

铜与三乙四胺六乙酸配合物 [Cu₂(H₂TTHA)(H₂O)₂] · 6H₂O 的合成及晶体结构

金天柱* 李成俊 李俊然 徐光宪
(北京大学希土化学研究中心, 北京 100871)
章士伟
(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

首次在水溶液中合成了三乙四胺六乙酸铜配合物单晶, 元素分析结果表明可用 Cu₂(H₂TTHA) · 8H₂O 表示。用 X 射线衍射方法测定了该单晶结构, 其结构式为 [Cu₂(H₂TTHA)(H₂O)₂] · 6H₂O。晶体属单斜晶系, 空间群为 P_{21}^2 , 每一晶胞中有 2 个配合物单元, 形成二核配合物。晶胞参数如下: $a=0.7162(4)$, $b=1.3077(8)$, $c=1.5839(9)\text{nm}$; $\beta=91.66(5)^\circ$, $Z=2$, $v=1.483(2)\text{nm}^3$, $d_{\text{calc}}=1.706\text{ g/cm}^3$ 。配合物铜的配位数为 5, 构型为四方锥配位多面体。

关键词: 三乙四胺六乙酸 铜配合物 晶体结构

三乙四胺六乙酸(H₆TTHA)是配位能力很强的金属离子螯合剂, 有关其在水溶液中与金属离子的配位作用已有报道^[1, 2]。但对 H₆TTHA 与铜形成配合物的晶体结构尚未见到。本工作在水溶液中合成了三乙四胺六乙酸铜配合物单晶, 并测定了其晶体结构。

实 验 部 分

一. 配合物的合成

为了合成铜钪异核配合物, 将 CuO、Gd₂O₃ 和 H₆TTHA 按 1:0.5:1 摩尔比在水溶液中反应, 浓缩至一定体积后在室温下缓慢蒸发, 得到蓝色透明棱状晶体。

二. 晶体结构测定

选取 0.15 × 0.15 × 0.25 mm 单晶在 Siemens R3m/V 四圆衍射仪上用 Mo K α 射线, ω -2 θ 扫描方式, 在 $3.0^\circ < 2\theta < 52.0^\circ$ 范围内收集了 2907 个独立衍射点, 其中 1965 个可观测点 [$F > 6.0\sigma(F)$] 参加了修正, 最终偏差因子 $R=0.0654$, $R_w=0.061$ 。

本文于1993年7月1日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 联系人。

结 果 和 讨 论

一. 配合物的组成

配合物的元素分析结果(括号内为计算值, %): C 28.88(28.38), H 5.65(5.56), N 7.35(7.36)表明配合物的组成为 $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{TTHA}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. ICP 测定结果证实该配合物中有铜而无钒, 未能得到目标化合物-三乙四胺六乙酸铜钒异核配合物, 得到了三乙四胺六乙酸铜配合物单晶.

二. 配合物的结构

晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1$. 晶胞参数如下: $a=0.7162(4)$, $b=1.3077(8)$, $c=1.5839(9)\text{nm}$; $\beta=91.66(5)^\circ$, $Z=2$, $v=1.483(2)\text{nm}^3$, $d_{\text{calc}}=1.706\text{ g/cm}^3$. 非氢原子坐标和热参数列于表 1, 键长和键角列于表 2, 晶体结构示于图 1.

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)和热参数($\times 10^5$, nm^2)

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates($\times 10^4$) and Their Thermal Parameters ($\times 10^5$, nm^2)

atom	x	y	z	U_{eq}	atom	x	y	z	U_{eq}
Cu	961(1)	8627(1)	8836(1)	32(1)	C(2)	4611(10)	9471(6)	8378(4)	35(2)
N(1)	1785(8)	8836(4)	7594(4)	33(2)	C(3)	3894(9)	8851(6)	7643(5)	36(2)
N(2)	3953(8)	9060(5)	9187(3)	31(2)	C(4)	1147(10)	7993(6)	7061(5)	42(2)
O(1)	-1633(8)	7111(5)	6655(4)	60(2)	C(5)	-896(11)	7705(6)	7239(5)	43(3)
O(2)	-1633(7)	7996(5)	7865(4)	54(2)	C(6)	1020(11)	9827(6)	7329(5)	42(3)
O(3)	40(7)	10025(4)	8760(3)	40(2)	C(7)	208(10)	10454(6)	8036(5)	38(2)
O(4)	-204(8)	11351(5)	7880(4)	58(2)	C(8)	4806(12)	8076(6)	9424(6)	50(3)
O(5)	1980(8)	7255(4)	8898(3)	46(2)	C(9)	3611(13)	7132(6)	9222(5)	49(3)
O(6)	4318(12)	6298(5)	9390(5)	91(3)	O _q (1)	5511(28)	1550(9)	4503(7)	252(10)
O _w	-182(8)	8447(5)	9961(3)	51(2)	O _q (2)	7869(20)	316(15)	5019(14)	293(12)
C(1)	3993(8)	9804(7)	9872(5)	41(3)	O _q (3)	5896(30)	765(15)	6483(12)	313(13)

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected Chemical Bond Lengths and Angles

bond length(nm)					
Cu-N(1)	0.2087(6)	Cu-N(2)	0.2270(6)	Cu-O(3)	0.1945(5)
Cu-O(5)	0.1939(5)	Cu-O _w	0.1997(6)		
bond angle(°)					
N(1)-Cu-N(2)	84.7(2)	N(1)-Cu-O(3)	85.6(2)	N(2)-Cu-O(3)	95.6(2)
N(1)-Cu-O(5)	93.0(2)	N(2)-Cu-O(5)	82.4(2)	O(3)-Cu-O(5)	177.6(2)
N(1)-Cu-O _w	172.2(2)	N(2)-Cu-O _w	102.6(2)	O(3)-Cu-O _w	91.1(2)
O(5)-Cu-O _w	90.5(2)				

配合物中铜与三乙四胺六乙酸的 2 个氮原子(N1, N2)配位($\text{Cu-N1}=0.2087\text{nm}$, $\text{Cu-N2}=0.2270\text{nm}$), 与 2 个羧基的 2 个氧原子(O3, O5)配位($\text{Cu-O3}=0.1945\text{nm}$, $\text{Cu-O5}=0.1939\text{nm}$), 再与 1 个水分子的氧原子 O_w配位($\text{Cu-O}_w=0.1997\text{nm}$), 所以铜的配位数为 5, 形成以 O_wO3 N1 O5 为底, N2 为顶的四方锥型配位多面体. 1 个三乙四胺六乙酸配体与 2 个铜离子配位, 生成二核配合物. 三乙四胺六乙酸配体两端的各 1 个羧基的氢未电

离, 未与铜配位。

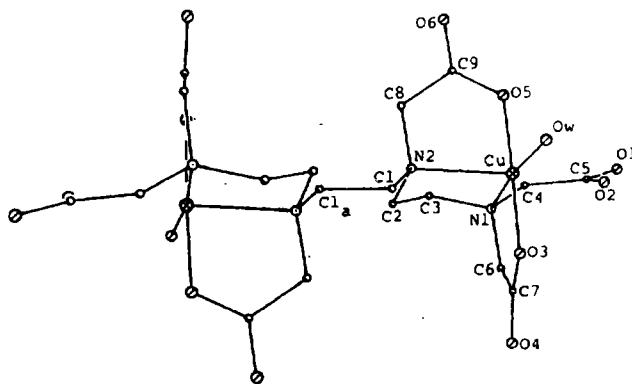


图1 $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{TTHA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{TTHA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

参 考 文 献

- [1] Martell, Arthur E., Smith, Robert M., Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, Vol. 1, p. 286-289(1974).
[2] Harju, L., *Anal. Chim. Acta*, **50**, 475(1970).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER COMPLEX OF TRIETHYLENE TETRAAMINE HEXAACETIC ACID



Jin Tianzhu Li Chengjun Li Junran Xu Guangxian

(Research Centre of Rare Earth Chemistry, Peking University, Beijing 100871).

Zhang Shiwei

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

The complex, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{TTHA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized in aqueous solution, where H_6TTHA = triethylene tetraamine hexaacetic acid. Its crystal structure has been determined with a four-circle X-ray diffractometer to a final R value of 0.0654. The crystal is monoclinic with space group $P\frac{2_1}{n}$. The cell parameters are as follows: $a=0.7162(4)$, $b=1.3077(8)$, $c=1.5839(9)\text{nm}$; $\beta=91.66(5)^\circ$, $Z=2$, $v=1.483(2)\text{nm}^3$, $d_{\text{calc}}=1.706\text{g}/\text{cm}^3$. In the crystal $\text{Cu}(\text{II})$ ion is seven coordinated to form a square pyramid.

Keywords: triethylene tetraamine hexaacetic acid cupric complex crystal structure