

研究简报

金属-氨基多羧酸类配合物分子结构的研究(VI)

—Na₃[Hg(II)(edta)Cl]·6H₂O 配合物的合成及结构测定

王君* 高敬群 张向东

(辽宁大学化学系, 沈阳 110036)

0614.243

邢彦 贾恒庆 白石英 林永华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130024)

关键词: 汞 乙二胺-N,N,N',N'-四乙酸 配合物 结构
分类号: O614.24

乙二胺 @ 乙二酸

各种各样的氨基多羧酸类配合物多年来一直是化学家们较为感兴趣的研究课题之一^[1]。特别是近年来,氨基多羧酸类配体作为一些有毒重金属的排泄剂^[2]和与一些放射性金属离子形成配合物后作为核医学的显影剂^[3]等方面得到了广泛的应用。金属 Hg 是有毒的,一般情况下,人们不希望它留在体内,但有时人们又不得不接触和使用它。因此,研究金属离子 Hg²⁺ 与氨基多羧酸类配体形成配合物的性质及结构对于更好地了解 Hg 的生物活性会有一定的帮助。过去人们曾普遍认为金属离子 Hg²⁺ 配合物的配位数是比较低而且比较单一的。最近的实验结果表明,如果配体合适,金属离子 Hg²⁺ 也能形成相当高配位数的配合物。继八配位的 [Hg(II)(nta)₂]⁴⁻ 配合物^[7]之后,本文又报道了金属离子 Hg²⁺ 与 edta(乙二胺-N,N,N',N'-四乙酸)形成的配合物,通过 X-射线衍射仪的测定,得到了它不太常见的配位结构。

1 实验部分

1.1 配合物的合成

将 0.01 mol(2.92 g)的 H₂edta 溶于 0.04 mol(3.36 g)NaHCO₃ 的 50 mL 水溶液中,加热并通入 N₂ 大约 20 min,赶走大部分的 CO₂ 之后,往里滴加含有 0.01 mol(2.71 g)的 HgCl₂ 的 50 mL 水溶液,搅拌 1 小时之后浓缩到 25 mL,在室温下放置二周后有无色透明的晶体析出。

1.2 结构测定

切取体积为 0.50 mm × 0.40 mm × 0.38 mm 配合物的晶体,在衍射仪上进行四圆 X-射线衍射,Mo Kα(λ=0.71073 Å)射线,以 ω/2θ 扫描方式,在 4.2° < 2θ < 50° 范围内共搜集 3883 个独立衍射数据,其中 3870 个为可观测点 [I > 2.0σ(I)]。全部强度数据经过 LP 因子校正及经验

收稿日期:1997-11-13。 收修改稿日期:1998-08-28。

* 通讯联系人。

第一作者:王君,男,37岁,理学博士,研究方向:研究配合物的合成及结构。

吸收校正,最终偏差因子分别为 $R=0.0317$ 和 $R_w=0.0731$ 。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

配合物的晶体属于正交晶系, $Pbcm$ 空间群, $a=8.083(2) \text{ \AA}$, $b=13.870(3) \text{ \AA}$, $c=38.617(5) \text{ \AA}$, $V=4329.4(13) \text{ \AA}^3$, 单位晶胞中的分子数为 8, $D_c=1.798 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu=5.564 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=2280$ 。非氢原子坐标及热参数见表 1。部分键长和键角见表 2。分子结构图见图 1。

表 1 $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中非氢原子的坐标和热参数 (U_{eq})

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (U_{eq}) of $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Hg	-3413(1)	-543(1)	8044(2)	20(1)	Cl	-1586(3)	-1895(1)	8741(1)	33(1)
Na(1)	6183(6)	5834(3)	7500	36(1)	Na(2)	3264(6)	2500	10000	37(1)
Na(3)	123(4)	929(2)	10253(1)	26(1)	Na(4)	-5012(6)	3421(3)	7500	34(1)
Na(5)	-1191(5)	3988(3)	7500	31(1)	O(1)	-5428(7)	-1437(4)	8324(1)	36(1)
O(2)	-6620(7)	-638(4)	7889(1)	36(1)	O(3)	-4863(6)	-874(4)	9375(1)	36(1)
O(4)	-7363(7)	-998(4)	9601(1)	30(1)	O(5)	-2564(8)	288(4)	8238(1)	40(2)
O(6)	-1014(7)	1505(4)	8057(1)	40(2)	O(7)	-1166(7)	-104(4)	9264(1)	32(1)
O(8)	-565(7)	972(4)	9664(1)	34(1)	N(1)	-6121(7)	31(4)	8790(1)	21(1)
N(2)	-3042(7)	1173(4)	8893(1)	19(1)	C(1)	-6786(6)	70(4)	8433(1)	24(2)
C(2)	-6233(6)	-748(4)	8199(1)	21(2)	C(3)	-7184(9)	-609(5)	9006(2)	23(2)
C(4)	-6407(9)	-838(5)	9358(2)	21(2)	C(5)	-6095(9)	1004(5)	8949(2)	25(2)
C(6)	-4694(8)	1603(5)	8803(2)	22(2)	C(7)	-1790(9)	1507(5)	8641(2)	28(2)
C(8)	-1812(10)	1056(6)	8287(2)	29(2)	C(9)	-2551(11)	1399(5)	9242(2)	26(2)
C(10)	-1328(9)	698(5)	9399(2)	23(2)	OH1	3499(10)	4975(6)	7500	48(2)
OH2	3032(7)	767(4)	10030(1)	33(1)	OW1	3711(7)	2284(4)	7913(1)	43(2)
OW2	1250(7)	2407(4)	10440(1)	36(1)	OW3	-2646(11)	2394(5)	7500	44(2)
OW4	5973(1)	2500	10000	48(2)	OW5	488(9)	3356(5)	7949(2)	69(2)
OW6	-769(10)	5736(5)	7500	33(2)					

2 结果与讨论

从图 1 中可以看出配合物离子 $[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}]^{2-}$ 是一个七配位的近似面冠三方柱体 ($C_{2v}\text{-MTP}$) 结构。六齿配体 edta^{4-} 中形成近似四边形平面的四个氧原子和底边的两个氮原子参与配位。另外,一个氯离子作为第七个配体处于由四个氧原子形成的平面四边形的上方直接配位于中心金属离子 Hg^{2+} 。在一些金属离子与 edta 配体形成的七配位结构的配合物中,一般情况下,第七个配体都是由一个水分子来充当的^[8~10]。除了 $[\text{In}(\text{III})(\text{edta})\text{OSO}_3]^{3-}$ ^[11] 之外, $[\text{Hg}(\text{II})(\text{edta})\text{Cl}]^{2-}$ 是第二个由水分子以外的配体配位的七配位配合物。在

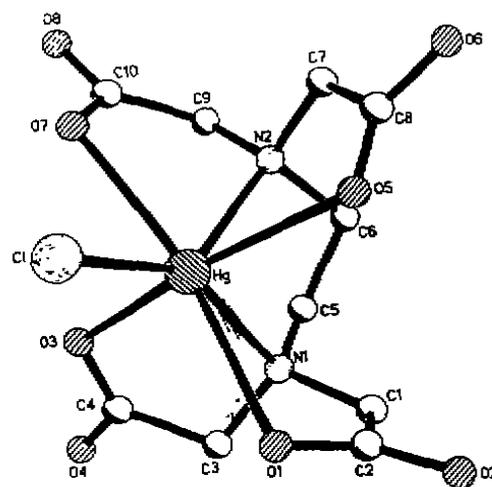


图 1 $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Hg}(\text{II})(\text{edta})\text{Cl}]^{2-}$ 中 $\text{Hg}-\text{Cl}$ 的键长为 $2.399(2) \text{ \AA}$, 这个键长不但短于其他配合物中的 $\text{Hg}-\text{Cl}$

的键长,而且还短于最近合成的 $[\text{Hg}(\text{II})(\text{ida})\text{Cl}_2]^{2-}$ 中 Hg-Cl 的键长(平均键长为 2.620(5) Å)。这很可能是由于金属离子 Hg^{2+} 的离子半径太大和这个配合物离子选择的结构是面冠三方柱体,以至于金属离子 Hg^{2+} 处在由四个氧原子构成的四角平面的上方。因此,一个氯离子可以毫无空间阻碍地直接配位于中心金属离子 Hg^{2+} 。这里,如果换成其他较小体积配体的话,如水分子等,则很可能会有一个以上的配体配位于中心金属离子 Hg^{2+} 。例如, La^{3+} 的离子半径(1.17 Å)与 Hg^{2+} 的离子半径(1.16 Å)相似,由于是水分子配位,分别能够形成九配位的配合物 $[\text{La}(\text{II})(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3]^{-[12]}$ 和十配位的配合物 $[\text{La}(\text{III})(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})_4]^{[13]}$ 。

表 2 $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子中的键长和键角(配位层中)Table 2 Bond Distances (Å) and Angles ($^\circ$) in $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(In the Co-Ordination Polyhedron)

Hg(1)-O(1)	2.761(2)	Hg(1)-O(3)	2.539(5)	Hg(1)-O(5)	2.566(5)
Hg(1)-O(7)	2.612(5)	Hg(1)-N(1)	2.330(6)	Hg(1)-N(2)	2.423(6)
Hg(1)-Cl(1)	2.399(2)				
Cl(1)-Hg(1)-O(1)	86.84(5)	Cl(1)-Hg(1)-O(3)	103.36(13)	Cl(1)-Hg(1)-O(5)	95.75(14)
Cl(1)-Hg(1)-O(7)	79.82(12)	Cl(1)-Hg(1)-N(1)	147.5(2)	Cl(1)-Hg(1)-N(2)	134.9(2)
O(1)-Hg(1)-O(3)	103.3(6)	O(1)-Hg(1)-O(5)	77.7(6)	O(1)-Hg(1)-O(7)	166.2(6)
O(1)-Hg(1)-N(1)	65.4(8)	O(1)-Hg(1)-N(2)	127.6(7)	O(3)-Hg(1)-O(5)	160.9(2)
O(3)-Hg(1)-O(7)	76.9(2)	O(3)-Hg(1)-N(1)	69.4(2)	O(3)-Hg(1)-N(2)	96.4(2)
O(5)-Hg(1)-O(7)	106.8(2)	O(5)-Hg(1)-N(1)	94.5(2)	O(5)-Hg(1)-N(2)	69.3(2)
O(7)-Hg(1)-N(1)	126.1(2)	O(7)-Hg(1)-N(2)	65.7(2)	N(1)-Hg(1)-N(2)	77.5(2)

3 结 论

合成了 Hg^{2+} 与 edta 的配合物,经四圆 X-射线衍射仪分析,它们的组成被确定为 $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。配合物离子 $[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}]^{3-}$ 具有七配位的面冠三方柱体 (C_{2v} -MTP) 结构,其中的氯离子作为第七个配体直接配位于中心金属离子 Hg^{2+} 。

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. Chem. Acta*, **1995**, **230**, 119.
- [5] Hancock R. D., Martell A. E. *Chem. Rev.*, **1989**, **89**, 1875.
- [6] Krenning E. P., Bakker W. H., Kooij P. P., Breeman W. A. P., Oci H. Y., Dejong M., Reubi J. C., Visser T. J., Bruns C., Kwekkeboom D. J., Reijs A. E., Van Hagen P. M., Koper J. W., Lamberts S. W. J. *J. Nucl. Med.*, **1992**, **33**, 652.
- [7] WANG Jun(王 君), ZHANG Wei-Qun(张维群), ZHANG Xiang-Dong(张向东), XING Yan(邢 彦), LING Yong-Hua(林永华), JIA Heng-Qing(贾恒庆) *Gaodeng Xuezhao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1998**, **19**(4), 517.
- [8] Miyoshi K., Wang J., Mizuta T. *Inorg. Chem. Acta*, **1995**, **228**, 165.
- [9] Saito M., Uehiro T., Ebina F., Iwamoto T., Ouchi A., Yoshino Y. *Chem. Lett.*, **1979**, 997.
- [10] Kanamori K., Ino K., Maeda H., Miyazaki K., Fukagawa M., Kumada J., Eguchi T., Okamoto K. *Inorg.*

Chem. 1994, 33, 554.

[11] Agre V. M., Kozlova N. P., Trunov V. K., Ershova S. D. *Zh. Strukt. Khim.*, 1981, 22(5), 138.

[12] Lind M. D., Lee B., Hoard J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 161.

[13] Hoard J. L., Lee B., Lind M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1613.

**INVESTIGATION ON MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF
METAL COMPLEXES WITH AMINOPOLYCARBOXYLIC ACIDS (VI)
—SYNTHESES AND STRUCTURE DETERMINATION OF $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

WANG Jun GAO Jing-Qun ZHANG Xiang-Dong

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

XING Yan JIA Heng-Qing BAI Shi-Ying LIN Yong-Hua

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

In this paper we describe the molecular and crystal structures of the $\text{Na}_3[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (edta = ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate). The crystal data are as follows: orthorhombic, $a = 8.083(2) \text{ \AA}$, $b = 13.870(3) \text{ \AA}$, $c = 38.617(5) \text{ \AA}$, $V = 4329.4(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.798 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 5.564 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2280$, $R = 0.0317$ and $R_w = 0.0731$ for 3883 unique reflections. In complex, the complex anion $[\text{Hg}(\text{I})(\text{edta})\text{Cl}]^{3-}$ has a seven-coordination structure like a mono-capped trigonal-prism (C_{2v} -MTP) in which the edta^{4-} acts as a hexadentate ligand with four O atoms and two N atoms and a Cl^- caps a quadrilateral face as a seventh ligand. It can be known that the Hg^{2+} which has a d^{10} electronic structure can form a high-coordinate compound with a hexadentate ligand (edta) because it has a big ionic radius.

Keywords: mercury ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate complex structure