₩ 研究简报

八配位钇(III) - 反式 -1, 2- 环己二胺四乙酸配合物 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 的合成及分子结构

王 君 张向东* 范大民 领 小

(辽宁大学化学系,沈阳 110036)

关键词: Y(III) 反式 -1, 2-环己二胺四乙酸(*trans*-CYDTA) 配合物 分子结构分类号: 0614.24

[∞]Υ 的化合物常常作为放射性抗肿瘤药物用于各种肿瘤的治疗^{□1}。但 [∞]Υ 对人体往往具有 很强的毒副作用,如在人体中能以稳定的形式存在,发挥治疗作用后迅速地由体内排除是人们 所希望的。同时为了避免由于放射性药物的全身分布而造成对人体的伤害. 应赋予它们对肿瘤 细胞的选择性和亲和性,这样可以使它们定向地到达肿瘤部位而不伤及正常组织。因此 ⁹⁹Y 配 合物的结构修饰很有发展潜力^[2,3]。由于这个原因、Y @ 配合物结构的研究受到了人们的关 注。⁹⁹Y 化合物用于肿瘤的定向治疗一般需要满足两个条件. 一个是形成稳定的配合物[4]. 其稳 定性要强于与体内生物配体形成的配合物,避免接触到生物配体与之反应而留在体内;另一个 是提供可用于修饰的基团[5],以便与具有定向功能的化合物相接。选择合适的氨基多羧酸类化 合物作为配体可以满足上述两个条件。Y 💷的离子半径和电子结构分别是 0.104nm 和 d° . 理论研究预测它能与氨基多羧酸类配体形成稳定的九配位结构配合物(CN=9)^[6-10]。 几年来我们合成了一系列 Y (III) - 氨基多羧酸配合物, 如 K₃[Y(NTA)₂(H₂O)] · 6H₂O^[11](NTA = 氨三乙酸), Na[Y(EDTA) (H₂O)₃] · 5H₂O(EDTA = 乙二胺四乙酸), K₂[Y(DTPA) (H₂O)] · 7H₂O^[12](DTPA = 二乙三胺五乙酸), K₄[Y₂(HTTHA)₂] · 14H₂O(TTHA = 三乙四胺六乙酸)和 (NH4)2[Y(NH4TTHA)]·5H2O 等,它们都是九配位的。但近期选择反式 -1,2-环己二胺四乙酸 (trans-1, 2-CYDTA) 作配体, 却意外地得到了 Y (III)的八配位结构配合物 NH4 [Y(trans-CYDTA)) $(H_2O)_2$] • 4. 5H₂O. 这也正好证明了我们提出的氨基多羧酸配合物的结构和配位数与中心金 属离子的离子半径,电子结构和价态以及配体的形状有关的观点。

1 实验部分

1.1 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配合物的合成

称取 5mmol(1.73g)H₄CYDTA 放到 250mL 三口瓶中, 加入 100mL 水, 加热的同时分批加入 2.5mmol(0.56g) Y₂O₃ 粉末, 搅拌加热回流 6h, 待 Y₂O₃ 粉末全部溶解后, 用稀 NH₃ 水调反应液 的 pH 到 6 左右, 然后慢慢浓缩到 25mL 左右, 在室温下放置一周后发现有无色长方体状晶体

收稿日期 2001-05-22。收修改稿日期: 2001-06-25。

*通讯联系人。

辽宁省科委自然科学基金资助项目 (No. 9810300901)。

第一作者:王 君,男,41岁,理学博士,教授;研究方向,配合物的合成及结构。

析出。

1.2 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配合物的红外光谱测定

将 H₄CYDTA 配体和 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 配合物粉末分别与 KBr 研磨 压片,在 Shimadzu-IR408 型红外光谱仪上测其红外光谱。

1.3 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配合物的结构测定

切取大小为 0. 30mm × 0. 25mm × 0. 20mm 的晶体, 在 ENRAT-NONIUS CAD-4 型单晶 X- 射 线四圆衍射仪上进行数据的收集, Mo Kα 射线 ($\lambda = 0.71073$ nm), $\omega - 2\theta$ 扫描方式, 温度 293 ± 2K, 在 2. 92° < 2 θ < 50. 06°范围内从衍射区 $h = -10 \sim 10$, $k = -11 \sim 11$, $l = -12 \sim 17$ 共收集 4981 个衍射数据, 其中 4205 个为独立的可观测衍射点[$I > 2.0\sigma(I)$]。全部强度数据经过 LP 因子校正及经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出。对全部非氢原子及其各向异性热参数进行 全矩阵最小二乘法修正, 最终偏差因子分别为 $R_1 = 0.0571$, w $R_2 = 0.1350$ (对 $I > 2.0\sigma(I)$)的 衍射点)和 $R_1 = 0.1007$, w $R_2 = 0.1615$ (对所有的衍射点)。该配合物晶体属于三斜晶系, $P\overline{1}$ 空 间群, a = 0.8599(6) nm, b = 1.0021(7) nm, c = 1.4370(9) nm, $\alpha = 88.095(13)$ °, $\beta = 75.559$ (1)°, $\gamma = 88.344(12)$ °, V = 1.1981(14) nm³, Z = 2, M = 708.68, $D_c = 1.570$ g·cm⁻³, $\mu = 2.506$ mm⁻¹, F(000) = 590。所有计算工作在 PDP11/44 和 Pentium MMX/166 计算机上用 SHELXTL-PC 程序完成。

2 结果与讨论

2.1 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配合物的组成

NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 配合物的元素分析结果(%): Y 15. 62, C 29. 73, H 6. 26, N 7. 43。按化学式 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 的计算结果(%): Y 15. 70, C 29. 69, H 6. 23, N 7. 42。通过对比可知配合物的元素分析测试结果和计算结果一致。 2. 2 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 配合物的红外光谱

NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 配合物中的 $\nu_{(C-N)}$ 为1140cm⁻¹,比配体 H₄CYDTA的1200cm⁻¹红移60cm⁻¹,表明配体 中有氮原子与Y(III)离子配位。配体H₄CYDTA中 $\nu_{as}(COOH)$ 的1725cm⁻¹在配合物中消失, $\nu_{as}(COO)$ 的 1624cm⁻¹红移至1600cm⁻¹;配体H₄CYDTA中 $\nu_{s}(COO)$ 的1348cm⁻¹在配合物中紫移至1412 cm⁻¹,表明羧基氧原子与Y(III)离子配位。在 3460cm⁻¹附近有宽的吸收峰,是水分子的羟基 伸缩振动,说明配合物中有水分子存在。

2.3 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配合物的分子结构与晶体结构

NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配 合物的分子结构如图 1 所示。所有非氢原子坐 标列于表 1 中。主要键长和键角列于表 2 中。

从图 1 中可以看出 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)



- 图 1 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配 合物的分子结构
- Fig. 1 Molecular structure of NH₄[Y(trans-CYDTA) $(H_2O)_2$] · 4. 5H₂O

Table 1Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates (×104) and Equivalent Isotropic Temperature
Factors (nm2×105) (Ueq) of NH4 [Y(trans-CYDTA)(H2O)2] · 4. 5H2O

| atom | x | У | z | Ueq | atom | x | y | z | U e q |
|-------|----------|----------|---------|-------|-------|----------|----------|---------|-------|
| Y(1) | 6052(1) | 6930(1) | 6211(1) | 21(1) | C(5) | 8872(12) | 8149(10) | 9458(6) | 66(3) |
| N(1) | 7972(6) | 8213(5) | 6934(4) | 23(1) | C(6) | 9187(9) | 8368(8) | 8381(5) | 41(2) |
| N(2) | 5869(6) | 6111(5) | 7939(4) | 24(1) | C(7) | 7730(8) | 9649(6) | 6757(5) | 28(2) |
| 0(1) | 8451(5) | 5759(4) | 6093(3) | 26(1) | C(8) | 9573(7) | 7813(6) | 6330(5) | 28(2) |
| 0(2) | 11030(5) | 5753(5) | 6090(4) | 40(1) | C(9) | 9706(8) | 6313(6) | 6169(5) | 24(2) |
| 0(3) | 6718(5) | 8959(4) | 5436(3) | 28(1) | C(10) | 5856(9) | 4629(6) | 7959(5) | 32(2) |
| 0(4) | 7339(7) | 11091(5) | 5492(4) | 55(2) | C(11) | 5069(9) | 4097(7) | 7219(5) | 37(2) |
| 0(5) | 4876(6) | 4880(4) | 6543(3) | 33(1) | C(12) | 4270(9) | 6608(7) | 8489(5) | 37(2) |
| 0(6) | 4711(8) | 2903(5) | 7294(4) | 65(2) | C(13) | 3882(8) | 8032(7) | 8180(5) | 34(2) |
| O(7) | 4404(5) | 8325(5) | 7300(3) | 34(1) | C(14) | 7242(8) | 9918(7) | 5813(5) | 29(2) |
| O(8) | 3084(7) | 8775(5) | 8796(4) | 51(2) | 0(11) | 9108(7) | 2973(5) | 6140(4) | 52(2) |
| 0(9) | 3766(5) | 7178(5) | 5615(3) | 36(1) | 0(12) | 4941(8) | 1101(6) | 8729(4) | 73(2) |
| O(10) | 6887(5) | 6288(4) | 4595(3) | 32(1) | 0(13) | 273(7) | 1992(6) | 7641(4) | 68(2) |
| C(1) | 7751(9) | 7956(7) | 8003(5) | 35(2) | 0(14) | 6854(8) | 9153(6) | 3371(4) | 71(2) |
| C(2) | 7271(9) | 6542(7) | 8314(5) | 38(2) | 0(15) | 1214(18) | 4737(13) | 8007(9) | 82(4) |
| C(3) | 7028(10) | 6326(8) | 9390(5) | 46(2) | N(3) | 2309(9) | 8139(10) | 775(5) | 62(2) |
| C(4) | 8450(13) | 6760(10) | 9746(7) | 74(3) | | | | | |

表 2 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4.5H₂O 配合物中主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distances(nm) and Angles(°) in NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O

| Y(1)-O(1) Y(1)-O(7) X(1) N(1) | 0.2315(4) 0.2310(5) 0.2554(5) | Y(1)-O(3) Y(1)-O(9) X(1) N(2) | 0.2302(4) 0.2336(4) 0.2557(5) | Y(1)-O(5) Y(1)-O(10) | 0.2299(5) 0.2358(5) |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1(1)-1(1) | 0.2334(3) | 1(1) - 11(2) | 0.2337(3) | | |
| O(1) - Y(1) - O(3) | 106.12(16) | O(1)-Y(1)-O(5) | 85.29(16) | O(1)-Y(1)-O(7) | 136.86(16) |
| O(1)-Y(1)-O(9) | 145.27(17) | O(1)-Y(1)-O(10) | 74.74(15) | O(1)-Y(1)-N(1) | 68.61(16) |
| O(1)-Y(1)-N(2) | 76.66(16) | O(3)-Y(1)-O(5) | 158.45(15) | O(3)-Y(1)-O(7) | 80.28(16) |
| O(3)-Y(1)-O(9) | 83.79(16) | O(3)-Y(1)-O(10) | 78.77(16) | O(3)-Y(1)-N(1) | 67.67(16) |
| O(3)-Y(1)-N(2) | 132.14(15) | O(5)-Y(1)-O(7) | 104.13(18) | O(5)-Y(1)-O(9) | 76.85(16) |
| O(5)-Y(1)-O(10) | 87.01(16) | O(5)-Y(1)-N(1) | 133.86(16) | O(5)-Y(1)-N(2) | 67.66(16) |
| O(7)-Y(1)-O(9) | 77.03(17) | O(7)-Y(1)-O(10) | 146.37(16) | O(7)-Y(1)-N(1) | 75.38(17) |
| O(7)-Y(1)-N(2) | 68.95(17) | O(9)-Y(1)-O(10) | 74.81(17) | O(9)-Y(1)-N(1) | 143.00(17) |
| O(9)-Y(1)-N(2) | 121.46(17) | O(10)-Y(1)-N(1) | 119.29(16) | O(10)-Y(1)-N(2) | 143.02(17) |
| N(1)-Y(1)-N(2) | 69.60(16) | | | | |

(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 配合物中, Y (III)离子与来自 *trans*-CYDTA 配体中的两个氨基 N 原子和四个 羧酸基 O 原子形成配键, 另外还有两个水分子直接与 Y (III)离子配位。形成以 Y (III)离子为中心 的八配位四方反棱柱体结构。配位原子 O(1), O(3), O(10) 和 N(1) 与 O(5), O(7), O(9) 和 N (2)分别形成两个近似的四方形构成了一个四方反棱柱体。Y (III)离子与 O(1), O(3), O(10) 和 N (1) 之间距离的平均值 0. 2382(5) nm(其中最长和最短的距离分别为 0. 2302(4) 和 0. 2554(5) nm)。Y (III)离子与 O(5), O(7), O(9)和 N(2)之间距离的平均值 0. 2376(5)nm(其中最长和最短 的距离分别为 0. 2299(5) 和 0. 2557(5) nm)。我们曾经预测过稀土金属离子 Y (III)由于具有 0. 104nm 离子半径和 *d*⁰ 电子结构, 应与氨基多羧酸类配体 (如果结构中所有螯合环都为五元 环时)形成九配位结构的配合物。但是本实验却意外地得到了八配位结构的 Y (III)配合物, 形成

这一结构的原因是受到 *trans*-CYDTA 配体的影响造成的。在所有合成的 Y (III)氨基多羧酸配合 物中(K₃[Y(NTA)₂(H₂O)] · 6H₂O, Na[Y(EDTA)(H₂O)₃] · 5H₂O, K₂[Y(DTPA)(H₂O)] · 7H₂O, K₄[Y₂(HTTHA)₂] · 14H₂O, (NH₄)₂[Y(NH₄TTHA)] · 5H₂O 和 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 等), NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 中的 N(1) - Y (III) - N(2) 之间夹角(69. 60 (16)°) 最小, 与其它配合物相差的范围是 10 ~ 30°, 这本应该导致配位数的增大, 但键长显示 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 中的 Y (III) - O 的距离又是最短的, 与其它配合物相比 平均短 0. 01 ~ 0. 03nm。由此可知 NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O 的 N(1)-Y (III) - N(2) 之间夹角的变小增强了其它 Y (III)-O 的配位键, 使得配位原子之间的排斥力增大, 减少了配位 水的个数。

在标题配合物分子, 晶胞中结晶水与结晶水, 结晶水与 *trans*-CYDTA 配体中的非配位氧原子以及结晶水与配位水之间都形成氢键。整个晶体由配合物分子之间通过氢键连接成的网状构成。

参考文献

- [1] Jurisson S., Berning D., Jia W., Ma D. Chem. Rev., 1993, 93, 1137.
- [2] Widder K. J., Morris R. M., Poore G. et al Proc. Natl. Acad., Sci. U. S. A, 1981, 78, 579.
- [3] Tomlinson E. Int. J. Pharm. Technol. Prod. Manuf., 1983, 4, 49.
- [4] Meares C. F., Wensel P. G. Acc. Chem. Rev., 1984, 17, 202.
- [5] Krenning E. P., Bakker W. H., Kooij P. P. et al Nucl. Med. Biol., 1992, 33, 652.
- [6] WANG Jun(王 君), ZHANG Wei-Qun(张维群), ZHANG Xiang-Dong(张向东) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. of Chinese University), 1998, 19(4), 517.
- [7] Miyoshi K., Wang J., Mizuta T. Inorg. Chim. Acta, 1995, 228, 165.
- [8] Wang Jun(王 君), ZHANG Wei-Qun(张维群), ZHANG Xiang-Dong(张向东) Xiyou Jinshu (Chinese Rare Metals), 1998, 17(3), 213.
- [9] WANG Jun(王 君), ZHANG Wei-Qun(张维群), SONG Xi-Ming(宋溪明), ZHANG Xiang-Dong(张向东)
 Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 1998, 14(1), 96.
- [10]WANG Jun(王 君), GAO Jing-Qun(高敬群), ZHANG Xiang-Dong(张向东) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 1999, 15(1), 135.
- [11]WANG Jun(王 君), ZHANG Xiang-Dong(张向东), MA Rui(马 睿), FAN Da-Min(范大民) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 2001, 17(1), 119.
- [12]WANG Jun(王 君), ZHAO Jin(赵 瑾), ZHANG Xiang-Dong(张向东), GAO Jing-Qun(高敬群) Xiyou Jinshu(Chinese Rare Metals), 2000, 19(4), 1.

Synthesis and Molecular Structure of Eight-Coordinate Complex NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] · 4. 5H₂O

WANG Jun ZHANG Xiang-Dong* FAN Da-Min LING Xiao (Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

In this paper, the molecular and crystal structures of the NH₄[Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂] • 4.5 H₂O(*trans*-CYDTA = *trans*-1, 2-cyclohexanediaminetetraacetic acid) are reported. The crystal data are as follows: Triclinic system, $P\overline{1}$ space group, a = 0.8599(6) nm, b = 1.0021(7) nm, c = 1.4370(9) nm, $\alpha = 88.095(13)^{\circ}$, $\beta = 75.559(1)^{\circ}$, $\gamma = 88.344(12)^{\circ}$, V = 1.1981(14) nm³, Z = 2, M = 708.68, $D_c = 1.570$ g · cm⁻³, $\mu = 2.506$ mm⁻¹ and F(000) = 590. The final R_1 and w R_2 are 0.0571 and 0.1350 for 4205 [$I > 2.0 \sigma(I)$] unique reflections and 0.1007 and 0.1615 for all 4981 reflections, respectively. In the title complex, the anion [Y(*trans*-CYDTA)(H₂O)₂]⁻ has an eight-coordination structure with distorted square antiprism. The *trans*-CYDTA which acts as a hexadentate ligand with four O atoms and two N atoms and two H₂O molecules directly coordinate to central metal Y(II) ion. It can be known that the Y(III) ion can form an eight-coordinate compound with aminopolycarboxylic acid ligands in addition nine-coordination structure.

 Keywords:
 Y (II)
 trans-1, 2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (trans-CYDTA)

 complex
 molecular structure