

乳酸亚铁的结构表征和立体化学

刘 平* 洪茂椿 王友桐 郑 瑜 王新培 程宏达

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002)

用乳酸钙和硫酸亚铁在水溶液中反应, 获得化合物乳酸亚铁 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r=288.13$. X 射线晶体结构测定表明, 该化合物为单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a=0.9409(4)$, $b=0.5812(4)$, $c=2.2122(7)\text{nm}$, $\beta=90.80(3)^\circ$. $Z=4$, $R=0.063$, $R_w=0.068$. 并讨论了其结构表征和立体化学特点.

微量过渡金属元素在生命活动中起重要的作用, 它是当前化学与生命科学的一个活跃的研究领域. 铁是人体的重要元素, 参与人体内血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素的合成. 人体内多种酶的形成和人体的生物氧化过程都离不开铁^[1]. 我国缺铁发生率为 20—80%. 乳酸根配位二价铁的化合物乳酸亚铁是一种优良的新型补铁剂, 对它的合成、结构和生物活性的研究已引起化学界和医学界的广泛重视^[2]. 我们在合成研究和中试生产的基础上^[3], 对其谱学和单晶结构进行了研究, 以期进一步探索其生理效应的化学基础.

实 验

仪器与试剂 红外光谱用 Perkin-Elmer 577 型全光栅红外分光光度计测定. 磁化率用 Gouy 和 Faraday 两用磁天平(自制)测定. 穆斯堡尔谱用 FH-1918 型带微机的透射式穆斯堡尔谱仪测定. 单晶结构在 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪上录谱. 所用试剂均为分析纯.

乳酸亚铁的合成 溶剂经过除氧处理. 反应在隔绝空气的条件下进行. 在三口瓶中, 加入等摩尔量的乳酸钙、硫酸亚铁和一定量的蒸馏水, 加热搅拌. 经过一定时间的反应, 过滤除去沉淀物. 母液浓缩析出淡绿色结晶. 用水洗后, 产物再用水重结晶, 得到淡绿色长六边形晶体, 真空干燥. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_9\text{Fe}$ (计算值: C, 25.01; H, 5.60; O, 49.98; Fe, 19.42. 实测值: C, 25.26; H, 5.67; O, 49.73; Fe, 19.34). $\nu_{\max}(\text{KBr})$: 1600, 1430(COO, HOH), 3160—3515(OH 及 H_2O), 740, 670, 420(Fe—O) cm^{-1} [4]. 磁化率: $\chi_d=41.61 \times 10^{-6}\text{cgs}$, $\mu_{\text{eff}}=5.34\text{B.M.}$ (在 18.5°C).

晶体结构测定 乳酸亚铁单晶的大小为 $0.1 \times 0.1 \times 0.3\text{mm}$. 在四圆衍射仪上测定晶胞参数并收集 X 射线衍射强度数据. 它属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a=0.9409(4)$, $b=0.5812(4)$, $c=2.2122(7)\text{nm}$, $\beta=90.80(3)^\circ$, $V=1.2296\text{nm}^3$, $D_c=1.572\text{g/cm}^3$, $Z=4$, $F(000)=592$, $\mu=12.73\text{cm}^{-1}$. 使用 $\text{MoK}\alpha$ X 射线, 以 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 范围内, 收集到 2524 个独立衍射点, 其中可观察衍射点 $[I > 3\sigma(I)]$ 为 1191 个. 使用 SDP 程序包直接法解出, 经 Fourier 合成及全矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子 $R=0.063$, $R_w=0.068$.

结果与讨论

热失重分析 主要了解分子中水分在加热时的失去情况。实验指出, 乳酸亚铁分子在 75°C 开始失去水分子, 在 170°C 时三个水分子全部失去。

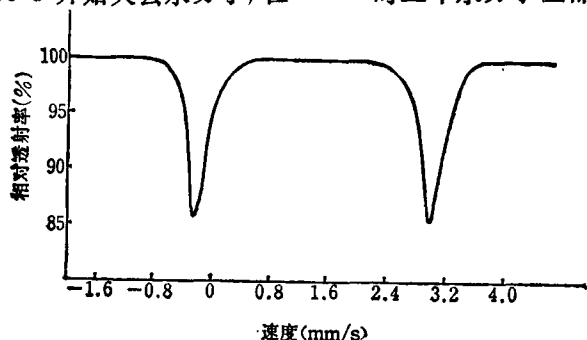


图1 乳酸亚铁的穆斯堡尔图

穆斯堡尔谱 乳酸亚铁的穆斯堡尔谱 [77K, $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ 源] 见图 1。用最小二乘法计算机程序拟合后的乳酸亚铁的穆斯堡尔参数列于表 1。

乳酸亚铁穆斯堡尔谱为一组对称的四极分裂双峰。其参数表明, 分子中铁原子为 +2 价, 高自旋态, 处于六配位中心。它的共振吸收峰半宽度是合理的, 比 $\alpha\text{-Fe}$ 的半宽度 (约 0.11 mm/s) 稍大。

另外从磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 5.34$ B. M. 来看, 符合常规二价铁的观察值 $\mu_{\text{eff}} = 5.0 - 5.6$ B. M.^[5]。根据铁原子的外层电子排布 $3d^6 4s^2$ 分析和磁矩推算, 该亚铁原子应含有四个孤对电子。

表1 乳酸亚铁的穆斯堡尔参数 [77K, $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ 源]

化 学 位 移 (相对于 $\alpha\text{-Fe}$, mm/s)	四 极 裂 距 ΔE_Q (mm/s)	半 宽 度 Γ (mm/s)
1.324	3.372	0.163

表2 乳酸亚铁的非氢原子坐标和热参数

原 子	x	y	z	$B_{\text{eq}} \cdot (\times 10^{-2} \text{ nm}^2)$
Fe	0.0337 (2)	0.1939 (3)	0.14044 (6)	1.97 (2)
O(1)	0.0820 (8)	0.510 (1)	0.0960 (3)	2.2 (1)
O(2)	0.1227 (8)	0.098 (1)	0.0592 (3)	3.2 (2)
O(3)	-0.1054 (7)	0.330 (1)	0.3044 (3)	2.5 (1)
O(4)	-0.1739 (7)	0.180 (1)	0.0969 (3)	2.8 (1)
O(5)	0.2153 (8)	0.239 (1)	0.1927 (4)	4.1 (2)
O(6)	0.0183 (9)	-0.143 (1)	0.1751 (3)	3.2 (2)
O(7)	0.1792 (8)	0.676 (1)	0.0161 (3)	2.9 (1)
O(8)	-0.3258 (8)	0.430 (1)	0.2275 (3)	3.6 (2)
O(9)	0.4079 (9)	0.925 (1)	0.6826 (4)	4.7 (2)
C(1)	0.144 (1)	0.503 (2)	0.0470 (4)	2.0 (2)
C(2)	0.188 (1)	0.267 (1)	0.0214 (4)	2.1 (2)
C(3)	0.349 (1)	0.246 (2)	0.0212 (6)	3.6 (3)
C(4)	-0.235 (1)	0.345 (2)	0.1923 (4)	2.5 (2)
C(5)	-0.291 (1)	0.242 (2)	0.1335 (5)	2.5 (2)
C(6)	-0.379 (1)	0.024 (2)	0.1464 (5)	4.6 (3)

晶体结构与分子构象 乳酸亚铁的非氢原子坐标和热参数见表 2, 主要键长和键角见表 3, 立体结构见图 2。可以看出, 铁原子被 O(1)—O(6) 六个氧配位而呈畸变八面体。这是一个美丽的蝶型图案。铁原子 Fe 是蝴蝶的头, 两个水分子的 O(5) 和 O(6) 与 Fe 配位, 象蝴蝶的

两支触须, 两个乳酸根与 Fe 配位, 形成两个五边形的蝶翼, 每张翼翅上还生出两条翼须. 我们称它称之为铁的蝶型配合物 (Iron Butterfly Complex), 以便与另一类铁的蝶型原子簇 (Iron Butterfly Oluster) 区别^[6].

表 3 乳酸亚铁的主要键长 ($\times 10^{-1}\text{nm}$) 和键角 ($^\circ$)

Fe—O(1)	2.134(5)	O(3)—O(4)	1.250(8)
Fe—O(2)	2.069(5)	O(4)—O(5)	1.419(7)
Fe—O(3)	2.093(4)	O(7)—O(1)	1.262(7)
Fe—O(4)	2.168(4)	O(8)—O(4)	1.262(7)
Fe—O(5)	2.065(5)	O(1)—O(2)	1.542(8)
Fe—O(6)	2.109(4)	O(2)—O(3)	1.517(9)
O(1)—O(1)	1.239(8)	O(4)—O(5)	1.515(9)
O(2)—O(2)	1.435(7)	O(5)—O(6)	1.547(9)
O(1)—Fe—O(2)	75.1(2)	O(9)—O(5)	2.673
O(1)—Fe—O(3)	97.2(2)	O(9)—O(8)	2.812
O(1)—Fe—O(4)	91.4(2)	Fe—O(2)—O(2)	120.1(3)
O(1)—Fe—O(5)	88.2(2)	Fe—O(3)—O(4)	119.9(3)
O(1)—Fe—O(6)	169.2(2)	Fe—O(4)—O(5)	115.8(3)
O(2)—Fe—O(3)	162.2(2)	O(1)—O(1)—O(7)	125.4(6)
O(2)—Fe—O(4)	88.6(2)	O(1)—O(1)—O(2)	118.7(5)
O(2)—Fe—O(5)	100.3(2)	O(7)—O(1)—O(2)	115.9(5)
O(2)—Fe—O(6)	95.5(2)	O(2)—O(2)—C(1)	106.2(5)
O(3)—Fe—O(4)	75.3(2)	O(2)—C(2)—O(3)	112.3(5)
O(3)—Fe—O(5)	95.4(2)	O(1)—C(2)—C(3)	110.3(5)
O(3)—Fe—O(6)	93.4(2)	O(3)—O(4)—O(8)	124.1(6)
O(4)—Fe—O(5)	170.5(3)	O(3)—O(4)—O(5)	118.8(6)
O(4)—Fe—O(6)	93.5(2)	O(8)—O(4)—O(5)	117.2(6)
O(5)—Fe—O(6)	88.6(2)	O(4)—O(5)—O(4)	109.2(5)
Fe—O(1)—O(1)	118.8(3)	O(4)—O(5)—O(6)	108.5(5)
		O(4)—O(5)—O(6)	110.2(5)
		O(5)—O(9)—O(8)	110.7

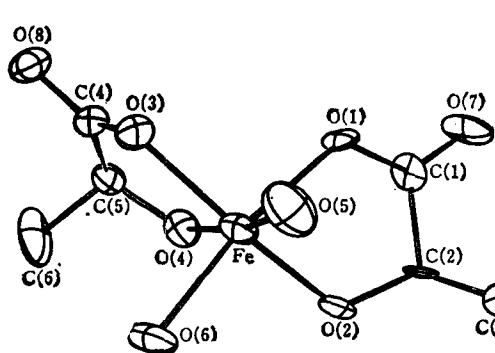


图 2 乳酸亚铁的立体结构

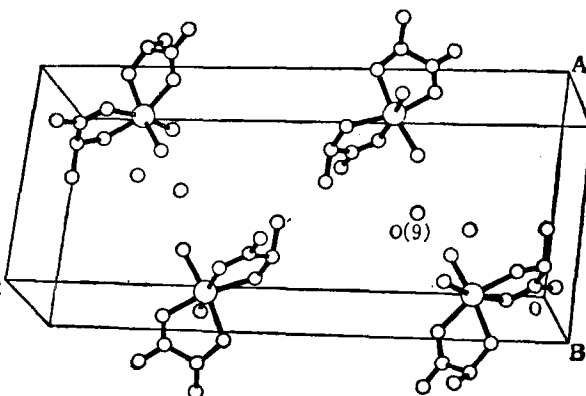


图 3 单胞里的分子排列

每个乳酸根是通过其羧基上的一个氧和羟基上的一个氧与铁配位, 而不是通过羧基上的两个氧同时与铁配位, 前者形成一个五元环, 后者形成四元环. 由于五元环属于内张力较小的环, 因此乳酸根与铁原子配位形成五元环从热力学角度来看是合理的. 两个平面 O(1)FeO(2)

与 O(3)FeO(4)的两面角相交成 88.42° 。如此相交,使 O(1)、O(2)与 O(3)、O(4)保持较远的距离,有利于分子的稳定,这与有机螺环化合物相并的两个环以一定角度相交有类似之处。仔细观察,可见一只蝶翼发生一定的扭转。因此,严格说来,这是一只蝶翼扭曲的蝴蝶。

尚未提及的是第三个水分子 HO(9)H,它与一个分子的 O(5)及另一个分子的 O(8)以氢键相连,见图 3。所测 O(9)—O(5)和 O(9)—O(8)的键长分别是 0.2673 和 0.2812 nm。整个晶体就象一双双蝴蝶比翼齐飞。

此外,乳酸根存在一个手性碳原子,与铁原子配位的两个五元环各有一个手性中心。但是,两个手性碳原子的构型恰恰相反,因而两个五元环的旋光性正好相反而相互抵消,整个分子为内消旋性。在合成乳酸亚铁时引入的乳酸根就是 *d*-与 *l*-两种旋光体的外消旋混合物,而在生成乳酸亚铁时变成内消旋体,这是很有趣的。

乳酸亚铁分子的结构表征和立体化学特点的研究,将进一步揭示其生理活性及构型关系提供可靠的依据。

本工作得到本所分析组、黄钦镇、林厚松同志协助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 市川富夫, 食品卫生研究, 1983, 33, 1078.
- [2] 化学工业部科学技术情报研究所编著, “世界精加工手册”, 化学工业部科学技术情报研究所出版, 北京, 第一版, 1986, 第 576 页.
- [3] 刘 平, 程宏达, 王新培, 福建医药杂志, 1989, 3, 26.
- [4] Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 324.
- [5] 游效曾, “结构分析导论”, 科学出版社, 北京, 1980, 第 346 页.
- [6] Kolis, J. M.; Holt, E. M.; Shriver, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7307.

Structure Characteristics and Stereochemistry of Ferrous Lactate

Liu, Ping* Hong, Mao-Chun Wang, You-Tong Zheng, Yu
Wang, Xin-Pei Chen, Hong-Da

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, 350002)

Abstract

Ferrous lactate have been synthesized through one step reaction of iron(II) sulfate with calcium lactate in water. The crystal of this compound is monoclinic, with space group $P2_1/c$, $a=0.9409(4)$, $b=0.5812(4)$, $c=2.2122(7)$ nm, $\beta=90.80(3)^\circ$. $Z=4$, $R=0.063$, $R_w=0.068$. The structure characteristics and stereochemistry have been discussed.