

研究简报

金属-氨基多羧酸类配合物分子和晶体结构

I. $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配合物的合成及结构测定

王君* 张维群 宋溪明 张向东

(辽宁大学化学系, 沈阳 110036)

邢彦[√] 林永华 贾恒庆 张雷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130024)

氨基多羧酸类配合物的配位数和结构不但与金属离子的半径、电荷和电子结构有关, 而且还与氨基多羧酸类配体的形状和大小有关。本文报道了 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ida=亚氨基二乙酸根) 配合物的合成并测定了它的分子结构和晶体结构。具体结果如下: 单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=15.6480(10)\text{Å}$, $b=16.7870(10)\text{Å}$, $c=10.347(2)\text{Å}$, $\beta=90.790(10)^\circ$, $V=2717.7(6)\text{Å}^3$, 单位晶胞中的分子数为 3, 对于 4789 个独立的衍射点, 它的 R 值为 0.0333。其中两个配合物离子 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]^-$ 都是 N 和 N 顺位的变形八面体结构。由此可知具有对称电子结构 (high-spin d^5) 的 Fe^{II} 与被看成是 edta (= 乙二胺四乙酸根) 去掉了 CH_2-CH_2 的双 ida 配体形成的配合物只能选择六配位八面体结构。

铁 晶体

关键词: Fe^{II} 亚氨基二乙酸 (H_2ida) 配合物 结构

氨基多羧酸类配合物一直吸引着化学家们的兴趣^[1,2]。特别是 edta-like 型一类配体与金属离子形成的配合物, 它们的结构一直是作为化学家们研究的课题^[3,4]。 Fe^{II} 一般与六齿配体 edta 形成七配位的化合物 (其中有一个水分子作为第七个配体直接参与配位), 但是却与同样是六齿配体的 trdta (= 丙二胺四乙酸根) 和 eddadp (= 乙二胺二乙酸根二丙酸根) 形成六配位的化合物^[5,6]。从配位场稳定化能的角度来看, 对 Fe^{II} 来说, 由于其电子结构是对称的 high-spin d^5 , 它的七配位结构和六配位结构的配位场稳定化能是一样的^[3,4]。 Fe^{II} 与六齿配体 edta 之所以能形成七配位 (一般是五角双锥 (PB) 结构) 的化合物, 则是由于在 PB 结构平面 Fe-N-C-C-N-Fe 五元环中的 $\angle\text{N-Fe-N}$ 角度过于狭小而使一个水分子作为第七个配体进入到 N-Fe-N 的对面直接配位于中心金属离子 Fe^{II} 。这对于在一个平面上能分别形成一个和两个六元环的 $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{trdta}$ 和 $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{eddadp}$ 配合物来说自然是不能形成七配位化合物的。那么 Fe^{II} 与两个 ida 配体 (可以认为 H_2ida 是 H_4edta 的一半) 是一种什么样的选择, 这是我们感兴趣的。因此, 我们合成了 Fe^{II} 与双 ida 的配合物并通过单晶, 测定了它的分子结构和晶体结构。

收稿日期: 1996-12-16。 收修改稿日期: 1997-03-17。

* 通讯联系人。

第一作者: 王君, 37岁, 理学博士。研究方向: 配合物的合成及结构。

1 实验部分

1.1 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配合物的合成

将 0.010 mol (1.33 g) 的 H_2ida 溶于含有 0.010 mol (1.06 g) Na_2CO_3 的 50 ml 水溶液中, 加热并通入 N_2 大约 20 min, 赶走大部分的 CO_2 之后, 往里滴加含有 0.005 mol (2.02 g) 的 $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 50 ml 水溶液, 搅拌 1 小时之后浓缩到大约 25 ml, 在室温下放置一周后有红色晶体析出。

1.2 结构测定

切取大小为 0.42 mm × 0.30 mm × 0.28 mm 的晶体在衍射仪上进行 X-射线衍射, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 射线, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $3.6^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内共搜集 6259 个独立衍射数据, 其中 4789 个为可观测点 [$I > 2.0\sigma(I)$]. 全部强度数据经过 LP 因子校正及经验吸收校正, 最终偏差因子 $R = 0.0333$ 和 $R_w = 0.0419$. 计算工作在 Eclipse S/140 计算机上用 SHELXTL-PLUS 程序完成。

1.3 结构描述

配合物的晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数: $a = 15.6480(10) \text{ \AA}$, $b = 16.7870(10) \text{ \AA}$, $c = 10.347(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.790(10)^\circ$, $V = 2717.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, $D_c = 1.261 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.884 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1056$. 非氢原子坐标及热参数见表 1, 部分键长和键角见表 2. 分子结构见图 1, 分子在晶胞中的排列见图 2.

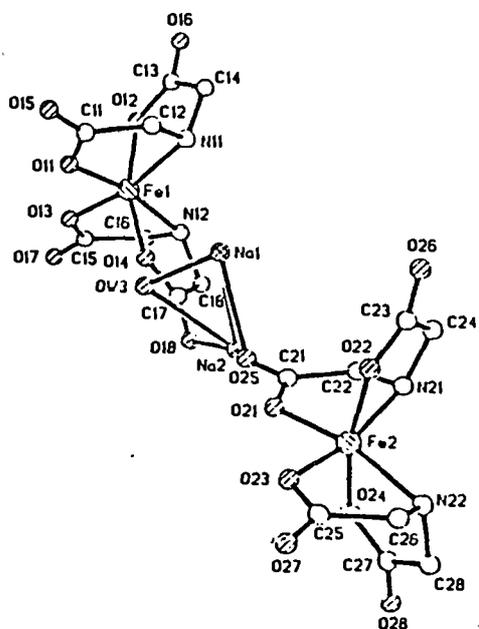
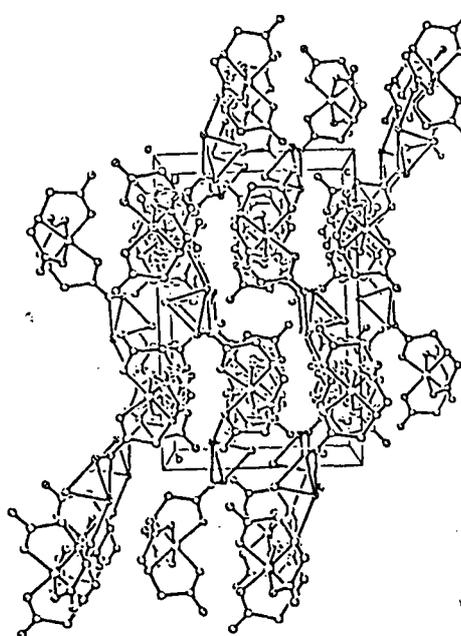
表 1 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中非氢原子的座标 ($\times 10^4$) 和热参数 ($\text{Å}^2 \times 10^3$) (Ueq)

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\text{Å}^2 \times 10^3$) (Ueq) of $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

atom	x	y	z	Ueq	atom	x	y	z	Ueq
Fe(1)	4317(1)	2367(1)	213(1)	21(1)	Fe(2)	710(1)	7439(1)	4462(1)	21(1)
Na(1)	3264(1)	5639(1)	2051(1)	28(1)	Na(2)	1899(1)	4244(1)	2529(1)	31(1)
O(11)	4619(1)	3153(1)	-1107(2)	30(1)	O(21)	1145(1)	6763(1)	3075(2)	27(1)
O(12)	5397(1)	1783(1)	383(2)	36(1)	O(22)	1729(1)	8119(1)	4716(2)	32(1)
O(13)	3882(1)	1635(1)	-1140(2)	34(1)	O(23)	258(1)	8236(1)	3218(2)	32(1)
O(14)	3264(1)	2948(1)	605(2)	30(1)	O(24)	-281(1)	6706(1)	4633(2)	34(1)
O(15)	5284(1)	4276(1)	-1534(2)	39(1)	O(25)	1785(1)	5623(1)	2623(2)	34(1)
O(16)	6663(1)	1668(1)	1364(2)	46(1)	O(26)	3021(1)	8264(1)	5614(2)	40(1)
O(17)	3293(1)	457(1)	-1541(2)	48(1)	O(27)	-441(1)	9382(1)	3056(2)	45(1)
O(18)	2005(1)	2958(1)	1607(2)	39(1)	O(28)	-1525(1)	6447(1)	5553(2)	43(1)
N(11)	5024(1)	3183(1)	1447(2)	25(1)	N(21)	1475(1)	6659(1)	5656(2)	27(1)
N(12)	3703(2)	1502(1)	1433(2)	26(1)	N(22)	-44(1)	8110(1)	5782(2)	26(1)
C(11)	5026(2)	3786(2)	-755(3)	26(1)	C(21)	1534(2)	6112(2)	3406(3)	24(1)
C(12)	5140(2)	3919(2)	677(3)	34(1)	C(22)	1649(2)	5958(2)	4838(3)	34(1)
C(13)	5989(2)	2029(2)	1161(3)	32(1)	C(23)	2362(2)	7883(2)	5451(3)	29(1)
C(14)	5825(2)	2802(2)	1868(3)	31(1)	C(24)	2244(2)	7094(2)	6122(3)	31(1)
C(15)	3586(2)	957(2)	-785(3)	32(1)	C(25)	-128(2)	8845(2)	3701(3)	29(1)
C(16)	3633(3)	773(2)	648(3)	43(1)	C(26)	-148(2)	8897(2)	5164(3)	36(1)
C(17)	2681(2)	2633(2)	1343(3)	28(1)	C(27)	-908(2)	6887(2)	5377(3)	30(1)
C(18)	2888(2)	1825(2)	1905(3)	34(1)	C(28)	-860(2)	7692(2)	6035(3)	30(1)
OW1	-790(2)	5336(2)	3076(3)	73(1)	OW2	-2172(2)	4610(2)	1677(3)	78(1)
OW3	2791(2)	4617(1)	557(2)	48(1)					

表 2 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分子中的键长(Å)和键角(°)(配位层中)Table 2 Bond Distances (Å) and Angles(°) in $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (In the Co-Ordination Polyhedron)

Fe(1)-O(11)	1.962(2)	Fe(1)-O(12)	1.959(2)	Fe(1)-O(13)	1.976(2)
Fe(1)-O(14)	1.985(2)	Fe(1)-N(11)	2.167(2)	Fe(1)-N(12)	2.158(2)
Fe(2)-O(21)	1.960(2)	Fe(2)-O(22)	1.976(2)	Fe(2)-O(23)	1.980(2)
Fe(2)-O(24)	1.990(2)	Fe(2)-N(21)	2.154(2)	Fe(2)-N(22)	2.137(2)
O(11)-Fe(1)-O(14)	91.39(8)	O(11)-Fe(1)-N(11)	81.87(8)	O(11)-Fe(1)-N(12)	166.76(9)
O(12)-Fe(1)-O(13)	92.37(9)	O(12)-Fe(1)-O(14)	163.06(9)	O(12)-Fe(1)-N(11)	80.24(9)
O(12)-Fe(1)-N(12)	90.05(9)	O(13)-Fe(1)-O(14)	99.57(9)	O(13)-Fe(1)-N(11)	168.18(9)
O(13)-Fe(1)-N(12)	81.07(9)	O(14)-Fe(1)-N(11)	89.69(8)	O(14)-Fe(1)-N(12)	80.06(8)
O(11)-Fe(1)-O(12)	100.55(9)	O(11)-Fe(1)-O(13)	90.51(8)	N(11)-Fe(1)-N(12)	107.96(9)
O(21)-Fe(2)-O(22)	98.28(8)	O(21)-Fe(2)-O(23)	92.31(8)	O(21)-Fe(2)-O(24)	89.18(8)
O(21)-Fe(2)-N(21)	82.60(8)	O(21)-Fe(2)-N(22)	166.84(8)	O(22)-Fe(2)-O(23)	88.69(8)
O(22)-Fe(2)-O(24)	166.95(9)	O(22)-Fe(2)-N(21)	80.42(8)	O(22)-Fe(2)-N(22)	93.57(9)
O(23)-Fe(2)-O(24)	101.76(9)	O(23)-Fe(2)-N(21)	167.14(9)	O(23)-Fe(2)-N(22)	82.21(8)
O(24)-Fe(2)-N(21)	90.01(9)	O(24)-Fe(2)-N(22)	80.30(8)	N(21)-Fe(2)-N(22)	105.13(9)

图 1 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构Fig. 1 Molecular structure of $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 图 2 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在单位晶胞中的排列Fig. 2 Arrangement of $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in unit cell

2 结果与讨论

从图 1 可以看出其中的每一半分子中,中心金属离子 Fe^{II} 与两个 ida 配体形成的是一个近似的六配位变形八面体结构的配合物,配位原子由四个氧和两个氮组成。其中的两个氮原子是顺式形式排列的,因此,对于它的半个分子来讲,分子式也可简写成 $\text{cis}(\text{N})\text{-Na}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ^[7]。图 2 显示了单位晶胞中有三个配合物分子。从整个结构来看,由于 Na 离子除了与水形成配位键之外,还与邻近配合物分子中羧基上的氧原子形成配位键,象在其它的配合物中一样,两个 Na 离子都是六配位的。因此,整个分子是由两部分稍有差别的 $\text{cis}(\text{N})\text{-Na}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]$ 部分组成。中心金属离子 Fe^{II} 与周围配位原子之间 Fe-O 和 Fe-N 的平均键长远远短于七配位 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-edta}$ 配合物中的 Fe-O 和 Fe-N 的平均键长(分别为 2.070(2) Å 和 2.319(2) Å^[8],但近似于六配位 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-edta}$ 配合物中的 Fe-O 和 Fe-N 的平均键长(分别为 1.974(2) Å 和 2.177(2) Å^[9])。虽然 Fe^{II} 的离子半径为 0.785 Å 远大于 Cr^{III} 和 Co^{III} (分别为 0.76 Å 和 0.685 Å)的离子半径,却看不出 $\angle\text{O-M-O}$ 角度在这三种 ida 配合物中有太大的差别($\text{Cr}^{\text{III}}\text{-ida}$ ^[10]和 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-ida}$ ^[11]配合物中的角度分别是 90.0(2)°和 92.3(2)°,只是 $\angle\text{N-M-N}$ 角度才按照它们的离子半径大小顺序排列($\text{Cr}^{\text{III}}\text{-ida}$ 和 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-ida}$ 配合物中的角度分别是 102.8(2)°和 98.5(2)°)。

3 结 论

合成了 Fe^{II} 与双 ida 的配合物,经 X-射线衍射分析,它的组成被确定为 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。其中的两个配合物离子都为六配位的变形八面体结构。从配体的关系来看,两个 ida 配体是 N 与 N 顺位的排列,可以写成 $\text{cis}(\text{N})\text{-Na}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ida})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。

参 考 文 献

- [1] Douglas, B. E.; Radanovic, D. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*, 139.
- [2] Porai Koshits, M. A. *Sov. Sci. Rev. B. Chem.*, **1987**, *10*, 91.
- [3] Mizuta, T.; Wang, J.; Miyoshi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, 3662.
- [4] Mizuta, T.; Wang, J.; Miyoshi, K. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *230*, 119.
- [5] Yamamoto, T.; Mikata, K.; Miyoshi, K.; Yoneda, H. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *150*, 237.
- [6] Okamoto, K.; Kanamori, K.; Hidaka, J. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1990**, *46*, 1640.
- [7] Shimoi, M.; Saito, Y.; Ogino, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 2629.
- [8] Lopez Alcalá, J. M.; Puerta-Vizcaino, M. C.; Gonzalez-Vilchez, F.; Duesler, E. N.; Tapscott, R. E. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, *40*, 939.
- [9] Novozhilova, N. V.; Polynova, T. N.; Porai-Koshits, M. A.; Pechurova, N. I.; Mrtynenko, L. I.; Ali, K. *Zh. Strukt. Khim.*, **1975**, *16*, 865.
- [10] Mootz, D.; Wunderlich, H.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1980**, *36*, 445.
- [11] Coradi, A. B.; Palmieri, C. G.; Nardelli, M.; Pellinghelli, M. A.; Tani, M. E. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 655.

INVESTIGATION ON MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF METAL COMPLEXES WITH AMINOPOLYCARBOXYLIC ACIDS

I. SYNTHESIS AND STRUCTURE OF $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ida})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Wang Jun Zhang Weiqun Song Ximing Zhang Xiangdong

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Xing Yan Lin Yonghua Jia Hengqing Zhang Lei

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130024)

In the present paper we described the synthesis and crystal structure determination of the title complex. The crystal structure of the title complex salt has been determined by single-crystal X-ray structure analysis. The crystal data are as follows; Monoclinic, $P2_1/c$, $a=15.6480(10)\text{Å}$, $b=16.7870(10)\text{Å}$, $c=10.347(2)\text{Å}$, $\beta=90.790(10)^\circ$, $V=2717.7(6)\text{Å}^3$, $Z=3$, and $R=0.0333$ for 4789 observed reflections. The complex anion has a pseudo-octahedral structure distorted more than the Cr^{III} and Co^{III} analogs, in which each iminodiacetato ligand (ida) is coordinated in a facial fashion with the two N atoms in a cis configuration, resulting in an unsym-fac structure.

Keywords: iron(III) iminodiacetate(H_2ida) complex structure