

二羟基丙二酸根乙二胺合铂的 分子结构及晶体结构

徐筱杰 张泽莹

(北京大学物理化学研究所)

唐雯霞

(南京大学络合物研究所)

1981年5月11日收到

提 要

用 SYNTEX P3/R3 四圆衍射仪收集到 1672 个独立衍射点。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a = 4526(15)\text{\AA}$, $b = 6.0947(8)\text{\AA}$, $c = 10.1854(15)\text{\AA}$, $\alpha = 106.48(1)^\circ$, $\beta = 103.65(1)^\circ$, $\gamma = 79.12(1)^\circ$, $z = 2$ 。用 Patterson 法得到重原子铂的坐标参数, 用 Fourier 法得到全部非氢原子的坐标参数。用块矩阵最小二乘法修正, 最后的 R 因子为 0.055。铂采取 d^2sp^3 杂化轨函成键及六配位八面体构型。

一、前 言

近年来铂络合物的抗癌作用的研究受到重视^[1-4], 但比较集中于研究二价铂络合物的抗癌作用。自从 Tobe 发现某些二羟基四价铂络合物具有较高的水溶性及抗癌活性^[5], 四价铂络合物抗癌作用才逐渐受到重视。南京大学络合物研究所合成了一系列铂络合物并研究了它们的抗癌活性^[6]。北京大学物理化学研究所与该所合作测定了其中一些铂络合物的晶体结构。我们的工作测定二羟基丙二酸根乙二胺合铂的晶体结构。

二、衍射实验及晶体学参数

$[\text{Pt}(\text{en})(\text{mal})(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体是由南京大学络合物化学研究所提供的。用 SYNTEX P3/R3 四圆衍射仪收集强度数据。MoK α 射线经石墨单色器后的波长为 $0.71069\text{\AA}$, 以 $\theta-2\theta$ 扫描方式及 $4-29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ 不同的扫描速度在 $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内收集到 $I \geq 1.96\sigma(I)$ 的 1672 个独立衍射点。以 50 点为周期选用两个参考反射点来监控晶体及仪器的稳定性。在 $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内均匀选取 10 个衍射点做 10 条吸收曲线进行吸收校正。

得到的强度经 PL 校正后用 Wilson 统计法得到比例因子 $K = 0.2665$, 整体温度因子 $B = 0.78$ 及 $|E|$ 的统计分布值。 E 值的分布规律非常接近对称中心晶体理论分布值^[7]。

$\text{Pt}[(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a = 8.4526(15) \text{ \AA}$, $b = 6.0947(8) \text{ \AA}$, $c = 10.1854(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.48(1)$, $\beta = 103.65(1)$, $\gamma = 79.12(1)$, $z = 2$. $F(000)$ 为 384, 晶胞体积 $v = 484.7 \text{ \AA}^3$, 计算密度 $d = 2.80 \text{ g/cm}^3$, 吸收系数 $\mu = 150.5 \text{ cm}^{-1}(\text{Mo})$.

三、结构的测定及修正

用 Patterson 法得到重原子铂的坐标参数. 从 Fourier 图及差值 Fourier 图得到其他非氢原子的坐标参数. 得到两套坐标参数是由对称中心所联系的, 从而证实晶体属 $P\bar{1}$ 空间群. 初始结构的 $R(=\Sigma\Delta F/\Sigma F_0) = 0.157$. 经非氢原子坐标参数, 比例因子及各向同性温度因子的块矩阵最小二乘法修正后 R 值降为 0.096. 从差值 Fourier 图得到氢原子的坐标参数. 固定氢原子的坐标参数, 只投入氢原子的各向同性热参数及非氢原子各向异性热参数及坐标参数一起修正. 最后的 R 值为 0.055. 非氢原子的坐标参数列于表 1, 热参数列于表 2. 表 3、表 4 为键长、键角数据. 表 5 为氢键距离, 表 6 为平面方程数据.

表 1

原子	$X(SD)$	$Y(SD)$	$Z(SD)$	原子	$X(SD)$	$Y(SD)$	$Z(SD)$
Pt	0.04757(6)	0.41832(9)	0.24085(5)	O ₁	0.2595(16)	0.3932(22)	0.1641(12)
N ₁	0.8328(19)	0.4636(24)	0.3074(15)	O ₂	0.5143(16)	0.3069(35)	0.1810(17)
N ₂	0.9556(16)	0.7154(29)	0.1784(15)	O ₃	0.3304(15)	-0.1113(22)	0.3841(14)
C ₁	0.3961(19)	0.3062(31)	0.2239(18)	O ₄	0.1288(13)	0.1206(22)	0.3043(13)
C ₂	0.4117(20)	0.2103(31)	0.3484(18)	O ₅	0.9496(15)	0.2285(17)	0.0515(13)
C ₃	0.2853(20)	0.0542(28)	0.3435(17)	O ₆	0.1384(18)	0.6132(20)	0.4314(14)
C ₄	0.7554(23)	0.7090(29)	0.3133(19)	O ₇	0.3789(19)	0.7945(42)	0.0728(19)
C ₅	0.7783(21)	0.7607(37)	0.1820(18)				

表 2

$$\exp(-B_1a^*h^2/4 - B_{22}b^*k^2/4 - B_{33}c^*l^2/4 - B_{12}a^*b^*hk/2 - B_{13}a^*c^*hl/2 - B_{23}b^*c^*kl/2)$$

原子	B_1	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Pt	1.03(2)	0.86(2)	0.45(2)	-0.30(2)	0.25(2)	0.02(2)
N ₁	2.6(7)	1.1(5)	1.1(16)	0.0(5)	0.3(5)	0.2(5)
N ₂	1.5(6)	3.7(8)	0.8(6)	-0.6(5)	0.4(5)	-0.2(5)
C ₁	0.6(6)	2.7(7)	1.3(7)	-0.0(5)	-0.2(5)	0.6(6)
C ₂	0.6(6)	3.1(8)	1.5(7)	-0.9(5)	-0.6(5)	0.7(6)
C ₃	1.5(7)	1.0(7)	0.0(6)	-0.1(5)	0.3(5)	0.2(5)
C ₄	2.4(7)	1.1(7)	1.8(8)	0.4(6)	1.4(6)	0.7(6)
C ₅	1.2(7)	4.2(9)	1.0(6)	0.3(6)	-0.0(5)	0.8(4)
O ₁	2.3(5)	2.8(6)	0.7(5)	-0.5(4)	-0.2(4)	0.8(4)
O ₂	0.7(5)	9.0(4)	3.6(8)	-1.6(6)	-0.0(5)	3.6(8)
O ₃	1.8(5)	2.4(5)	2.2(6)	-0.5(4)	0.4(4)	0.9(5)
O ₄	0.4(4)	3.2(6)	1.5(5)	-1.0(4)	-0.3(4)	0.4(4)
O ₆	5.4(7)	1.0(5)	1.9(6)	-2.6(5)	1.0(5)	-0.2(4)
O ₇	1.8(6)	10.0(5)	3.0(8)	-0.7(8)	0.0(6)	0.6(9)

* 热参数值需乘 $10^3(\text{\AA}^2)$.

四、结构描述及讨论

用 ORTEP 程序画出的分子构型示于图 1, 分子在晶胞中的堆积示于图 2. 图 3 表示晶体结构在 (010) 面上的投影及氢键网.

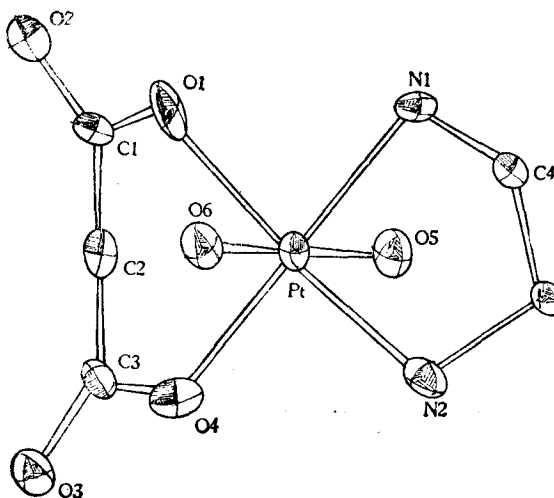


图 1 分子构型

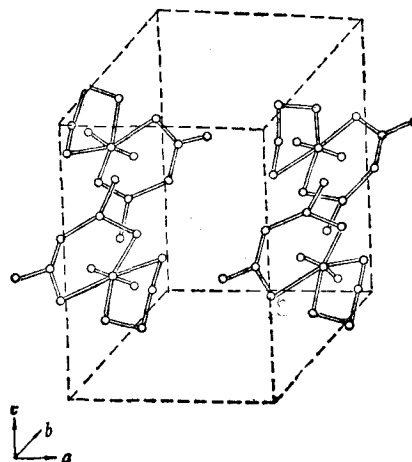


图 2 晶胞中分子的堆积

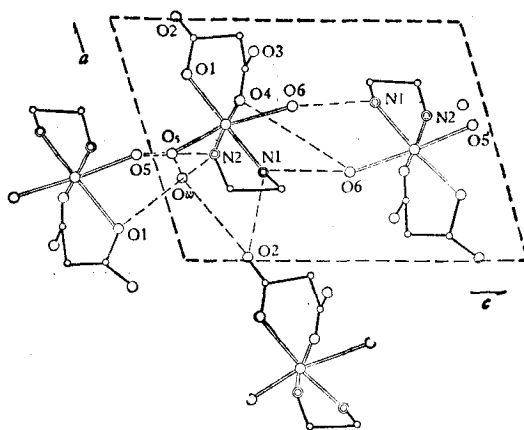


图 3 晶体结构在 (010) 面上的投影

铂(IV)采用 d^2sp^3 杂化轨函成键取六配位八面体构型. 乙二胺及丙二酸均为二齿整合配位体. 乙二胺与铂整合后成五元环构型, N 采取不等性杂化, C_4, C_5 为 sp^3 杂化取四面体向, 五元环上诸原子不共面. 键角 $\angle N_1PtN_2$ 为 $84.8^\circ(6)$.

丙二酸与铂整合后成六元环构型, C_1, C_3 为 sp^2 杂化, 取平面三角形构型. C_2 为 sp^3 杂化取四面体向. 从表 6 平面方程数据看, O_1, O_4, C_3, C_1 共面. C_2 , 铂偏离平面, 其垂直距离分别为 $0.5606 \text{ \AA}$ 及 $0.5921 \text{ \AA}$, 说明六元环为船型构型. 五元环及六元环的双面角为 9.10° . O_1, O_4 的理论距离为 $2.20 \text{ \AA}$, 小于两个氧原子的范氏半径和 $2.8 \text{ \AA}$, 空间效应使

表 3

铂的八面体配位		丙 二 酸		乙 二 胺	
键	键长 Å(SD)	键	键长 Å(SD)	键	键长 Å(SD)
Pt—O ₁	2.00(1)	O ₁ —C ₁	1.33(2)	N ₁ —C ₄	1.51(3)
Pt—O ₄	2.04(1)	O ₂ —C ₁	1.18(2)	N ₁ —C ₅	1.48(3)
Pt—O ₅	2.02(1)	O ₃ —C ₃	1.16(2)	C ₄ —C ₅	1.52(3)
Pt—O ₆	2.03(1)	O ₄ —C ₃	1.31(2)		
Pt—N ₁	2.03(2)	C ₁ —C ₂	1.51(3)		
Pt—N ₂	2.04(2)	C ₂ —C ₃	1.54(3)		

表 4

键 角	度 (SD)	键 角	度 (SD)	键 角	度 (SD)
O ₁ —Pt—O ₄	92.4(5)	N ₂ —Pt—N ₁	84.8(6)	O ₁ —Pt—O ₆	94.6(6)
C ₁ —O ₁ —Pt	121.9(11)	Pt—N ₁ —C ₄	107.8(11)	O ₆ —Pt—N ₂	88.7(6)
C ₂ —C ₁ —O ₁	119.8(16)	N ₁ —C ₄ —C ₅	106.1(15)	N ₁ —Pt—O ₅	91.2(6)
C ₃ —C ₂ —C ₁	118.2(15)	C ₄ —C ₅ —N ₂	108.3(16)	O ₅ —Pt—O ₄	89.0(5)
C ₄ —C ₃ —C ₂	119.2(15)	C ₅ —N ₂ —Pt	107.4(12)	O ₅ —Pt—O ₆	178.2(5)
C ₃ —O ₄ —Pt	121.8(11)	五元环内角和	514.4	O ₁ —Pt—N ₁	174.8(6)
六元环内角和	693.3	O ₂ —C ₁ —C ₂	120.0(18)	N ₂ —Pt—O ₄	177.3(6)
O ₆ —Pt—O ₄	91.8(5)	O ₂ —C ₁ —O ₁	120.2(18)	O ₁ —Pt—N ₂	84.8(6)
O ₄ —C ₃ —O ₅	121.3(16)	O ₂ —C ₁ —C ₂	120.0(18)	N ₁ —Pt—O ₄	92.6(6)
		O ₃ —C ₃ —C ₂	119.3(16)	N ₁ —Pt—O ₆	87.0(6)

表 5

O _w —O ₅ (2110)*	2.78(2)	O _w —O ₂ (2210)	2.81(3)	O ₄ —O ₆ (1—100)	2.92(2)
O ₁ —O ₅	2.77(2)	N ₁ —O ₂	2.91(2)	N ₁ —O ₆ (2411)	2.78(2)
O ₅ —N ₂ (2210)	2.77(2)	O ₅ —O ₅ (2200)	2.73(2)	N ₂ —O ₄ (1010)	2.93(2)
N ₂ —O ₁	2.87(2)				

* (ABCD) 中 $A \begin{cases} = 1 & X, Y, Z, \\ = 2 & \bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}; \end{cases}$ B, C, D 分别表示沿 a, b, c 轴移动的周期数。

表 6

平 面	平面 I O ₅ O ₆ O ₁ N ₁ Pt	平面 II O ₄ O ₁ N ₁ N ₂ Pt	平面 III N ₂ O ₆ O ₄ O ₅ Pt	平面 IV O ₁ O ₂ O ₅ O ₄ C ₁ C ₂ C ₃	平面 V C ₁ C ₃ N ₁ N ₂ Pt
原子与平面的 垂直偏离(Å)	O ₅ -0.0261	O ₄ 0.0004	N ₂ -0.0171	O ₁ 0.0512	C ₄ -0.8263
	O ₆ -0.0246	O ₁ 0.0113	O ₆ 0.0029	O ₃ 0.2903	C ₅ 0.1436
	O ₁ 0.0449	N ₁ 0.0112	O ₄ -0.0169	C ₁ -0.0433	N ₁ 0.1015
	N ₁ 0.0447	N ₂ -0.0005	O ₅ 0.0032	C ₃ -0.0171	N ₂ 0.3195
	Pt -0.0389	Pt -0.0223	Pt 0.0279	O ₂ 0.2753	Pt 0.2616
				O ₄ 0.0042	
				C ₂ -0.5606	
				Pt -0.5921	
双面角 (°)	I-II 88.76, I-III 88.64, II-III 92.65, IV-V 9.10				

O₁ 与 O₄ 稍微错开, 其实测平衡距离为 2.91 Å, 稍小于丙二酸晶体中相应距离 3.02 Å^[7,8]. 键角 ∠O₁PtO₄ 为 92.4°(5). O₁, O₄, N₁, N₂, Pt 诸原子共面.

Pt—O 的平均距离为 2.022 Å, Pt—N 的平均距离为 2.037 Å. 各配位原子与铂的相应夹角分别接近 90° 与 180°, 但稍有偏离, 说明铂的六配位八面体接近正八面体, 但稍有变形.

分子中含有较多的电负性强的 O, N 原子. 结晶水中的 O—H 键及络合物中的 N—H, O—H 键均参与形成氢键, 这些氢键构成桥联分子的氢键网. 其键长在 2.73—2.93 Å 之间.

参 考 文 献

- [1] B. Rosenberg, L. Van. Camp, J. E. Trosko, *Nature*, **222**(1969), 385.
- [2] B. Rosenberg, *Nature*, **205**(1965), 698.
- [3] M. J. Cleare, *Coord. Chem. Rev.*, **12**(1974), 349.
- [4] D. R. Williams, *Chem. Rev.*, **74**(1972), 203.
- [5] L. M. Tobe, *J. Clin. Hematol. Oncol.* (1977), 114.
- [6] 潘启超等, 科学通报, **25**(1980), 662.
- [7] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, The Macmillom Company, (1970).
- [8] J. A. Goedkoop, *Acta Cryst.* **10**(1957), 125.

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF DIHYDROXY-ETHYLENEDIAMINE-MALONATOPLATINUM

XU XIAO-JIE ZHANG ZE-YING

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University*)

TANG WEN-XIAN

(*Institute of Complex Chemistry, Nanking University*)

ABSTRACT

The crystal structure of Pt(en) (mal) (OH)₂ H₂O has been determined from three-dimensional X-ray data collected by Syntex P3/R3 four circle diffractometer. The crystal is triclinic with space group $P\bar{1}$, $a=8.4526(15)$ Å, $b=6.0947(8)$ Å, $c=10.1854(15)$ Å, $\alpha=106.48^\circ(1)$, $\beta=103.65^\circ(1)$, $\gamma=79.12^\circ(1)$, and $Z=2$. The crystal structure has been solved by Patterson method and refined by block least square refinement for positional parameters and anisotropic temperature factors of nonhydrogen atoms. The final R factor is 0.055.

The result of crystal structure analysis shows that the platinum atom is involved in a d^2sp^3 hybridization and an octahedral configuration.