

乙二胺四乙酸的晶体结构

邵美成 唐曾仁 宋时英 刘同昶 唐有祺*

(北京大学化学系结构化学研究室)

摘 要

乙二胺四乙酸钡晶体属于空间群 C_{2h}^2 。晶胞参数: $a = 19.76 \text{ \AA}$, $c = 8.96 \text{ \AA}$, 晶胞中含有 8 个 $\left\{ \text{Ba}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \right\}$ 。

根据对帕特逊函数 $P(u, v)$, $P\left(u, v, \frac{1}{2}\right)$, $P(v, w)$ 的分析及电子密度函数 $\rho(x, y)$ 和 $\rho(y, z)$ 的验证, 确定重原子放在两套一般等效位置上。但这两套重原子参数间存在着相当特殊的关系, 它们组成了近似于四方底心的分布。

在 $\rho(x, y)$ 函数中扣去重原子贡献后, 函数收敛性显著改善。在改进了 $\rho(x, y)$ 图的基础上, 根据有机分子键长键角的特征以及生成氢键的原则, 引出了轻原子和结晶水的参数。最后, 所引出参数亦得到 $\rho(y, z)$ 图的验证。

结构分析表明: 有机分子对二套重原子中的一套实现了多啮的螯合。但此处的螯合作用与已知 $\text{NiH}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{CoY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的情况颇不相同, 在晶体中并不存在显著分立的螯合离子。

乙二胺四乙酸 (EDTA 或 H_4Y) 由于它在分析化学及其它领域中得到广泛的应用, 现已成为人所熟知的一个螯合剂了。

最早进行探讨 EDTA 及其络合盐结构问题的是 Pfeiffer 和 Schwazenbach 等人^[1-7]。但应用衍射法直接测定 EDTA 及其盐类的结构还在 1958 年以后^[8-12]。由这些结构分析工作得知: 在 $\text{NH}_4\text{CoY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RbCoY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体中存在有六啮五环的螯合离子; 在 $\text{NiH}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体中具有五啮四环一水合的螯合离子; 在 $\text{K}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体中 EDTA 分子对二个 K^+ 中的一个实行了弱螯合; 而 $\text{Rb}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体则是离子性的真盐, 晶体中 EDTA 分子具有伸展的构型; 在 EDTA 晶体中分子基本上也是伸展的, 但分子对二个质子实行了螯合。

由于一般络合剂较难与碱土金属离子络合, 因此 EDTA 碱土金属络合物可观的稳定性特别引起了人们的重视。我们选择 EDTA 钡盐作为结构分析对象是基于如下的考虑: 钡离子半径较大, 另一方面, 在晶体中以 2:1 的比例对 EDTA 引进电价和半径一样的二份钡离子, 估计这二个因素均对螯合不利。我们意图考查一下, 对于 EDTA 这样一个通用型螯合剂, 在比较不利的条件下究竟还能否对金属离子产生螯合作用。

Brintzinger^[13] 曾发现在 EDTA 钡盐溶液中加入钡沉淀剂后, 先沉淀出一份 Ba 而第二份 Ba

本文 1978 年 6 月 23 日收到。

* 河北大学冷恒进同志曾参与本文部分早期的工作。

是用浓硝酸将有机部分破坏后再行沉淀的。据此,他提出了 $\text{Ba}_2\text{Y} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 晶体中一个 Ba 是离子性的,而另一个 Ba 是被螯合的模型。Brintzinger 的实验是有启发性的,但不能认为他的解释有充分的说服力。因原处于情况相似的二种金属离子有可能在沉淀反应过程中变化,以致被沉淀有先后难易之分。

看来,为了要确切地解决是否成螯的机理和澄清结构的某些重要细节,进行晶体结构分析工作是有价值的。

一、实验工作

1. 晶体制备和晶体的一般性质

将 6.75 克碳酸钡加入到含 5 克 EDTA 的 600 毫升沸水溶液中,过滤,将滤液在 $\sim 70^\circ\text{C}$ 水浴上进行浓缩,在容器壁上慢慢生成质量颇佳的晶体。晶体无色透明,多数单晶外形具有由四方柱和四方双锥所组成的聚形。

晶体在空气中颇稳定,不失水,不潮解。晶体难溶于水,不溶于乙醇和苯等有机溶剂。

2. 晶胞参数、空间群与衍射强度

用 CuK_α X 射线摄取了晶体的 Weissenberg 图。证实晶体属四方晶系、晶胞参数

$$a = 19.76 \pm 0.05 \text{ \AA}, \quad c = 8.96 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

空间群为

$$D_{4h}^{19} - P \frac{4}{m} nc \quad \text{或} \quad C_{4v}^2 - P4nc.$$

对强度数据进行了极化因子、Lorentz 因子的修正,用 Wilson 法得出温度因子与比例因子。最后得到了可供计算用的七百多个独立的可观察到的绝对强度数据。

3. 晶体的化学组成

根据 N, Ba, H_2O 三个项目的分析数据及晶体密度 d 值测定,结合晶胞参数可确定晶胞中含有 8 个 $\left\{ \text{Ba}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \right\}$ 。

表 1 分析数据及密度测定

| 项 目 | N | Ba | H_2O | $d(\text{g}/\text{厘米}^3)$ |
|---------------------|-------|--------|----------------------|---------------------------|
| 实验值 | 4.78% | 44.97% | 7.38% | 2.311 |
| 计算值 | 4.61% | 45.19% | 7.41% | 2.309 |
| 文献值 ^[13] | 4.84% | 45.19% | 7.52% | — |

二、计算与分析

1. Patterson 函数与重原子参数

为引出重原子参数,先计算了 Patterson 函数 $P(u, v)$ 和 $P(v, w)$ (图 1 和图 2)。

对于 c 轴投影,晶体将具有 $p4g$ 平面群^[14]的对称性。据此,联系等效原子间的 Harker 峰应按图 3 所示规律分布在 $P(u, v)$ 中。

Ba 在晶体中所占电子比重为 37.6%。原先估计引出重原子参数不会遇到什么困难。但在

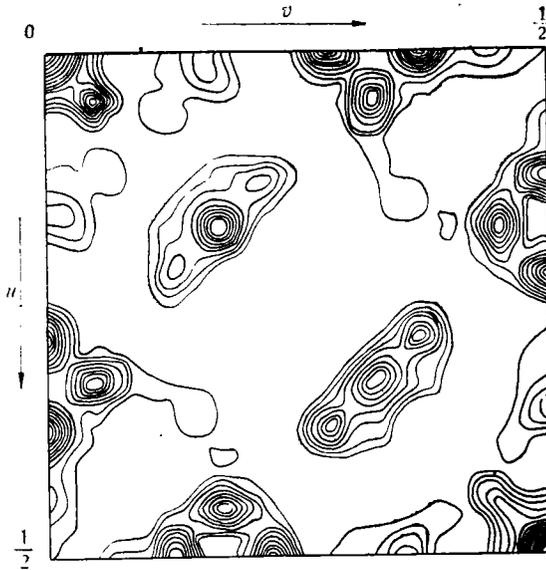


图 1 Patterson 函数 $P(u, v)$

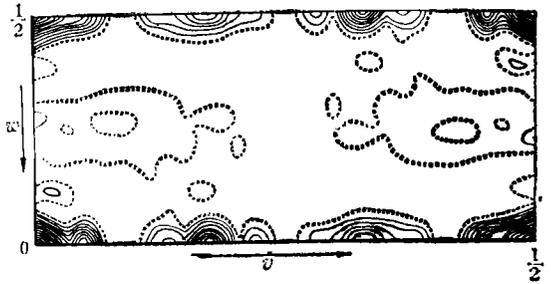


图 2 Patterson 函数 $P(v, w)$

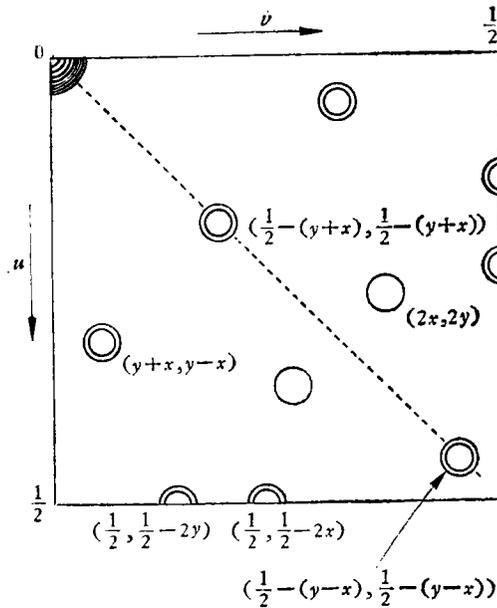


图 3 $P(u, v)$ 中 Harker 峰的分布规律

实际 $P(u, v)$ 图中,除观察到通过 $u = \frac{1}{2}$ 和 $u=v$ 线的严格对称性外,还看到了通过 $u+v = \frac{1}{2}$ 线的一个“假镜面的对称性”。

我们仔细考察了强度数据,发现 $h+k = \text{偶数}$ 的衍射普遍较强。此外注意到 $hk1, hk3, hk5$ 层的强度规律彼此相仿, $hk0, hk2, hk4$ 的强度规律亦相类似。这表明,就重原子的分布而言,晶体具有四方底心的“假对称性”。

为满足产生假对称性的要求,我们逐个并严密地排除了重原子占用国际空间群表^[14]中 C_4^2

的特殊位置、 D_{4h}^2 的一般位置和除 h 以外特殊位置的可能性，而只留下唯一合理的一个方案，即将 16 个 Ba 放在两套 D_{4h}^2 的 h 位置或两套 C_{4v}^2 的一般位置上，但这两套 Ba 的参数应具有特殊关系以产生假对称性。我们取 Ba 参数为：

Ba_甲：

$$\begin{aligned} x, y, 0; \quad \bar{x}, \bar{y}, 0; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}; \\ \bar{y}, x, 0; \quad y, \bar{x}, 0; \quad \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Ba_乙：

$$\begin{aligned} y', x', \frac{1}{2}; \quad \bar{y}', \bar{x}', \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} + y', \frac{1}{2} - x', 0; \quad \frac{1}{2} - y', \frac{1}{2} + x', 0; \\ \bar{x}', y', \frac{1}{2}; \quad x', \bar{y}', \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} + x', \frac{1}{2} + y', 0; \quad \frac{1}{2} - x', \frac{1}{2} - y', 0. \end{aligned}$$

当 $x' \sim x, y' \sim y$ 时，即可解释 $P(u, v), P(v, w)$ 中所有重峰。由 $P(u, v)$ 图读得参数

$$x' \sim x = 0.360, \quad y' \sim y = 0.187.$$

但若令 $x' = x, y' = y$ ，重原子势必对 $h + k = \text{奇数}$ 的衍射毫无贡献，这将给轻原子的分析带来严重困难。我们注意到 $h + k = \text{奇数}$ 的衍射有随衍射角 θ 增加而上升的趋势，这正是两套重原子参数未必全同的迹象。从理论上讲，四方底心既是个假对称性，两套重原子参数全同并无必要。

工作的突破主要由 Harker 截面 $P(u, v, \frac{1}{2})$ 取得(图4)。在此截面中理论上可预期：在 $u = v$ 线上，两套相近 Ba 参数的分化将使 Harker 峰沿线延伸，而 non-Harker 峰其形状应沿与 $u = v$ 线垂直的方向延伸。在实际 $P(u, v, \frac{1}{2})$ 图中靠近四重轴的那个峰分离最明显〔此峰在

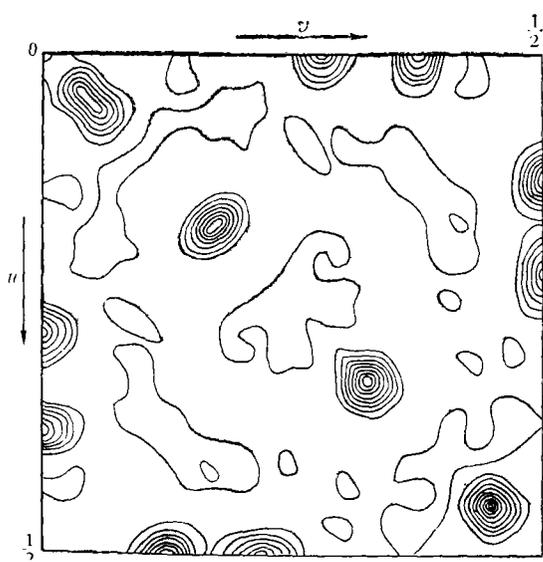


图4 Patterson 函数 $P(u, v, \frac{1}{2})$

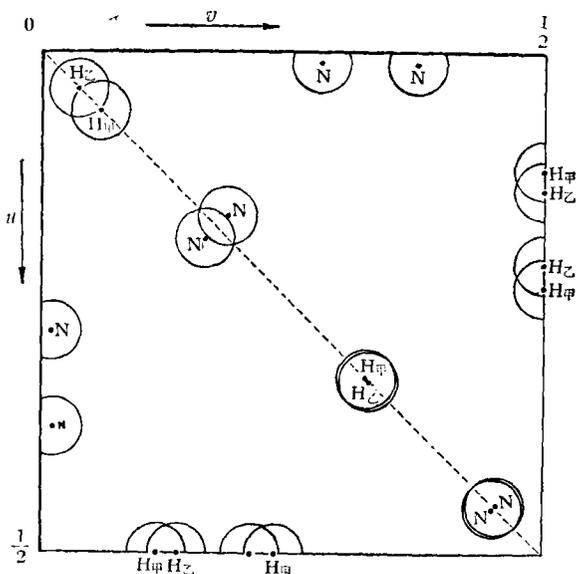


图5 $P(u, v, \frac{1}{2})$ 中 Ba—Ba 峰的理论位置

$P(u, v)$ 中因受原点峰的干扰, 峰的分离受到严重的掩盖, 显然此为 Harker 峰, 而 $u = v$ 线上第二个峰为 non-Harker 峰. 同理, 在 $u = \frac{1}{2}$ 线上应是 Harker 峰, 峰将沿水平方向延伸; 而在 $v = 0$ 线上应为 non-Harker 峰, 峰将沿与 $v = 0$ 线垂直的方向延伸. 据此剖析, 引出参数:

| | x | y | z |
|-----------------|-------|-------|-------|
| Ba _甲 | 0.367 | 0.192 | 0.000 |
| Ba _乙 | 0.182 | 0.355 | 0.500 |

由图 4 和图 5 的对比看出, 所得参数满意地解释了 Patterson 函数中重峰的位置与形状.

若空间群为 C_{4v}^6 , Ba_甲 与 Ba_乙 的 z 参数无必要严格差 0.500. 在后期我们通过尝试法将 Ba_乙 参数 z 调整为 0.515. 调整结果改善了 Ba_乙 与 O、N 原子距离, 也改进了 $|F_{ohl}|$ 与实验值符合程度, 并得到 $\rho(y, z)$ 的证实.

图 6 表示了 Ba 在空间分布上组成“假四方底心”对称性的情况. 以虚线相连的是 $z = 0$ 的 Ba, 其余的是 $z \sim 0.5$ 的 Ba

2. 空间群的归属问题

根据晶胞中有机分子的个数和分子可能具有的对称性, D_{4h}^6 中只有 g 和 h 两个特殊位置需加考虑. 在 $z = 0$ 和 $z = \frac{1}{2}$ 处两个镜面的间距是 4.5 \AA 这个数, 排斥了分子占用 g 位置的可能性. 因分子不处在镜面上而又需维持合理的范德瓦间距, 这是极其困难的. 从理论上不能绝对否定分子占有 h 位置的可能性, 但像 EDTA 这样一个非芳香性的分子受镜面约束的可能性是微乎其微的. 再者, 若分子处在镜面上, 在 $\rho(x, y)$ 图中独立的轻原子峰只会 13 个. 实际图中峰的数量较多. 这就排除了 D_{4h}^6 的方案而证实晶体确属空间群 C_{4v}^6 .

3. 轻原子参数的引出

为了改进 Fourier 级数的收敛性, 我们将极限球内重原子的贡献从电子密度函数中扣去. 图 7 表示出扣除重原子贡献后的差值电子密度函数图.

改进后的 $\rho(x, y)$ 图为引出轻原子参数提供了良好的基础. 为提出合理的 z 参数, 我们也参考了 c 方向的电子密度截面图.

由图 6 可见, 就一层重原子来说, 在二重轴周围重原子围成一个小方框, 在四重轴周围则围成了八边形的大框. 从空间上考虑, 有机分子应在大框内, 分子的极性部分(主要是羧酸根)当靠近框边, 而非极性部分 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 估计会以“背对背”的方式靠近四重轴. 一个结晶水

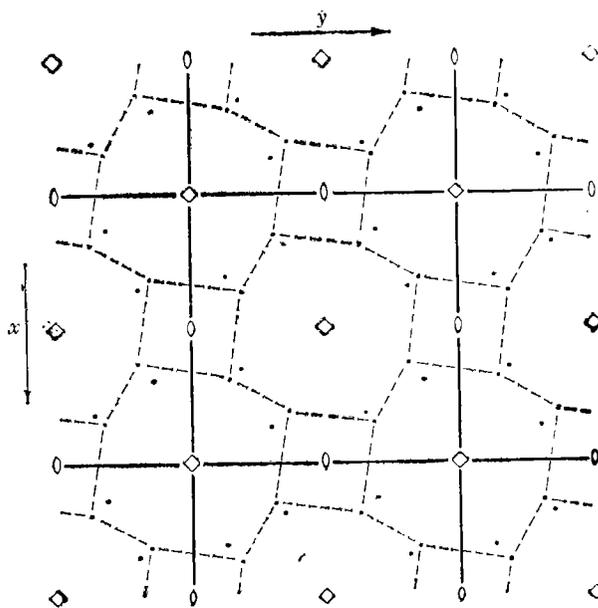
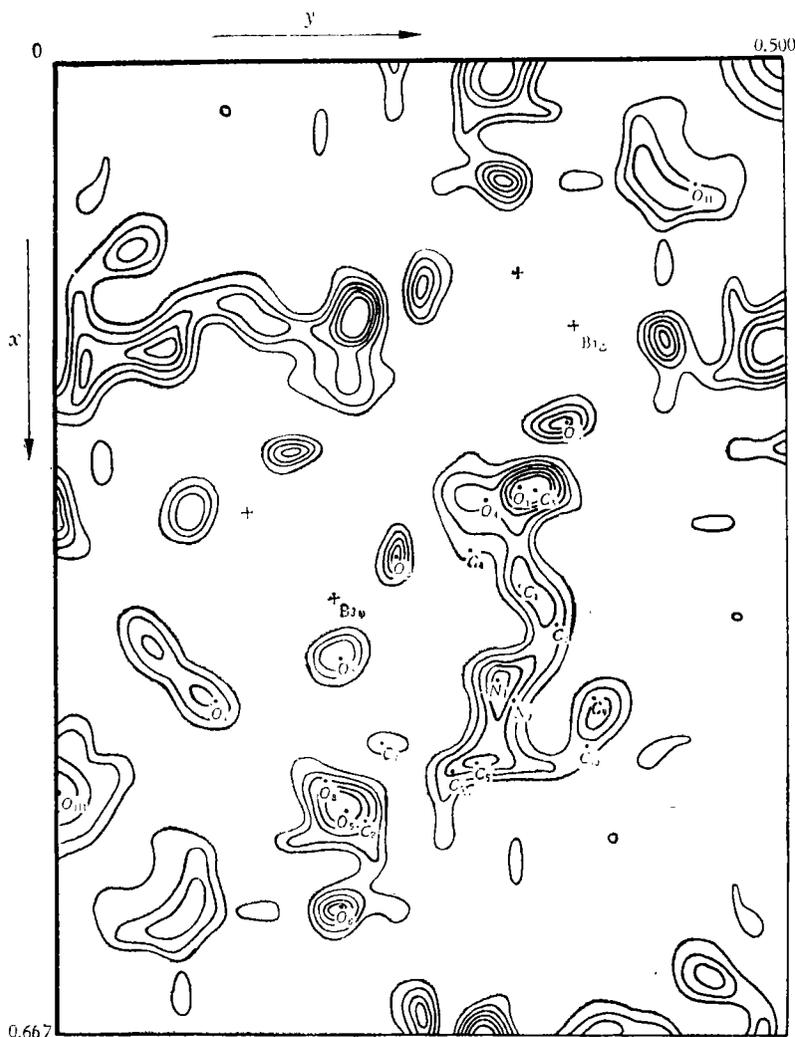


图 6 Ba 在空间分布的情况

图7 差值电子密度函数 $\rho(x, y)$

已肯定放在二重轴上,另二个水分子可填在小方框内,既可与二重轴上水分子以氢键相连,又可填补空间并满足重原子一侧配位的要求。这是对轻原子布局概貌的估计。

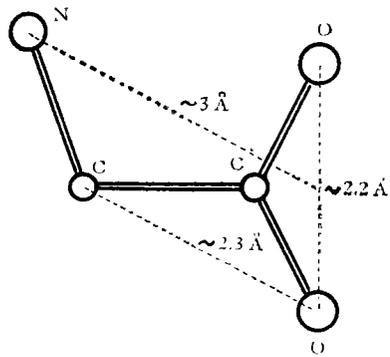


图8 EDTA分子中的一些特征原子间距

根据Ba—O间距应在 $\sim 2.8 \text{ \AA}$ 的要求,在大框附近找到一批氧原子并估计了它们的 z 参数。考虑到羧基中每对氧原子间距是 2.2 \AA (图8),我们将氧原子配成四对。

在以后的步骤中,没有急于去确定C原子的参数。我们认识到,N原子实是EDTA分子的“枢纽”,而N与每对羧氧原子连线中心间距 $\sim 3 \text{ \AA}$ 这个特征值应加以充分利用。据此,以四对氧原子联线的中心为球心,以 3.0 \AA 为半径作了四个球。根据四个球面彼此相交的情况,结合

考虑 $\rho(x, y)$ 中的高峰, 我们确定了 N 原子的位置, 同时也解决了那二个羧基与同一个 N 原子相连接的问题。上述四个球都把靠近四重轴的一个高峰排斥在外, 这一高峰恰恰又在氮峰附近。这使我们深信, 这正是次乙基所在位置。引出其余八个碳原子不很困难, 在过程中考虑了羧基中原子共面的几何特征。

在大局已定情况下, 余下两个结晶水就成‘瓮中之鳖’了。考虑到这两个水分子对 Ba^{+2} 的补充配位作用及最大限度生成氢键原则^[15], 我们提出了水分子的参数。

4. 结构参数的调整与验证

将轻原子参数经适当调整后, 计算了 F_{hko} 及 F_{okl} 。根据所得相角又计算了 $\rho(x, y)$ 与 $\rho(y, z)$ 。在 $\rho(y, z)$ 中 z 参数得到验证, 随后又调整了 Ba_Z 的 z 参数, 得到如图 9 所示的 $\rho(y, z)$ 图。

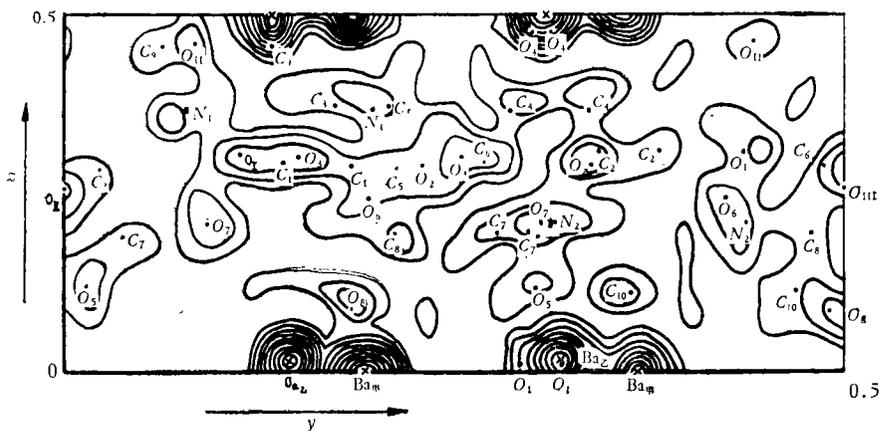


图 9 电子密度函数 $\rho(y, z)$

在表 2 中列出诸原子分数坐标值; 在表 3 和表 4 中列出了衍射点 hko , okl 结构振幅的观察值与计算值。从误差指标 R 值看来, 精确度虽有进一步改进余地, 但结构是可靠的。

表 2 结构参数值

| 原子 | $x \times 10^3$ | $y \times 10^3$ | $z \times 10^3$ | 原子 | $x \times 10^3$ | $y \times 10^3$ | $z \times 10^3$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ba _m | 367 | 192 | 000 | N ₂ | 437 | 312 | 209 |
| Ba _Z | 182 | 355 | 515 | O ₂ | 337 | 232 | 292 |
| O ₁ | 292 | 318 | 013 | O ₄ | 300 | 295 | 477 |
| O ₃ | 247 | 350 | -200 | C ₂ | 382 | 342 | 302 |
| C ₁ | 360 | 317 | -211 | C ₄ | 335 | 285 | 362 |
| C ₃ | 294 | 329 | -125 | O ₆ | 577 | 195 | 242 |
| O ₅ | 513 | 198 | -383 | O ₈ | 490 | 183 | 087 |
| O ₇ | 408 | 195 | -293 | C ₅ | 487 | 270 | 289 |
| C ₅ | 478 | 288 | -217 | C ₉ | 520 | 212 | 198 |
| C ₇ | 465 | 222 | -305 | O _t | 435 | 112 | 307 |
| N ₁ | 421 | 303 | -119 | O ₁₁ | 083 | 440 | 467 |
| C ₉ | 438 | 368 | -043 | O ₁₁₁ | 500 | 000 | 257 |
| C ₁₀ | 468 | 363 | 113 | | | | |

表3 结构振幅观察值 $|F_{hko}|$ 和结构因子计算值 F_{hko}

| h | k | l | $ F_o $ | F_c | h | k | l | $ F_o $ | F_c | h | k | l | $ F_o $ | F_c | h | k | l | $ F_o $ | F_c |
|-----|-----|-----|---------|-------|-----|-----|-----|---------|-------|-----|-----|-----|---------|-------|-----|-----|-----|---------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 308 | -293 | 8 | 1 | 0 | 166 | -166 | 11 | 5 | 0 | 307 | 281 | 13 | 13 | 0 | 110 | 100 |
| 2 | 0 | 0 | 490 | -529 | 8 | 2 | 0 | 150 | -132 | 11 | 6 | 0 | ~ | -34 | 14 | 0 | 0 | 80 | 119 |
| 2 | 1 | 0 | ~ | 50 | 8 | 3 | 0 | ~ | -25 | 11 | 7 | 0 | 339 | -376 | 14 | 1 | 0 | 217 | -171 |
| 2 | 2 | 0 | 60 | -7 | 8 | 4 | 0 | 329 | 337 | 11 | 8 | 0 | 40 | -52 | 14 | 2 | 0 | 135 | -121 |
| 3 | 1 | 0 | 252 | 299 | 8 | 5 | 0 | 183 | 178 | 11 | 9 | 0 | 77 | -75 | 14 | 3 | 0 | ~ | -3 |
| 3 | 2 | 0 | 108 | 107 | 8 | 6 | 0 | 33 | 68 | 11 | 10 | 0 | ~ | 75 | 14 | 4 | 0 | 174 | 185 |
| 3 | 3 | 0 | 530 | -472 | 8 | 7 | 0 | 108 | -79 | 11 | 11 | 0 | 339 | 346 | 14 | 5 | 0 | 147 | 153 |
| 4 | 0 | 0 | 264 | -274 | 8 | 8 | 0 | 395 | -406 | 12 | 0 | 0 | 90 | -119 | 14 | 6 | 0 | 87 | 99 |
| 4 | 1 | 0 | 164 | 165 | 9 | 1 | 0 | 59 | 58 | 12 | 1 | 0 | 66 | 47 | 14 | 7 | 0 | ~ | -41 |
| 4 | 2 | 0 | 249 | 254 | 9 | 2 | 0 | 73 | 76 | 12 | 2 | 0 | ~ | 23 | 14 | 8 | 0 | 331 | -349 |
| 4 | 3 | 0 | 28 | -9 | 9 | 3 | 0 | 76 | -104 | 12 | 3 | 0 | ~ | 20 | 14 | 9 | 0 | ~ | 36 |
| 4 | 4 | 0 | ~ | 26 | 9 | 4 | 0 | 29 | -1 | 12 | 4 | 0 | ~ | 9 | 14 | 10 | 0 | 268 | 295 |
| 5 | 1 | 0 | 150 | -196 | 9 | 5 | 0 | 100 | -73 | 12 | 5 | 0 | ~ | -8 | 14 | 11 | 0 | 146 | -131 |
| 5 | 2 | 0 | 53 | 29 | 9 | 6 | 0 | 106 | -146 | 12 | 6 | 0 | ~ | -50 | 14 | 12 | 0 | 65 | 87 |
| 5 | 3 | 0 | 70 | 51 | 9 | 7 | 0 | 126 | 138 | 12 | 7 | 0 | ~ | -11 | 14 | 13 | 0 | 78 | 63 |
| 5 | 4 | 0 | 32 | 65 | 9 | 8 | 0 | ~ | -3 | 12 | 8 | 0 | 107 | 134 | 14 | 14 | 0 | 338 | -371 |
| 5 | 5 | 0 | 252 | 224 | 9 | 9 | 0 | 52 | -34 | 12 | 9 | 0 | ~ | 0 | 15 | 1 | 0 | 138 | -141 |
| 6 | 0 | 0 | 595 | 565 | 10 | 0 | 0 | 101 | 115 | 12 | 10 | 0 | 80 | -109 | 15 | 2 | 0 | 124 | 78 |
| 6 | 1 | 0 | ~ | 16 | 10 | 1 | 0 | 183 | 189 | 12 | 11 | 0 | ~ | 33 | 15 | 3 | 0 | 197 | 184 |
| 6 | 2 | 0 | 252 | -236 | 10 | 2 | 0 | 180 | 175 | 12 | 12 | 0 | 40 | 30 | 15 | 4 | 0 | 130 | -86 |
| 6 | 3 | 0 | 39 | 40 | 10 | 3 | 0 | 54 | -19 | 13 | 1 | 0 | 119 | 101 | 15 | 5 | 0 | 90 | -84 |
| 6 | 4 | 0 | 135 | -110 | 10 | 4 | 0 | 150 | -129 | 13 | 2 | 0 | 119 | 99 | 15 | 6 | 0 | 139 | 144 |
| 6 | 5 | 0 | 80 | -111 | 10 | 5 | 0 | 103 | -92 | 13 | 3 | 0 | 63 | -41 | 15 | 7 | 0 | ~ | -28 |
| 6 | 6 | 0 | 251 | 217 | 10 | 6 | 0 | 66 | -29 | 13 | 4 | 0 | 70 | -57 | 15 | 8 | 0 | 79 | -100 |
| 7 | 1 | 0 | ~ | 3 | 10 | 7 | 0 | 122 | 127 | 13 | 5 | 0 | 174 | -199 | 15 | 9 | 0 | 40 | -50 |
| 7 | 2 | 0 | 62 | 73 | 10 | 8 | 0 | 256 | 254 | 13 | 6 | 0 | ~ | -23 | 15 | 10 | 0 | 59 | -60 |
| 7 | 3 | 0 | 243 | 289 | 10 | 9 | 0 | ~ | 66 | 13 | 7 | 0 | 256 | 232 | 15 | 11 | 0 | 100 | -106 |
| 7 | 4 | 0 | 165 | -142 | 10 | 10 | 0 | 203 | -136 | 13 | 8 | 0 | ~ | -26 | 15 | 12 | 0 | 163 | 158 |
| 7 | 5 | 0 | 457 | -481 | 11 | 1 | 0 | 140 | -140 | 13 | 9 | 0 | 146 | 116 | 15 | 13 | 0 | 156 | 160 |
| 7 | 6 | 0 | 110 | 113 | 11 | 2 | 0 | 187 | -219 | 13 | 10 | 0 | ~ | 79 | 15 | 14 | 0 | 145 | -157 |
| 7 | 7 | 0 | 213 | 213 | 11 | 3 | 0 | 75 | -58 | 13 | 11 | 0 | 244 | -262 | 15 | 15 | 0 | 147 | -172 |
| 8 | 0 | 0 | 252 | -237 | 11 | 4 | 0 | 95 | 97 | 13 | 12 | 0 | 44 | -88 | 16 | 0 | 0 | 290 | 310 |

有~号者为衍射点黑度等于或小于照相胶片背景的弱衍射

续 表 3

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $ F_0 $ | F_c | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $ F_0 $ | F_c | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $ F_0 $ | F_c | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $ F_0 $ | F_c |
|----------|----------|----------|---------|-------|----------|----------|----------|---------|-------|----------|----------|----------|---------|-------|----------|----------|----------|---------|-------|
| 16 | 1 | 0 | 71 | 71 | 18 | 0 | 0 | 407 | -369 | 19 | 16 | 0 | 135 | 162 | 22 | 2 | 0 | 112 | -76 |
| 16 | 2 | 0 | ~ | -14 | 18 | 1 | 0 | 83 | 61 | 20 | 0 | 0 | ~ | 24 | 22 | 3 | 0 | 113 | 127 |
| 16 | 3 | 0 | ~ | 18 | 18 | 2 | 0 | 177 | 162 | 20 | 1 | 0 | ~ | -6 | 22 | 4 | 0 | 108 | -82 |
| 16 | 4 | 0 | 257 | -238 | 18 | 3 | 0 | ~ | -70 | 20 | 2 | 0 | ~ | 14 | 22 | 5 | 0 | 54 | -43 |
| 16 | 5 | 0 | 130 | -134 | 18 | 4 | 0 | 158 | 139 | 20 | 3 | 0 | ~ | 23 | 22 | 6 | 0 | 156 | 189 |
| 16 | 6 | 0 | 103 | 110 | 18 | 5 | 0 | 70 | 24 | 20 | 4 | 0 | ~ | -25 | 22 | 7 | 0 | 186 | -159 |
| 16 | 7 | 0 | 62 | -68 | 18 | 6 | 0 | 188 | -161 | 20 | 5 | 0 | ~ | 9 | 22 | 8 | 0 | 72 | -53 |
| 16 | 8 | 0 | 124 | 112 | 18 | 7 | 0 | 91 | 93 | 20 | 6 | 0 | ~ | -4 | 22 | 9 | 0 | 217 | 209 |
| 16 | 9 | 0 | ~ | 78 | 18 | 8 | 0 | 101 | 110 | 20 | 7 | 0 | ~ | 36 | 22 | 10 | 0 | ~ | -25 |
| 16 | 10 | 0 | 88 | -75 | 18 | 9 | 0 | 156 | -157 | 20 | 8 | 0 | ~ | -2 | 22 | 11 | 0 | ~ | 11 |
| 16 | 11 | 0 | ~ | 58 | 18 | 10 | 0 | ~ | -56 | 20 | 9 | 0 | 50 | 44 | 22 | 12 | 0 | ~ | -25 |
| 16 | 12 | 0 | 130 | -101 | 18 | 11 | 0 | 98 | 113 | 20 | 10 | 0 | ~ | 35 | 23 | 1 | 0 | ~ | 36 |
| 16 | 13 | 0 | 151 | -154 | 18 | 12 | 0 | 70 | 96 | 20 | 11 | 0 | 142 | -168 | 23 | 2 | 0 | 42 | 45 |
| 16 | 14 | 0 | 174 | 220 | 18 | 13 | 0 | 126 | 153 | 20 | 12 | 0 | ~ | 67 | 23 | 3 | 0 | ~ | -7 |
| 16 | 15 | 0 | 78 | 69 | 18 | 14 | 0 | ~ | 1 | 20 | 13 | 0 | 64 | 47 | 23 | 4 | 0 | 54 | -70 |
| 16 | 16 | 0 | ~ | 83 | 18 | 15 | 0 | 230 | -216 | 20 | 14 | 0 | 107 | -105 | 23 | 5 | 0 | 88 | -111 |
| 17 | 1 | 0 | ~ | -32 | 18 | 16 | 0 | 216 | -214 | 20 | 15 | 0 | 76 | 47 | 23 | 6 | 0 | ~ | -17 |
| 17 | 2 | 0 | 91 | -87 | 18 | 17 | 0 | 91 | 107 | 21 | 1 | 0 | 170 | -178 | 23 | 7 | 0 | 80 | 75 |
| 17 | 3 | 0 | ~ | -22 | 19 | 1 | 0 | 180 | 149 | 21 | 2 | 0 | ~ | 4 | 23 | 8 | 0 | ~ | 35 |
| 17 | 4 | 0 | ~ | 28 | 19 | 2 | 0 | ~ | 39 | 21 | 3 | 0 | 339 | 300 | 23 | 9 | 0 | ~ | 11 |
| 17 | 5 | 0 | 139 | 117 | 19 | 3 | 0 | 298 | -305 | 21 | 4 | 0 | 139 | -116 | 23 | 10 | 0 | 69 | -66 |
| 17 | 6 | 0 | ~ | 29 | 19 | 4 | 0 | 70 | 53 | 21 | 5 | 0 | 49 | -81 | 24 | 0 | 0 | 232 | -224 |
| 17 | 7 | 0 | 141 | -129 | 19 | 5 | 0 | ~ | 67 | 21 | 6 | 0 | 204 | 243 | 24 | 1 | 0 | ~ | -51 |
| 17 | 8 | 0 | ~ | 34 | 19 | 6 | 0 | 156 | -148 | 21 | 7 | 0 | 101 | -140 | 24 | 2 | 0 | 45 | -50 |
| 17 | 9 | 0 | ~ | -20 | 19 | 7 | 0 | 158 | 121 | 21 | 8 | 0 | 84 | -90 | 24 | 3 | 0 | 90 | -112 |
| 17 | 10 | 0 | ~ | -31 | 19 | 8 | 0 | ~ | -26 | 21 | 9 | 0 | 79 | 49 | 24 | 4 | 0 | 176 | 176 |
| 17 | 11 | 0 | 164 | 145 | 19 | 9 | 0 | ~ | -38 | 21 | 10 | 0 | 127 | -98 | 24 | 5 | 0 | 86 | 118 |
| 17 | 12 | 0 | 88 | -83 | 19 | 10 | 0 | 167 | 181 | 21 | 11 | 0 | ~ | -23 | 24 | 6 | 0 | 121 | -104 |
| 17 | 13 | 0 | 149 | -146 | 19 | 11 | 0 | 40 | -51 | 21 | 12 | 0 | 232 | 218 | 24 | 7 | 0 | 75 | 80 |
| 17 | 14 | 0 | 212 | 184 | 19 | 12 | 0 | 161 | -166 | 21 | 13 | 0 | ~ | 55 | 24 | 8 | 0 | ~ | -60 |
| 17 | 15 | 0 | ~ | -24 | 19 | 13 | 0 | ~ | -52 | 21 | 14 | 0 | 76 | -65 | 25 | 1 | 0 | 55 | 69 |
| 17 | 16 | 0 | ~ | -69 | 19 | 14 | 0 | 57 | -51 | 22 | 0 | 0 | 237 | 223 | 25 | 2 | 0 | 56 | -34 |
| 17 | 17 | 0 | 154 | 150 | 19 | 15 | 0 | 171 | 158 | 22 | 1 | 0 | 40 | -65 | 25 | 3 | 0 | 116 | -179 |

$$R = \Sigma |F_0| - |F_c| / \Sigma |F_0| = 0.125$$

表4 结构振幅 $|F_{okl}|$ 的观察值 $|F_o|$ 和计算值 $|F_c|$

| h | k | l | $ F_o $ | $ F_c $ | h | k | l | $ F_o $ | $ F_c $ | h | k | l | $ F_o $ | $ F_c $ | h | k | l | $ F_o $ | $ F_c $ |
|-----|-----|-----|---------|---------|-----|-----|-----|---------|---------|-----|-----|-----|---------|---------|-----|-----|-----|---------|---------|
| 0 | 2 | 0 | 490 | 538 | 0 | 10 | 2 | 62 | 47 | 0 | 20 | 4 | ~ | 31 | 0 | 13 | 7 | 105 | 125 |
| 0 | 4 | 0 | 264 | 273 | 0 | 12 | 2 | 190 | 176 | 0 | 22 | 4 | 244 | 250 | 0 | 15 | 7 | ~ | 50 |
| 0 | 6 | 0 | 595 | 565 | 0 | 14 | 2 | ~ | 52 | 0 | 1 | 5 | ~ | 7 | 0 | 17 | 7 | 177 | 207 |
| 0 | 8 | 0 | 252 | 237 | 0 | 16 | 2 | 290 | 276 | 0 | 3 | 5 | 32 | 30 | 0 | 19 | 7 | 110 | 128 |
| 0 | 10 | 0 | 101 | 114 | 0 | 18 | 2 | 348 | 338 | 0 | 5 | 5 | 90 | 115 | 0 | 0 | 8 | 460 | 421 |
| 0 | 12 | 0 | 90 | 113 | 0 | 20 | 2 | ~ | 28 | 0 | 7 | 5 | 80 | 124 | 0 | 2 | 8 | 255 | 229 |
| 0 | 14 | 0 | 80 | 121 | 0 | 22 | 2 | 283 | 280 | 0 | 9 | 5 | ~ | 38 | 0 | 4 | 8 | 230 | 195 |
| 0 | 16 | 0 | 290 | 310 | 0 | 24 | 2 | 204 | 193 | 0 | 11 | 5 | 110 | 134 | 0 | 6 | 8 | 394 | 312 |
| 0 | 18 | 0 | 407 | 366 | 0 | 1 | 3 | ~ | 39 | 0 | 13 | 5 | 125 | 98 | 0 | 8 | 8 | ~ | 91 |
| 0 | 20 | 0 | ~ | 22 | 0 | 3 | 3 | 65 | 59 | 0 | 15 | 5 | ~ | 38 | 0 | 10 | 8 | ~ | 101 |
| 0 | 22 | 0 | 237 | 219 | 0 | 5 | 3 | 70 | 175 | 0 | 17 | 5 | 197 | 237 | 0 | 12 | 8 | 105 | 117 |
| 0 | 24 | 0 | 232 | 228 | 0 | 7 | 3 | 102 | 100 | 0 | 19 | 5 | 206 | 178 | 0 | 14 | 8 | ~ | 56 |
| 0 | 1 | 1 | 140 | 114 | 0 | 9 | 3 | 68 | 47 | 0 | 21 | 5 | 157 | 118 | 0 | 16 | 8 | 150 | 208 |
| 0 | 3 | 1 | 60 | 59 | 0 | 11 | 3 | 75 | 37 | 0 | 0 | 6 | 585 | 552 | 0 | 18 | 8 | 230 | 279 |
| 0 | 5 | 1 | 70 | 107 | 0 | 13 | 3 | 106 | 99 | 0 | 2 | 6 | 298 | 303 | 0 | 1 | 9 | ~ | 55 |
| 0 | 7 | 1 | ~ | 60 | 0 | 15 | 3 | 110 | 86 | 0 | 4 | 6 | 260 | 282 | 0 | 3 | 9 | ~ | 50 |
| 0 | 9 | 1 | 60 | 75 | 0 | 17 | 3 | 240 | 236 | 0 | 6 | 6 | 264 | 287 | 0 | 5 | 9 | ~ | 108 |
| 0 | 11 | 1 | ~ | 35 | 0 | 19 | 3 | 138 | 143 | 0 | 8 | 6 | 160 | 135 | 0 | 7 | 9 | 115 | 129 |
| 0 | 13 | 1 | 80 | 80 | 0 | 21 | 3 | 170 | 159 | 0 | 10 | 6 | ~ | 36 | 0 | 9 | 9 | ~ | 28 |
| 0 | 15 | 1 | ~ | 26 | 0 | 23 | 3 | 294 | 324 | 0 | 12 | 6 | 95 | 145 | 0 | 11 | 9 | 134 | 143 |
| 0 | 17 | 1 | 144 | 219 | 0 | 0 | 4 | 720 | 833 | 0 | 14 | 6 | ~ | 33 | 0 | 0 | 10 | 442 | 497 |
| 0 | 19 | 1 | 110 | 204 | 0 | 2 | 4 | 336 | 337 | 0 | 16 | 6 | 175 | 192 | 0 | 2 | 10 | 225 | 197 |
| 0 | 21 | 1 | 80 | 134 | 0 | 4 | 4 | 302 | 302 | 0 | 18 | 6 | 258 | 267 | 0 | 4 | 10 | 220 | 180 |
| 0 | 23 | 1 | 273 | 298 | 0 | 6 | 4 | 420 | 367 | 0 | 20 | 6 | ~ | 17 | 0 | 6 | 10 | 275 | 251 |
| 0 | 25 | 1 | ~ | 104 | 0 | 8 | 4 | 150 | 134 | 0 | 1 | 7 | ~ | 16 | 0 | 8 | 10 | ~ | 37 |
| 0 | 0 | 2 | 495 | 588 | 0 | 10 | 4 | ~ | 75 | 0 | 3 | 7 | ~ | 37 | 0 | 10 | 10 | ~ | 57 |
| 0 | 2 | 2 | 260 | 341 | 0 | 12 | 4 | 90 | 133 | 0 | 5 | 7 | 176 | 196 | 0 | 1 | 11 | ~ | 16 |
| 0 | 4 | 2 | 365 | 392 | 0 | 14 | 4 | ~ | 68 | 0 | 7 | 7 | 154 | 146 | 0 | 3 | 11 | ~ | 33 |
| 0 | 6 | 2 | 530 | 442 | 0 | 16 | 4 | 262 | 267 | 0 | 9 | 7 | ~ | 35 | | | | | |
| 0 | 8 | 2 | 170 | 150 | 0 | 18 | 4 | 290 | 306 | 0 | 11 | 7 | 180 | 165 | | | | | |

$$R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.134$$

三、结构的描述与讨论

1. 重原子配位情况

钡离子半径大因而具有较高配位数。Ba_Z 配位数为 8，配位键距由 2.6 至 3.1 Å。Ba_M 配位数为 10，配位键距由 2.6—3.3 Å (图 10, 图 11)。

从 Ba 配位原子的来源可发现两套 Ba 有较大差别：除结晶水外，Ba_Z 的 7 个配位由四个不同方向的有机分子提供；但 Ba_M 的配位，除结晶水外，却是由两个有机分子提供的，而其中一个有机分子集中向同一个 Ba_M 提供了包括氮原子在内的六个配位原子。由此看来，Ba_M 基本上是被螯合的，而 Ba_Z 基本上是非螯合的。

当然也应注意，此处的螯合与 NiH₂Y·H₂O 和 NH₄CoY·2H₂O 等晶体中的情况有所不同。在这些晶体中，有机分子与金属离子形成分立明显的螯合离子，EDTA 与金属离子不仅是螯合

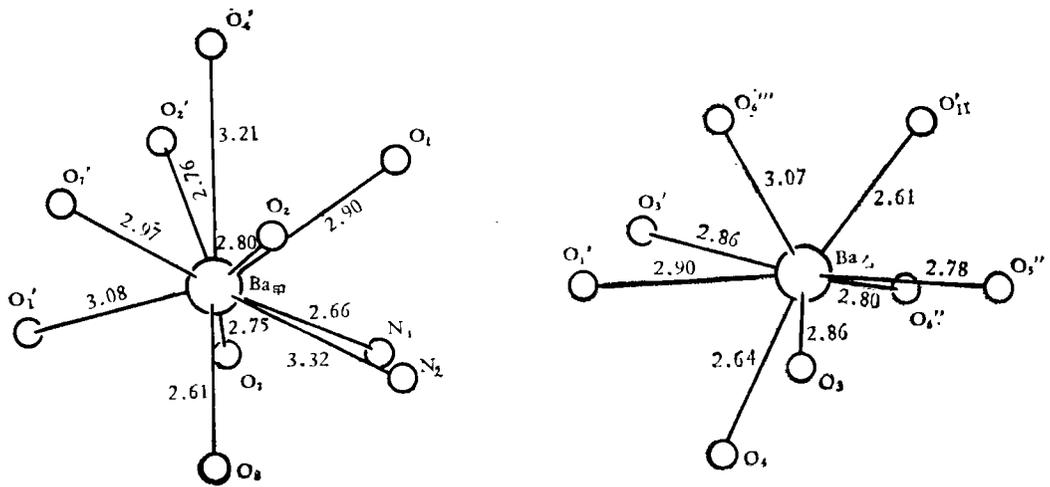


图 10 重原子的配位情况

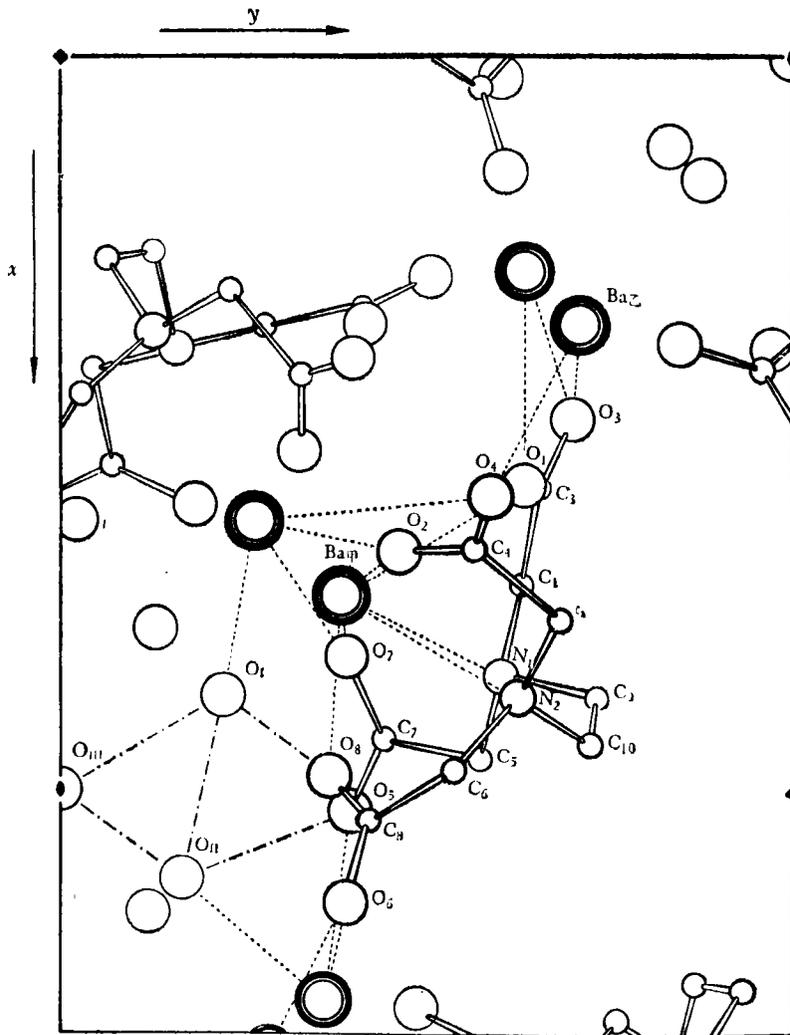


图 11 晶体结构在(001)平面中的投影
(图中 ---- 为电价键, - - - 为氢键, == 为共价键)

而且是“抱合”。而在 EDTA 钡盐中, EDTA 对金属离子也实现了多啮的螯合, 但晶体中并不存在明显分立的螯合离子, 而是采取了“螯而不抱”的结合形式。这种络合形态肯定与引进两份同样电价的金属离子和离子半径较大的因素有关。

2. 有机分子键长、键角与构象

有机分子内共价键长、键角都合理。C—O 键长在 1.22 至 1.29 Å 范围内, C—C 键在 1.52 至 1.56 Å 范围内, N—C 键在 1.46 至 1.49 Å 范围内。键角偏离标准值不超过 6.5° (表 5)。

表 5 有机分子的键长与键角

| 键 长 | Å | 键 长 | Å | 键 长 | Å |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| O ₁ -C ₂ | 1.25 ₀ | O ₂ -C ₃ | 1.22 ₁ | C ₁ -C ₃ | 1.53 ₃ |
| O ₁ -C ₃ | 1.22 ₀ | O ₄ -C ₄ | 1.25 ₇ | C ₅ -C ₇ | 1.54 ₀ |
| O ₅ -C ₇ | 1.27 ₀ | O ₆ -C ₈ | 1.23 ₅ | C ₂ -C ₄ | 1.55 ₅ |
| O ₇ -C ₇ | 1.25 ₁ | O ₈ -C ₈ | 1.29 ₁ | C ₆ -C ₈ | 1.55 ₀ |
| N ₁ -C ₁ | 1.48 ₇ | N ₂ -C ₇ | 1.49 ₂ | C ₉ -C ₁₀ | 1.52 ₂ |
| N ₁ -C ₃ | 1.45 ₈ | N ₂ -C ₆ | 1.47 ₆ | | |
| N ₁ -C ₉ | 1.49 ₂ | N ₂ -C ₁₀ | 1.45 ₉ | | |

| 键 角 | 度 | 键 角 | 度 | 键 角 | 度 |
|---|--------|--|--------|--|--------|
| ∠O ₁ C ₂ O ₃ | 125.2 | ∠O ₁ C ₃ C ₁ | 119.7° | ∠O ₃ C ₃ C ₁ | 115.1° |
| ∠O ₃ C ₃ O ₇ | 124.1° | ∠O ₄ C ₇ C ₅ | 118.1° | ∠O ₇ C ₇ C ₅ | 117.8° |
| ∠O ₂ C ₄ O ₄ | 125.0° | ∠O ₂ C ₃ C ₁ | 115.1° | ∠O ₄ C ₄ C ₂ | 119.9° |
| ∠O ₆ C ₈ O ₈ | 122.8° | ∠O ₆ C ₈ C ₆ | 114.5° | ∠O ₈ C ₈ C ₆ | 119.9° |
| ∠N ₁ C ₁ C ₃ | 116.1° | ∠N ₁ C ₃ C ₇ | 110.5° | ∠N ₁ C ₉ C ₁₀ | 116.8° |
| ∠N ₂ C ₂ C ₄ | 109.9° | ∠N ₂ C ₆ C ₄ | 116.2° | ∠N ₂ C ₁₀ C ₉ | 115.0° |
| ∠C ₁ N ₁ C ₃ | 109.3 | ∠C ₄ N ₁ C ₇ | 106.0° | ∠C ₉ N ₁ C ₁ | 106.0° |
| ∠C ₂ N ₁ C ₆ | 116.1° | ∠C ₈ N ₂ C ₁₀ | 113.2° | ∠C ₁₀ N ₂ C ₂ | 111.1° |

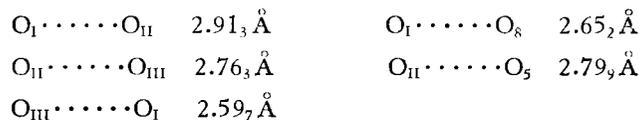
EDTA 四个羧基配位很有规律。每个羧基氧都各对外提供两次配位。这些配位的取向和分布均属合理。

Ba₂Y · 2 $\frac{1}{2}$ H₂O 晶体中, EDTA 分子没有像离子性真盐 Rb₂Y · 2H₂O^[10] 中的 EDTA 分子那样采取比较伸展的构象, 而基本上是顺式的构象, 两个氮原子和四个羧基都在次乙基的同一侧。

我们注意归纳了有关 EDTA 螯合物的一些规律性。在具有六啮强螯合的 NH₃CoY · 2H₂O 晶体^[9]和具有五啮较强螯合的 NiH₂Y · H₂O 晶体^[6]中, 二个氮原子实际间距值分别为 2.72 Å 和 2.88 Å, 比较接近顺式乙二胺中氮原子间距的计算值 2.51 Å。而在 EDTA 具有伸展或较伸展构象, 并不对金属离子产生螯合的 Rb₂Y · 2H₂O 和 H₄Y 晶体^[10,11]中, 氮原子间距值分别为 3.73 Å 和 3.29 Å, 接近或比较接近反式乙二胺中氮原子间距计算值 3.75 Å。显然, EDTA 分子的顺式构象是螯合金属离子的一种形态, 而反映分子构象顺式成分的氮原子间距值, 可以作为衡量螯合水平的一个很好的标志。在 Ba₂Y · 2 $\frac{1}{2}$ H₂O 晶体中, 具有中等氮原子间距值 2.96 Å, 正可说明此晶体中 EDTA 分子具有中等的螯合水平。这里存在的是介于强螯合与非螯合之间的一种过渡形态。

3. 结晶水的配位与生成氢键情况

三种结晶水的配位数都是 4。处于二重轴上的 O_{III} 以大致四面体向的 4 个氢键与 O_I , O_{II} 相连。 O_I 与 O_{II} 对 Ba^{+2} 起了补充配位的作用。它们除各与一个 Ba^{+2} 配位和与 O_{III} 相连外, 彼此间生成氢键, 并分别通过氢键各与一个羧基中的氧原子相连。晶体中所有质子都参与了氢键。五个氢键键长如下:



四、几点结论和意见

1. 结构分析过程中, 在三维衍射数据基础上将具有假对称性联系的两套重原子参数进行分离的措施, 是比较关键的一个步骤。

2. 晶体中在引进两份钡离子和离子半径大的不利条件下, EDTA 仍对金属离子产生了多齿的螯合。据此, EDTA 具有相当强的螯合能力、碱土金属 EDTA 络合物具有较高的稳定性等, 都得以阐明。可预期在诸如 EDTA 钙盐、单钡盐中, 由于条件改善, 肯定将存在更强一些的螯合作用。

3. 在晶体学上处于有假对称性联系的二套重原子在结构化学上却处于不同的地位(其中一种钡离子是被螯合的, 另一种基本上是非螯合的), 这一点是引人入胜的。结构分析结果能满意地阐明二种钡在化学性质上的差异(Brintzinger 实验)。另一方面, 因不存在显著分立的螯合离子, Ba^{+2} 与有机分子是交错结合的, 此可说明晶体物理性质具有低溶解度的特点。

4. 晶体中 EDTA 对金属离子的螯合采取了“螯而不抱”的特殊形式, 这是强螯合与非螯合间的一种过渡形态¹⁾。

我们已看到, 螯合剂 EDTA 分子与被螯合金属离子间实现结合的形式是丰富多样的。在非螯合与强螯合之间是通过一系列中间形态而实现过渡的。我们认为, 系统地了解和研究螯合剂成螯的规律对实践是有一定指导意义的。

参 考 文 献

- [1] Pfeiffer, P. & Offermann, W., *Ber.*, **75B** (1942), 1.
- [2] Pfeiffer, P. & Simons, H., *ibid.*, **76B**(1943), 847.
- [3] Schwarzenbach, G. & Aekermann, H., *Helv. Chim. Acta.*, **30**(1947), 1798.
- [4] Schwarzenbach, G., *ibid.*, **32** (1949), 839.
- [5] Pfeiffer, P., *Z. Anorg. Chem.*, **258**(1949), 247.
- [6] Schwarzenbach, G., Gut, R. & Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta.*, **37**(1954), 937.
- [7] Moeller, T., Moss, F. A. J. & Marshall, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(1955), 3182.
- [8] Smith, G. S. & Hoard, J. L., *ibid.*, **81** (1959), 556.
- [9] Weakliem, H. A. & Hoard, J. L., *ibid.*, **51** (1959), 549.
- [10] Cotrait, M., *Acta. Cryst.*, **B26**(1970), 1152.
- [11] Cotrait, M., *ibid.*, **B28**(1972), 781.
- [12] 邵美成等, 北京大学学报(自然科学版), 1973, **1** 101.
- [13] Brintzinger, H. & Munkelt, S., *Z. Anorg. Chem.*, **256** (1948), 65.
- [14] International Table for X-Ray Crystallography, 1952. Vol. 1.
- [15] 唐有祺, 结晶化学, 高等教育出版社, 1957.

1) 在 $K_2H_2Y \cdot 2H_2O$ 晶体中也出现“螯而不抱”和具有中等氮原子间距值的情况, 详见文献[12]。