

1,1-环丙烷二羧酸根二氨合铂的晶体结构和振动光谱的简正坐标分析

黄哲媛 李重德 冯骏材 唐雯霞

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

周忠远

(科学院成都分院分析中心, 成都 610015)

测定了 1,1-环丙烷二羧酸根二氨合铂($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$)的晶体结构。晶体属正交晶系, 空间群为 $Pnma$, $a=6.571(2)$, $b=9.709(3)$, $c=14.205(5)$ Å, $Z=4$ 。用 Patterson 函数导出 Pt 原子坐标, 经差值 Fourier 合成获得全部非氢原子坐标, 用最小二乘法修正, 最终 R 因子为 0.058。采用 U-B 力场进行了 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ 分子的简正坐标分析。振动基频的计算值与观测值符合, 两者平均偏差 5.63cm^{-1} , 最大误差 15.7cm^{-1} , 证实了振动光谱的归属。

关键词: 铂配合物 晶体结构 简正坐标分析

碳铂的抗癌活性与顺铂接近, 但肾毒性、肠胃道毒性均低于顺铂^[1-3]。为探讨碳铂类配合物中环烷基的大小及环上取代基的存在对配合物生物活性的影响, 我们合成、表征和测定了一系列碳铂类似物的抗癌活性, 发现 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}]$ (X 分别为 1,1-环丙烷二羧酸根、2-甲基-1,1-环丙烷二羧酸根和 1,1-环戊烷二羧酸根) 的抑制大鼠 W-256 肉瘤的活性均比碳铂高^[4]。本文报导 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构和振动光谱简正坐标分析。

晶体结构测定

将前文^[4]制得的配合物溶于水中, 真空条件下缓慢浓缩, 析出无色透明八面体形结晶。选取 $0.2 \times 0.3 \times 0.5\text{mm}^3$ 的单晶, 置于 R3M/E 四圆衍射仪上, 用 MoK_α 辐射, 在 $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ 范围内以 $\omega-2\theta$ 扫描方式收集衍射数据 1132 个, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的可观察点 868 个。晶体属正交晶系, 空间群为 $Pnma$, 晶胞参数: $a=6.571(2)$, $b=9.709(3)$, $c=14.205(5)$ Å, $Z=4$, $V=906.39(52)$ Å³, $F(0.0.0)=1295.5(\text{e})$, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=312.42\text{cm}^{-1}$

衍射数据经 PL 因子校正。用 Patterson 函数分析得到 Pt 原子坐标, 经数轮差值 Fourier 合

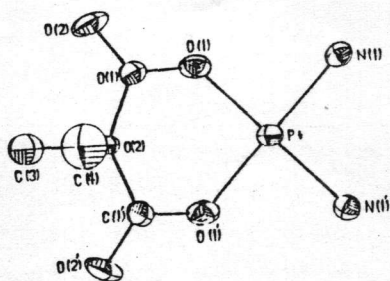


图1 配合物的分子结构

Fig.1 Structure of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$

成解得其余非氢原子坐标,再以最小二乘法修正全部非氢原子坐标参数和各向同性热参数,再转为各向异性热参数至收敛。最终偏差因子 $R=0.058$ 。分子中非氢原子坐标和等效温度因子,主要键长、键角列于表 1-3。分子构型见图 1。

表 1 非氢原子坐标和等效温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates and the Thermal Parameters

atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0.16003(7)	0.75000(0)	0.53819(4)	23(1)
O	0.1717(17)	0.7500(0)	0.8204(12)	43(5)
O(1)	0.2275(15)	0.6027(9)	0.4437(6)	35(3)
O(2)	0.4614(15)	0.5116(10)	0.3542(7)	49(3)
N(2)	0.0920(16)	0.6004(11)	0.6313(16)	28(3)
C(1)	0.3930(18)	0.6126(12)	0.3913(18)	28(3)
C(2)	0.4966(19)	0.7500(0)	0.3846(11)	23(4)
C(3)	0.6596(33)	0.7500(0)	0.3259(22)	62(9)
C(4)	0.7145(29)	0.7500(0)	0.4267(17)	50(7)

表 2 键长($\text{\AA}$)

Table 2 Selected Chemical Bond Length

chemical bond	bond length	chemical bond	bond length	chemical bond	bond length
Pt-O (1)	2.014 (9)	O(1)-C(1)	1.305 (15)	O(2)-C(1)	1.212 (15)
Pt-O (1')	2.014 (9)	C(1)-C(2)	1.502 (13)	C(2)-C(3)	1.518 (29)
Pt-N (1)	2.015 (10)	C(2)-C(4)	1.552 (24)	C(2)-C(1')	1.502 (13)
Pt-N (1')	2.015 (10)	C(3)-C(4)	1.442 (4)		

表 3 键角

Table 3 Bond Angle (Degree)

angle	degree	angle	degree	angle	degree
O(1)-Pt-N(1)	88.6(4)	O(1)-Pt-O(1')	90.5(5)	C(1)-C(2)-C(1')	125.2(12)
N(1)-Pt-O(1')	179.1(4)	O(1)-Pt-N(1')	179.1(4)	C(4)-C(2)-C(1')	112.8(7)
N(1)-Pt-N(1')	92.2(5)	Pt-O(1)-C(1')	119.8(8)	C(2)-C(4)-C(3)	60.8(14)
O(1)-C(1)-O(2)	120.0(11)	O(1)-C(1)-C(2)	119.8(10)	C(3)-C(2)-C(1')	115.0(7)
O(2)-C(1)-C(2)	120.9(11)	C(1)-C(2)-C(3)	115.0(7)	C(2)-C(3)-C(4)	63.2(15)
C(1)-C(2)-C(4)	112.8(7)	C(3)-C(2)-C(4)	56.0(15)		

配合物分子具有 C_s 对称性。从表 4 图 1 可见,由于 Pt、O (1)、N (1) 所组成的平面与三元环及 Pt 原子组成的平面互相垂直,后者刚好处于分子的对称面上,说明 $\text{Pt}(\text{II})$ 是以 dsp^2 杂化轨道成键,构成平面四配位结构。Pt-N、Pt-O 键长分别为 2.014、2.015 $\text{\AA}$,与碳铂类配合物相应键长相近^[3]。O(1)-Pt-O(1') 键角为 $90.5(5)^\circ$ 亦与碳铂的相应键角接近^[3]。N(1)-Pt-N(1') 键角与顺铂的相应键角接近^[5]。

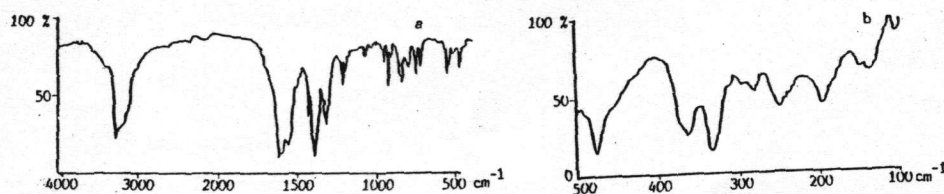
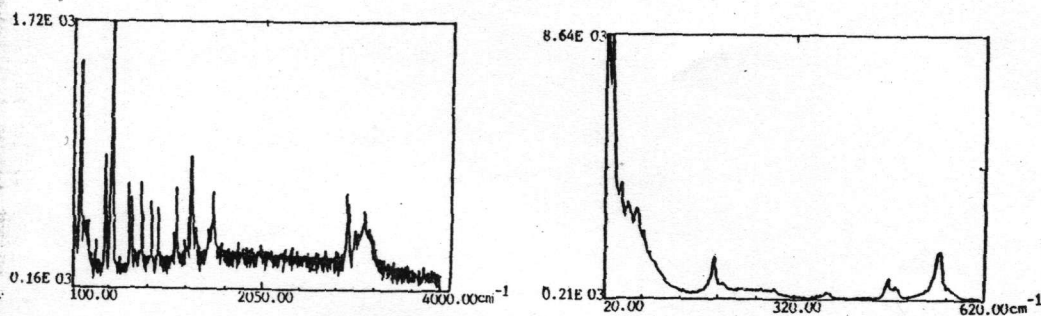
晶体含一分结晶水,与配位氮及配位 1,1-环丙烷二羧酸根上羰基形成氢键。

表4 最小二乘平面

Table 4 Least Square Plane in $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$

plane No	atoms defining the plane and deviation of relevant atoms from plane				A	B	C	D	angles between planes(degree)	
1	Pt	O(1)	N(1)		0.949	-0.004	0.316	3.398	1,2	38.0
	0.0000	0.0000	0.0000							
2	O(1)	O(2)	O(1)	C(2)	0.550	-0.206	0.810	4.716	2,3	101.9
	0.0004	0.0005	-0.0012	0.0004						
3	C(2)	C(3)	C(4)	Pt	-0.000	1.000	0.000	7.282	1,3	90.2
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000						

plane equation $Ax+By+Cz-D=0$ (x, y, z are referred to the orthogonal coordinate.)

图2 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ 的红外(a)及远红外光谱(b)Fig.2 IR-Spectra of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ 图3 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ 的拉曼光谱Fig.3 Raman Spectra of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$

振动光谱的简正坐标分析

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ 的红外和远红外光谱(图2)在 FT-IR 170 SX 红外光谱仪上测定,其拉曼光谱(图3)在 Spex Ramanlog 5(14018 型单色器)上测定。样品经真空干燥,已失去所含结晶水。配合物具有 C_2 对称性,所有振动均为红外活性和拉曼活性。根据光谱图确定了 58 个观察振动峰。采用加拿大国家科学院计算程序^[6],在 IBM-PC 机上进行了 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ 的简正坐标分析。

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ 的结构参数取自本文结构测定得到的结果,简正分析中使用四种类型

内坐标共 78 个。其中 1-23 为伸缩振动 (ν), 24-65 为键角变形振动 (β), 66-69 为面外摇摆振动 (ω), 70-78 为扭曲振动 (τ)。具体定义见图 4。

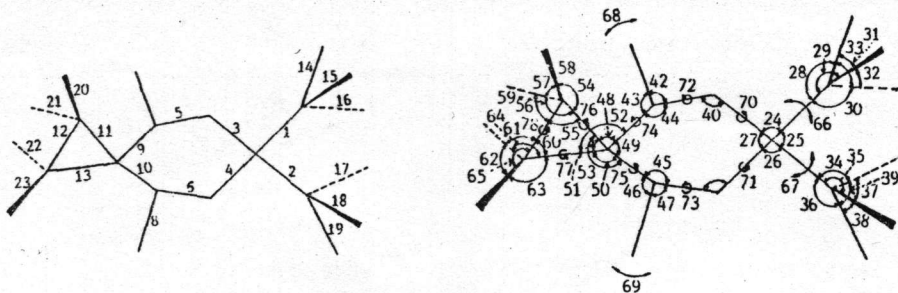


图 4 内坐标定义

Fig.4 Definition of internal coordinate

采用 $U-B$ 力场定义了 48 个力常数, 根据红外和拉曼光谱中的峰的位置对力常数进行优化, 结果列于表 5。其中 $S(A-B)$ 为 $A-B$ 键伸缩振动力常数, $B_{(ABC)}$ 为 $\angle ABC$ 键角变形振动力常数, $W_{(A-B)}$ 为 B 原子面外摇摆振动力常数, $T_{(A-B)}$ 为 $A-B$ 扭曲振动力常数, $U_{(ABC)}$ 为非键原子间 $A \cdots C$ 的相互作用。[Pt(NH₃)₂CPdCA] 含 22 个原子, 应有 60 个基频振动, 从红外及拉曼谱得到 58 个实验频率。用图 4 定义的位移内坐标进行计算, 得到 58 个振动频率和它们的位能分布, 并对各振动频率进行了归属 (表 6)。

比较计算频率和实验频率, 最大误差 $\Delta \nu_{\max} \approx 14 \text{ cm}^{-1}$, 平均误差 $\Delta \nu = 5.6 \text{ cm}^{-1}$ 。表明标题化合物振动光谱简正分析是成功的。

计算结果还表明, 大于 1500 cm^{-1} 的大多数振动 (ν_{NH_2} 、 ν_{CH_2} 、 $\nu_{\text{C=O}}$ 、 β_{NH_2}) 在某一类振动力场上的位能分布均大于 90%, 这与功能团的特征吸收峰的经验归属一致。在 690 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} 间大多数振动并不归属于某一类振动力场, 而是几种耦合振动的结果。而频率低于 600 cm^{-1} 振动, 其振动力场均与 Pt 原子有关, 这些结论均与吸收峰的经验归属相一致。484 cm^{-1} 、473 cm^{-1} 的振动基本归属于 Pt–N 伸缩振动 (其位能分布分别为 59.3 和 96.5)。而 $\nu_{\text{Pt-O}}$ 则主要在 384 cm^{-1} 、283 cm^{-1} 和 249 cm^{-1} 等吸收峰处均有一定的位能分布, 但这些吸收峰均是数种振动的耦合, 这由于氧原子与其他原子和原子团相连, 改变与氧原子相连的原子或原子团, 对 Pt–O 键的振动有影响。

优化后的力常数 $S_{(\text{Pt-N})} = 2.140$ 和文献值 2.10^[7]、2.090^[8]、1.92^[9] 相近, 力常数 $S_{(\text{Pt-O})} = 1.60$, 处于文献值 2.10–0.42^[7,10] 之间。Nakamoto 指出^[11], Lane^[12,13] 由于把 M–O 伸缩振动归属于 200 cm^{-1} 以下的振动, 因此导致 M–O 伸缩振动力常数偏低 (0.42)。Kincaid^[14] 等用 D、¹⁵N 以及金属同位素置换方法对氨基酸配合物的骨架模式进行的简正坐标分析结果表明 $\nu_{\text{M-N}}$ 约在 450 cm^{-1} 左右, 而 $\nu_{\text{M-O}}$ 在 280–340 cm^{-1} 间, 并发现这两个振动模式均和其他振动模式强烈耦合。本文结果与 Nakamoto^[7] 的结果接近, 表明本文优化得的 $S_{(\text{Pt-O})}$ 和 $S_{(\text{Pt-N})}$ 力常数均较合理。其他力常数也介于文献报导的常数之间或相接近^[7-10]。

由表还可见, N–Pt–N、O–Pt–O 的键角变形振动力常数 $B_{(\text{NPtN})}$ 、 $B_{(\text{OPtO})}$ 分别为 2.160 和 2.000 远大于 $B_{(\text{OPtN})}$ 的值 (0.280), 非键作用力常数 $U_{(\text{NPtN})}$ 、 $U_{(\text{OPtO})}$ 分别为 0.085 和 0.090 亦大于 $U_{(\text{OPtN})}$ 值 (0.050)。表明同种配位原子 (N, N) 或 (O, O) 比异种配位原子 (O, N) 在与 Pt(II) 成平面四配位时的相互作用强。

表 5 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]^{*}$ 的力常数*Table 5 Values of Force Constants of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$

No.	force constant value	No.	force constant value	No.	force constant value	No.	force constant value
1	$S_{(\text{Pt}-\text{N})}$ 2.140	13	$B_{(\text{N Pt N})}$ 2.160	25	$B_{(\text{H CH})}$ 0.220	37	$U_{(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)}$ 0.004
2	$S_{(\text{Pt}-\text{O})}$ 1.600	14	$B_{(\text{O Pt O})}$ 2.000	26	$U_{(\text{Pt NH})}$ 0.106	38	$U_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})}$ 0.004
3	$S_{(\text{C}-\text{O})}$ 7.800	15	$B_{(\text{CO Pt})}$ 0.200	27	$U_{(\text{H NH})}$ 0.068	39	$U_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4)}$ 0.009
4	$S_{(\text{C}-\text{O})}$ 10.360	16	$B_{(\text{OC}-\text{O})}$ 0.880	28	$U_{(\text{O Pt N})}$ 0.050	40	$U_{(\text{C}_3\text{C}_4\text{H})}$ 0.117
5	$S_{(\text{C}_2-\text{C}_1)}$ 2.920	17	$B_{(\text{CC}-\text{O})}$ 0.450	29	$U_{(\text{N Pt N})}$ 0.085	41	$U_{(\text{H CH})}$ 0.195
6	$S_{(\text{C}_2-\text{C}_2)}$ 4.200	18	$B_{(\text{CC}-\text{O})}$ 0.750	30	$U_{(\text{O Pt O})}$ 0.090	42	$W_{(\text{Pt}-\text{N})}$ 0.950
7	$S_{(\text{C}_2-\text{C}_2)}$ 4.250	19	$B_{(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)}$ 0.600	31	$U_{(\text{CO Pt})}$ 0.100	43	$W_{(\text{C}-\text{O})}$ 0.820
8	$S_{(\text{N}-\text{H})}$ 5.872	20	$B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4)}$ 0.337	32	$U_{(\text{OC}-\text{O})}$ 2.300	44	$T_{(\text{Pt}-\text{O})}$ 0.008
9	$S_{(\text{C}-\text{H})}$ 4.900	21	$B_{(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_1)}$ 0.348	33	$U_{(\text{CC}-\text{O})}$ 0.700	45	$T_{(\text{C}-\text{O})}$ 0.030
10	$B_{(\text{Pt NH})}$ 0.185	22	$B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})}$ 0.512	34	$U_{(\text{CC}-\text{O})}$ 0.700	46	$T_{(\text{C}_1-\text{C}_2)}$ 0.035
11	$B_{(\text{H NH})}$ 0.543	23	$B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4)}$ 0.256	35	$U_{(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)}$ 0.009	47	$T_{(\text{C}_2-\text{C}_3)}$ 0.040
12	$B_{(\text{O Pt N})}$ 0.280	24	$B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})}$ 0.708	36	$U_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4)}$ 0.006	48	$T_{(\text{C}_3-\text{C}_4)}$ 0.040

* S, U ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$)

** Number of atoms:

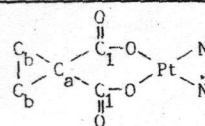
 B, W, T ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rad}^{-2}$)

表 6 振动光谱简正分析结果

Table 6 Result of Normal Coordinate Analysis of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	cm^{-1} calc.	potential energy distribution	
obs.	obs.			
3274		3278.0	$S_{(\text{N}-\text{H})}$ (100.8)	
		3276.4	$S_{(\text{N}-\text{H})}$ (100.9)	
		3276.3	$S_{(\text{N}-\text{H})}$ (100.9)	
		3276.3	$S_{(\text{N}-\text{H})}$ (100.9)	
3219	3211	3216.6	$S_{(\text{N}-\text{H})}$ (97.9)	
		3216.5	$S_{(\text{N}-\text{H})}$ (97.9)	
3024	3028	3027.3	$S_{(\text{C}-\text{H})}$ (100.6)	
	3010	3013.9	$S_{(\text{C}-\text{H})}$ (100.7)	
2969		2969.1	$S_{(\text{C}-\text{H})}$ (95.9)	
		2965.4	$S_{(\text{C}-\text{H})}$ (96.2)	
1621	1621	1617.6	$S_{(\text{C}=\text{O})}$ (90.8)	
1603	1617	1616.0	$S_{(\text{C}=\text{O})}$ (90.7)	
	1564	1562.6	$S_{(\text{C}_2-\text{C}_1)}$ (18.0), $S_{(\text{C}_2-\text{C}_2)}$ (10.2), $B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})}$ (13.4)	
			$B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})}$ (26.0), $B_{(\text{HCH})}$ (19.2),	
1559	1554	1556.0	$B_{(\text{HNH})}$ (98.5)	
		1554.2	$B_{(\text{HNH})}$ (98.8)	
		1554	$B_{(\text{HNH})}$ (98.8)	
		1554	$B_{(\text{HNH})}$ (98.8)	
1435	11436	1424.1	$S_{(\text{C}-\text{O})}$ (57.8), $S_{(\text{C}_2-\text{C}_1)}$ (12.0)	
1399	1397	1390.1	$S_{(\text{C}-\text{O})}$ (91.6), $S_{(\text{C}_2-\text{C}_1)}$ (9.7)	
	1353	1356.2	$S_{(\text{C}-\text{O})}$ (12.8), $S_{(\text{C}_2-\text{C}_1)}$ (10.2), $B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})}$ (18.6),	
			$B_{(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})}$ (50.7),	

continue

IR (cm ⁻¹) obs.	Raman (cm ⁻¹) obs.	cm ⁻¹ calc.	potential energy distribution
1323	1319	1310.6	$S_{(C-O)}$ (14.4), $S_{(C_1-C_2)}$ (26.9), $B_{(C_1C_2N)}$ (10.6), $B_{(C_1C_2N)}$ (33.6),
	1235	1249.6	$S_{(C_1-C_2)}$ (14.0), $B_{(C_1C_2N)}$ (35.3), $(B_{C_1C_2N})$ (24.1),
1226		1214.9	$B_{(PNH)}$ (24.4), $B_{(HNH)}$ (71.6),
1203	1200	1213.1	$B_{(PNH)}$ (24.5), $B_{(HNH)}$ (71.8),
1094		1095.4	$S_{(C_1-C_2)}$ (14.6), $S_{(C_1-C_2)}$ (50.4), $B_{(C_1C_2N)}$ (16.9),
	1046	1050.0	$S_{(C_1-C_2)}$ (15.7), $S_{(C_1-C_2)}$ (20.3), $B_{(C_1C_2N)}$ (34.0),
	1039	1046.2	$S_{(C_1-C_2)}$ (12.6), $S_{(C_1-C_2)}$ (22.0), $B_{(C_1-C_2)}$ (12.0), $B_{(C_1C_2N)}$ (20.7), $W_{(CC=O)}$ (14.2)
965	965	965.0	$B_{(C_1C_2N)}$ (18.9), $B_{(C_1C_2N)}$ (29.8), $W_{(C=O)}$ (24.0)
856	858	854.9	$W_{(C=O)}$ (84.8)
813		824.9	$S_{(C_1-C_2)}$ (20.2), $B_{(C_1C_2N)}$ (24.0), $W_{(C=O)}$ (31.5)
764	760	751.5	$S_{(C_1-C_2)}$ (11.8), $B_{(OCO)}$ (11.0), $B_{(C_1C_2N)}$ (35.8), $B_{(C_1C_2N)}$ (24.2),
733		730.4	$S_{(C_1-C_2)}$ (11.2), $B_{(OCO)}$ (19.0), $B_{(C_1C_2N)}$ (21.3), $B_{(C_1C_2N)}$ (11.4),
	703	715.3	$B_{(C_1C_2N)}$ (52.7), $B_{(C_1C_2N)}$ (25.1),
		691.2	$B_{(C_1C_2N)}$ (20.2), $B_{(C_1C_2N)}$ (34.5),
581		591	$S_{(P=O)}$ (20.9), $B_{(OCO)}$ (31.5), $B_{(C_1C_2C_3)}$ (10.2), $B_{(C_1C_2N)}$ (12.3),
	577	574.2	$B_{(PNH)}$ (88.6), $B_{(NPN)}$ (9.4)
551	553	558.6	$B_{(PNH)}$ (97.1)
		556.4	$B_{(PNH)}$ (97.7)
		554.9	$B_{(PNH)}$ (98.3)
478	484	487.1	$S_{(P=N)}$ (39.4), $B_{(OP=O)}$ (13.4), $B_{(CC=O)}$ (10.4)
		481.5	$S_{(P=N)}$ (59.3)
	473	467.5	$S_{(P=N)}$ (96.5)
384		389.8	$S_{(P=O)}$ (16.4), $B_{(CC=O)}$ (18.0), $B_{(CC=O)}$ (19.7) $B_{(C_1C_2C_3)}$ (11.7),
	376	381.2	$S_{(P=O)}$ (41.0), $S_{(C_1-C_2)}$ (16.5),
334		321.9	$B_{(NPN)}$ (80.0)
296	294	293.4	$B_{(OP=O)}$ (41.2), $W_{(P=N)}$ (26.9)
283	264	267.3	$S_{(P=O)}$ (48.4), $B_{(C_1C_2C_3)}$ (14.0), $B_{(CC=O)}$ (20.4)
249		253.9	$S_{(P=O)}$ (11.5), $S_{(C_1-C_2)}$ (21.3), $B_{(CC=O)}$ (26.1) $B_{(CC=O)}$ (14.9)
	241	235.7	$S_{(C_1-C_2)}$ (12.4), $B_{(OC=O)}$ (10.9), $B_{(CC=O)}$ (15.4) $B_{(C_1C_2C_3)}$ (50.3)
	214	212.9	$B_{(OP=O)}$ (13.0), $B_{(C_1C_2C_3)}$ (19.1), $W_{(P=N)}$ (39.9)
		207.0	$B_{(C_1C_2C_3)}$ (66.1)
196	197	189.8	$B_{(C_1C_2C_3)}$ (10.6), $W_{(P=N)}$ (69.7)
		182.8	$B_{(C_1C_2C_3)}$ (50.6), $W_{(P=N)}$ (24.2)
150	145	148.5	$B_{(C_1C_2N)}$ (55.4), $B_{(C_1C_2N)}$ (16.4), $B_{(HCH)}$ (12.9)
106		99.4	$B_{(OPN)}$ (79.9), $W_{(P=N)}$ (8.7)
	76	72.8	$B_{(CON)}$ (22.8), $T_{(C=O)}$ (26.7), $T_{(C_1-C_2)}$ (24.8)
	60	55.4	$B_{(OPN)}$ (10.0), $T_{(C=O)}$ (54.1), $T_{(C_1-C_2)}$ (19.7)

Nakamoto⁽⁸⁾、Hiraishi⁽⁹⁾等曾用 $U-B$ 力场,并引入键-键、键角-键角间相互作用,对顺、反式二氯二氨合铂进行了简正坐标分析,但由于未考虑面外摇摆和键扭曲振动内坐标和相应力场,结果计算频率和观测频率间最大误差 $\Delta\nu_{\max}$ 分别为 36 cm^{-1} 和 76 cm^{-1} 。Inomoto等⁽¹⁰⁾在进行 β -氨基酸根合铂的简正分析中,虽引进了 $-\text{CO}_2$ 、 >CH_2 的面外摇摆振动和 C-N 、 C-C 扭曲振动内坐标及相应力场,但仍忽略了 Pt-N 、 Pt-O 键的扭曲振动内坐标及相应力场,最终计算频率和观测值间最大误差仍高达 48 cm^{-1} 。本文虽仅用 $U-B$ 力场,未考虑其他相互作用,但定义的 78 个内坐标中包括 4 个面外摇摆振动和相应的力场 ($W_{(\text{Pt-N})}$ 、 $W_{(\text{C-O})}$) 以及 9 个键扭曲振动和相应力场 ($T_{(\text{Pt-O})}$ 、 $T_{(\text{C=O})}$ 和 $T_{(\text{C-C})}$),从而使所用力场与真实分子力场接近,使光谱的简正坐标分析得到了满意结果。

参 考 文 献

- (1) Harland, S.J., Smith, J.E., Smith, N., Alison, D.L., in Parker, M.P., Douple, E.B., Krakoff, I.H.(eds.). "Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy". Boston. P.352, 1984.
- (2) Egorin, M.J., Van Echo, D.A., Opman, E.A., Whitacre, M.Y., Forrest, A., Aisner, J., *Cancer Res.*, **45**, 6502 (1985).
- (3) Bithe, P., Child, R.G., Hivaka, J.J., Lang, S.V., Jr., Lin, Y.I., Haltiwanger, R.C., Pierpont, C.G., *Inorg. Chim. Acta*, **151**, 89 (1988).
- (4) 冯骏材、黄哲援、倪亚萍、董艳红、唐雯霞, 应用化学 **6** (3), 10 (1989).
- (5) Milburn, C.W., Truter, M.R., *J. Chem. Soc.*, 1609 (1966).
- (6) Norman Jones, R., Ottawa, "分子振动理论和计算程序"王宗明译, 中国化学会 (1982).
- (7) Condrate, R.A., Kazuo Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2590 (1965).
- (8) Nakamoto, K., McCarthy, P.J., Fujita, J., Condrate, R.A., Behnke, G.J., *Inorg. Chem.*, **4**(1), 36 (1965).
- (9) Hiraishi, J., Nakagawa, I., Shimanouchi, T., *Spectrochim Acta*, **24A**, 819 (1968).
- (10) Inomata, Y., Inomata, T., Moriwaki, T., Walter, J.L., *Spectrochim Acta*, **29A**, 1933 (1973).
- (11) Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds" third edition, 中译本, 黄德如、汪仁庆译, P319 (1986).
- (12) Lane, T.J., Durkin, J.A., Hooper, R.J., *Spectrochim Acta*, **20**, 1013 (1964).
- (13) Nakagawa, I., Hooper, R.J., Walter, J.I., Lane, T.J., *Spectrochim Acta*, **21**, 1 (1965).
- (14) Kincaid, J.R., Nakamoto, K., *Spectrochim Acta*, **32A**, 277 (1976).

CRYSTAL STRUCTURE AND NORMAL COORDINATE ANALYSIS OF 1,1-CYCLOPROPANEDICAR- BOXYLATO DIAMINEPLATINUM(II)

Huang Zheyuan Li Chongde Feng Juncai Tang Wenxia

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Zhou Zhongyuan

(*Chengdu Center of Analysis and Determination, Academia Sinica, Chengdu 610015*)

The title complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CPrDCA}]$ crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$, with lattice parameters: $a = 6.571(2)$, $b = 9.709(3)$, $c = 14.205(5)\text{\AA}$, $Z = 4$. The structure was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by least-squares to a final conventional R value of 0.058. $U-B$ force field was used in a normal coordinate analysis. The calculated frequencies agree well with the observed values, with average difference 5.63 cm^{-1} between them or a mean deviation of less than 1.0%. The frequencies were assigned in terms of potential energy distributions among force constants. The nationality and the reliability of the result are discussed.

Keywords: Pt complex crystal structure normal coordinate analysis