.5224(3)	0.6074(2)	2.99(6)
O(5)	0.3770(3)	0.0185(4)	0.6750(2)	3.14(7)
O(6)	0.5007(3)	-0.1066(5)	0.6157(2)	4.89(9)
O(7)	0.2297(3)	0.0274(3)	0.5630(2)	2.75(6)
O(8)	0.2568(3)	0.2073(3)	0.7785(2)	3.12(7)
O(9)	0.2468(3)	0.2313(5)	0.1067(2)	4.83(9)
O(10)	0.6540(3)	0.3981(4)	0.4860(2)	3.76(7)
O(11)	0.5318(3)	0.6482(4)	0.4184(2)	3.23(7)
O(12)	0.4245(3)	0.3678(4)	0.4213(2)	4.13(8)
O(13)	0.2642(4)	0.4917(5)	0.3128(2)	5.06(9)
O(14)	0.1065(4)	0.3722(5)	0.2125(2)	5.01(9)

表 2 键 长 和 键 角
Table 2 Bond Lengths and Bond Angles

bond length (Å)			bond angles(°)		
atom 1	atom 2	distance	atom 1	atom 2	atom 3
Co	N	2.120(3)	N	Co	O(1)
Co	O(1)	2.094(2)	N	Co	O(3)
Co	O(3)	2.071(2)	N	Co	O(5)
Co	O(5)	1.991(2)	N	Co	O(7)
Co	O(7)	2.233(2)	N	Co	O(8)
Co	O(8)	2.103(2)	O(1)	Co	O(3)
			O(1)	Co	O(5)
			O(1)	Co	O(7)

bond angles(°)

angle	atom 1	atom 2	atom 3	angle
78.28(9)	O(1)	Co	O(8)	91.08(9)
78.98(9)	O(3)	Co	O(5)	104.9(1)
168.7(1)	O(3)	Co	O(7)	85.73(9)
92.17(9)	O(3)	Co	O(8)	91.17(9)
95.9(1)	O(5)	Co	O(7)	77.72(9)
157.26(9)	O(5)	Co	O(8)	94.6(1)
97.5(1)	O(7)	Co	O(8)	170.7(1)
95.19(9)				

表 3 原子到平面距离

Table 3 Distances between Atoms and Planes

planes		
1	2	3
atoms dis. (Å)	atoms dis. (Å)	atoms dis. (Å)
Co -0.090(1)	Co -0.104(1)	Co -0.006(1)
N 0.106(3)	O(1) 0.293(3)	N -0.076(3)
O(1) -0.056(3)	O(3) 0.320(3)	O(5) -0.096(3)
O(3) -0.050(3)	O(7) -0.250(3)	O(7) 0.094(3)
O(5) 0.091(3)	O(8) -0.260(3)	O(8) 0.084(3)

从表3中可看出原子都不同程度的偏离八面体构型中的三个平面,尤其是Co(Ⅰ)与 O_{C1} , O_{C3} , O_{C7} , O_{C8} , 形成的平面,其偏离更为显著,说明配合物中的八面体有一定程度的畸变,从键长和键角也可以看出这一点,在磁性测试中得到Co(Ⅰ)的配合物的磁矩低于八面体环境而接近于四面体环境下的数值,此现象与所测得的结构相符。

晶胞中处于特殊等效位置 $[O, O, O]$ 的 Co_{C1} 分别与 O_{C10} ($Co_{C1}-O_{C10}:2.089 \text{ \AA}$), O_{C11} ($Co_{C1}-O_{C11}:2.105 \text{ \AA}$), O_{C12} ($Co_{C1}-O_{C12}:2.098 \text{ \AA}$)及它们的三个等效原子自成六配位的水合阳离子。

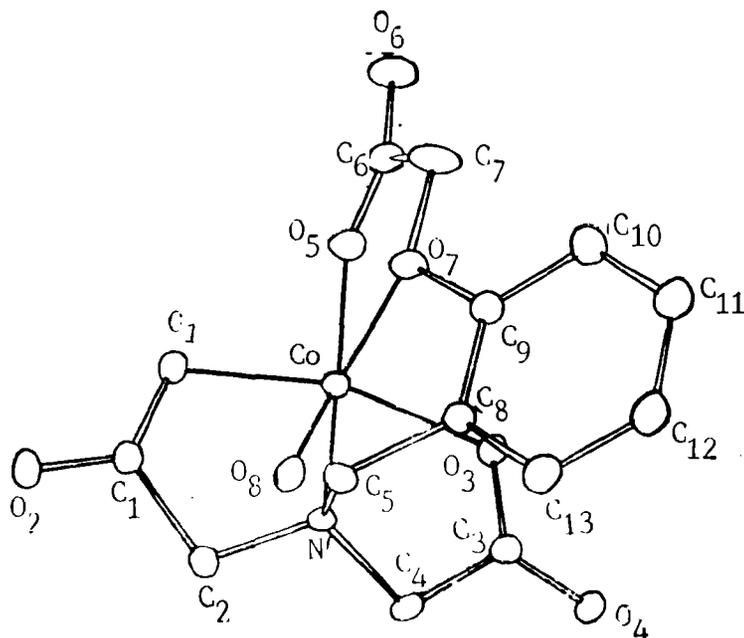


图1 HBATA与Co(Ⅰ)配合物的阴离子
Fig.1 Anion of Co(Ⅰ) complex of HBATA

晶体中由于存在配阴离子与水合阳离子,因此正负离子间有库仑力的作用。除此之外,从一些HBATA羧基上的氧与水分子间的距离($O_{C1}-O_{C8}:2.650 \text{ \AA}$, $O_{C2}-O_{C11}:2.856 \text{ \AA}$, $O_{C3}-O_{C11}:2.666 \text{ \AA}$, $O_{C4}-O_{C8}:2.806 \text{ \AA}$, $O_{C5}-O_{C14}:2.970 \text{ \AA}$, $O_{C6}-O_{C12}:2.737 \text{ \AA}$)可看出晶体中有氢键存在。

实验所用的单晶样品在CAD4衍射仪上用 Mo 辐射在 θ 为 $0 \sim 25^\circ$ 范围内以 $\theta/2\theta$ 方式收集衍射数据,所得衍射强度经极化因子和吸收校正,用SDP程序解析得到此结构,其中有3600个大于 $3\sigma(I)$ 的反射参加结构因子计算及修正。

参 考 文 献

- [1] 王洪瑞, 张华麟, 复旦学报(自然科学版), 24(3)293(1985).
- [2] 张华麟, 徐抗成, 化学学报, 43(6), 562(1985),

CRYSTAL STRUCTURE OF Co(II) COMPLEX
OF *o*-HYDROXYLBENZYLAMINE O,N,N-
TRIACETIC ACID(C₁₃H₁₅NO₇, HBATA)

Wu Guang Wang Boyi Zheng Peiju

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai)

Cheng Longchun Xu Junxing Zhang Peiyue
Zhang Huinong, Zhang Hualin

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

The single crystal structure of Co(II) complex of HBATA were determined on an Enraf-Nonius CAD 4 diffractometer, The space group of Co(II) complex (Co[CoL·7H₂O]₂, L=C₁₃H₁₂NO₇³⁻) is *P*2₁ with *a*=11.836, *b*=9.535, *c*=18.399 Å, β=91.86°, The Co(II) ion was revealed by direct method, The other atoms were located from difference Fourier syntheses. Refinement was carried out by the full-matrix least-squares. The structure was refined to final *R* value of 0.044. The investigation confirms that the Co(II) in this complex is six-coordinated with distorted octahedron configuration. The ether oxygen atom of HBATA is also coordinated to the central metal ion.

Keywords crystal structure cobalt *o*-hydroxybenzylamine O,N,N-triacetic acid