

[Co(N-(2-Aminoethyl)-1, 3-propanediamine) (2-(Aminomethyl)pyridine)Cl][ZnCl₄] 配合物的合成及一种异构体的晶体结构

陶 朱^{*,a} 祝黔江^b 郑岳青^c 徐元植^b

(^a 贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)

(^b 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(^c 宁波大学固体材料研究所, 宁波 315211)

用过氧化物法合成了[Co(2, 3-tri)(amp)Cl]ZnCl₄。2, 3-tri = N-(2-Aminoethyl)-1, 3-propanediamine, amp = 2-(Aminomethyl)pyridine)中的四个异构体, 解析了其中的一个几何异构体的晶体结构: 顺式 2, 3-tri 中仲胺上的氢相对于 Cl 经式异构体(m4)。晶体学参数: 单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, $a = 12.025(3) \text{ \AA}$, $b = 9.792(2) \text{ \AA}$, $c = 16.912(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.70(1)^\circ$, $V = 1987(2) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.761 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 1064.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 27.17 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.030$, $R_w = 0.038$ 。配合物离子中 Co^{3+} 为六配位。晶胞中含 4 个配合物离子, 对映体的比例为 1:1。

关键词: 钴(III)配合物 晶体结构 对映异构体

分类号: O614.81

在对[CoN₅Cl]²⁺型配合物的水解, 特别是碱水解及其重排机理的研究中^[1~8], [Co(三元胺)(二元胺)Cl]²⁺型配合物是一类具有代表性的配合物^[9~20], 第一个体系是 1966 年 Bosnich 等人报道的[Co(dien)(en)Cl]²⁺配合物^[21], 其中三元胺及二元胺配体都是对称的。它们为 Garrick, Basolo 和 Pearson 等人提出和修正的碱催化水解机理(亦称 D_{CB} 或 S_N1_{CB} 机理), 特别是三角双锥中间体模型的设想提供了新的证据^[22, 23]。使用不对称的三元胺配体或手性二元胺配体, 在[Co(三元胺)(二元胺)Cl]²⁺中引入了旋光性因素或使用不对称的二元胺配体以增加[Co(三元胺)(二元胺)Cl]²⁺体系中配合物几何异构体的数量^[19, 20, 24, 25], 利用配合物旋光性质在过程中的变化或不同几何异构体相互转化关系考察反应过程及中间体性质、研究[CoN₅Cl]²⁺型配合物的水解及重排机理时显示出各自的优越性^[19, 25]。标题配合物体系引入了旋光性因素, 又使用了不对称的二元胺配体, 目前还未见报道。体系中可能的几何异构体的数目增至 10 个(参见图 1), 而每一个几何异构体都有一对映体。我们用过氧化物法^[26, 27]合成了该体系的四个几何异构体, 对其中一异构体的晶体结构解析表明它是 m4 的 ZnCl₄ 盐。晶胞中对映体的比例为 1:1, Co^{2+} 为六配位。

1 实验部分

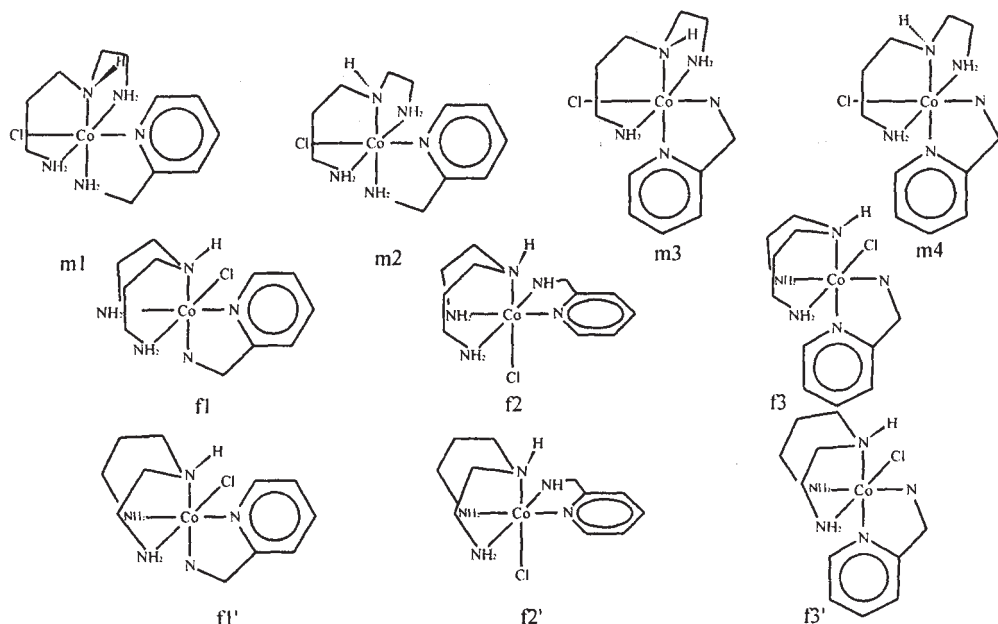
1.1 异构体的合成

采用过氧化配合物的合成与分解法^[26, 27]。往含有 Co(NO₃)₂ 9.00g、高氯酸钠(为结晶剂) 7.5g 的 60mL 溶液中通入空气, 然后滴加 50mL 含 2, 3-tri 3.40g (9.1mmol), amp 3.14g

收稿日期: 1999-12-21。收修改稿日期: 2000-03-21。

* 通讯联系人。

第一作者 陶 朱, 男, 45 岁, 副研究员, 博士, 研究方向: 配合物及分子设计。

图 1 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中所有可能的几何异构体Fig. 1 Possible geometric isomers in $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$

0.1 mmol 的溶液,此过程中不断有褐色粘稠状物析出。滴加完毕后继续通空气三小时,然后在冷藏室静置过夜。将褐色清液倾析出,所余粘稠物溶于过量浓盐酸 150 mL 在 90℃ 的水浴中加热分解,溶液由褐色转变为深红色,旋转蒸发浓缩,将浓缩液吸附到 Dowex 50Wx 2(H^+ 型, 200~400 目)层析柱,2 mol·L⁻¹ 盐酸为淋洗液,收集得到四带配合物。分别浓缩后用 1.5 mol·L⁻¹ H_2ZnCl_4 (结晶剂) 结晶,产物分布为:10% (b1) 40% (b2 = m4ZnCl_4) 20% (b3) 35% (b4); 产率为 61%。

1.2 一维核磁共振谱的测定

^1H 、 ^{13}C 核磁共振谱以 $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ 为溶剂, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ 七重峰的中间峰 (^{13}C , 839.37 ppm; ^1H , δ 2.49 ppm) 为内标,在 AVANCE DMX-500 MHz 上测定。紫外可见光谱在岛津 UV-265 上测定。

1.3 单晶的制备

将柱层析分离得到的各带配合物浓缩到 1~2 mol·L⁻¹,过滤后逐步滴入 1.5 mol·L⁻¹ H_2ZnCl_4 溶液 (1.5 mol ZnCl_2 溶于 250 mL 浓盐酸,并稀释至 1000 mL) 至晶体析出。用此法仅获得本文所测定异构体的单晶。

1.4 晶体结构测定

选取尺寸大小近似为 0.20 mm × 0.20 mm × 0.30 mm 的红色棱柱形单晶用 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪收集数据。石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, 扫描方式 $\omega/2\theta$, 2θ 在 6° 到 55°, 扫描速度 $S = 16^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (in ω)。收集到总的衍射点 4122, 其中独立衍射点 3899 ($R_{\text{int}} = 0.020$)。进行了线性校正、经验吸收校正 ($T_{\text{max}} = 1.000$, $T_{\text{min}} = 0.603$) λ LP 校正及第二消光校正 (系数为 5.33883×10^{-7})。结构解析为直接方法 (SHELXS86), 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。最后一轮最小二乘用 3106 个可观察点 ($I > 3.00 \sigma(I)$) 修正 209 个可变参数。最后偏离因子为 $R^a = 0.030$, $R_w^b = 0.038$ 。

$$(^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; ^b R_w = \sum [w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}, w = 1/\sigma^2(F_o).)$$

2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

配合物的 C、H、N 用 Carbo Erba 1106 型元素分析仪测定 实验值为 :C, 24. 96; H, 4. 49; N, 13. 64% ;按 [Co(2, 3-tri) (amp) Cl] ZnCl₄(fw: 526. 91) 分子式计算值为 :C, 25. 07; H, 4. 40; N, 13. 29%。

在 0. 01mol · L⁻¹ HClO₄ 中、15℃ 用岛津 UV-265 紫外可见分光光度计测定的极值吸收峰及摩尔吸光系数 (λ · nm⁻¹ (ε/mol⁻¹/cm⁻¹)) 分别为 38. 4(80. 6)_{max}、430. 6(39. 0)_{min}、371. 4 (118. 4)_{max} 及 340. 4(89. 0)_{min}。

三元胺配体 2, 3-tri 与 Co³⁺ 形成一个五元环和一个六元环使得 [Co(2, 3-tri) (amp) Cl]²⁺ 配合物 ,无论是经式异构体还是面式异构体都没有对称元素 ,配合物中每一个碳原子所处的化学环境均不同 ,¹³C NMR 谱应显示出 11 个独立的共振峰。合成的四个配合物的 ¹³C NMR 谱均出现 11 个碳峰 ,表明它们可能是不同的异构体。同样 ¹H NMR 谱亦表明它们可能是不同的异构体。但 ¹D NMR 谱通常不能识别它们是该体系中的哪一个异构体。

表 1 [Co(2, 3-tri) (amp) Cl]²⁺ 异构体的 ¹³C 和 ¹H NMR 谱的化学位移

Table1 Chemical Shifts of ¹³C and ¹H NMR Spectra of the [Co(2, 3-tri) (amp) Cl]²⁺ Isomers

¹³ C NMR		C _{methylene}					C _{pyridine}				
b1:	25.95	37.88	41.21	45.76	49.33	53.67	121.91	124.59	139.49	152.16	166.75
b2*:	26.10	37.78	40.94	48.11	48.30	55.86	121.60	123.85	139.63	151.68	164.53
b3:	26.90	30.70	37.57	42.28	48.44	54.89	122.45	124.70	140.02	151.30	166.43
b4:	25.80	37.27	40.84	48.32	48.67	54.63	121.15	123.53	139.51	151.92	164.33
¹ H NMR	H _{2, 3-tri} methylene		H _{amp} methylene		H _{amine}		H _{pyridine}				
b1:	1.81 ~ 3.28		4.29, 4.46		4.83 ~ 5.55		7.47(t)	7.63(d)	8.03(t)	8.08(d)	
b2*:	1.70 ~ 2.84		4.05, 4.13		4.88 ~ 5.54		7.71(t)	7.76(d)	8.16(t)	9.00(d)	
b3:	1.66 ~ 3.01		4.38, 4.39		4.80 ~ 6.53		7.57(t)	7.66(d)	8.06(t)	8.87(d)	
b4:	1.87 ~ 2.74		4.05, 4.35		4.96 ~ 7.16		7.65(t)	7.66(d)	8.09(t)	9.05(d)	

* m4

2.2 晶体结构描述

m4ZnCl₄ 的晶体结构为单斜 ,空间群 P2₁/c ,a = 12. 025(3) Å ,b = 9. 792(2) Å ,c = 16. 912 (2) Å ,β = 93. 70(1)° ,V = 1987(2) Å³ ,Dc = 1. 761g · cm⁻³ ,Z = 4 ,F000 = 1064. 00 ,μ(Mo Kα) = 27. 17cm⁻¹ ,R = 0. 030 ,Rw = 0. 038。在一个晶胞中含有 4 个配合物阳离子 ,其中对映体之比等于 1 ,化合物是外消旋的。分子结构及其晶胞见图 2a 和 c ,非氢原子坐标及热参数、键长及键角分别列于表 2 和表 3。作为比较 ,图 2b 表出在 [Co(3, 3-tri) (amp) Cl]²⁺ (3, 3-tri = N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine) 体系中相应异构体分子的晶体结构 (另文发表)。

分析表明标题配合物为八面体五胺配合物 ,5 个 Co-N 键键长基本一致。比较 [Co(3, 3-tri) (amp) Cl]²⁺ 体系中的对应异构体晶体结构数据 (参见表 3) ,与中心离子钴相连的 Co-N 键键长有不同程度的变化 ,除 Co-N(4) 键键长略有缩短 ,其余与 Co 有关的键长均略有增长。比较两配合物 ,相应的 Co-Cl 键与 Co-N(4) 键键长之和几乎相等。在碱催化水解理论中 ,酸性氢的活性颇受关注 ,特别是仲胺上的氢。虽然与氢有关的键长是计算得到 ,我们在 Table 3 中还是给出了仲胺的 N-H 键键长。

从键角来看 ,中心离子的八面体骨架在三维空间不同方向上有不同程度的变形。由于 2, 3-tri 与 Co³⁺ 形成的五元环的紧缩和六元环的伸张 ,致使 N(1) -Co-N(2) 和 N(2) -Co-N(3) 键

角偏离 90° , 分别为 86.3° 和 93.7° 。与 $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中的对应异构体比较, 由于 3, 3-tri 与 Co^{3+} 形成的两个六元环的挤压, $\text{N}(1)\text{-Co-N}(2)$ 和 $\text{N}(2)\text{-Co-N}(3)$ 两键角增大, 分别为 95.64° 和 92.23° , $\text{N}(3)\text{-Co-N}(5)$ 及 $\text{N}(1)\text{-Co-N}(5)$ 两键角缩小, 分别为 86.80° 和 85.60° , 而 2, 3-tri 体系相应键角则非常接近 90° 均为 90.2° 。就配合物骨架变形性大小而言, 2, 3-tri 体系的应比 3, 3-tri 体系的更稳定。

尽管我们还未对标题配合物的两对映体进行拆分, 由晶体晶胞可看出 (参见 Fig. 2c), 图中上半部的两配合物离子是同一对映体, 下半部的两配合物离子是另一对映体, 两对映体的比例为 1:1。

表 2 $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$ 异构体 (m4) 的原子坐标和热参数

Table 2 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters ($\text{\AA}^2$) for the m4 of $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$

atom	x	y	z	B(eq)	atom	x	y	z	B(eq)
Co	0.28423(3)	0.12995(4)	0.79794(2)	1.610(8)	Cl(1)	0.43426(7)	0.15351(9)	0.72657(5)	2.68(2)
N(1)	0.3833(2)	0.0472(3)	0.8817(2)	2.26(5)	N(2)	0.2665(2)	-0.0551(3)	0.7546(1)	2.22(5)
N(3)	0.1972(2)	0.2152(3)	0.7086(1)	2.26(5)	N(4)	0.1523(2)	0.1142(3)	0.8602(1)	2.00(5)
N(5)	0.2980(2)	0.3077(3)	0.8516(1)	1.92(5)	C(1)	0.4025(3)	-0.0995(4)	0.8635(2)	3.34(8)
C(2)	0.2997(3)	-0.1546(3)	0.8196(2)	3.10(8)	C(3)	0.1601(3)	-0.0925(4)	0.7115(2)	2.83(7)
C(4)	0.1325(3)	0.0024(4)	0.6427(2)	3.39(8)	C(5)	0.1011(3)	0.1445(4)	0.6667(2)	2.99(8)
C(6)	0.1099(3)	0.2539(3)	0.8761(2)	2.44(7)	C(7)	0.2061(3)	0.3468(3)	0.8872(2)	2.10(6)
C(8)	0.2050(3)	0.4664(3)	0.9308(2)	2.73(7)	C(9)	0.2993(3)	0.5453(4)	0.9403(2)	3.35(8)
C(10)	0.3937(3)	0.5041(4)	0.9045(2)	3.18(8)	C(11)	0.3904(3)	0.3856(3)	0.8597(2)	2.55(7)

表 3 部分键键长 和键角

Table 3 Selected Bond Distances and Bond Angles

bond distance/ $\text{\AA}$				bond angle/ $^\circ$				
atom	atom	distance*	distance**	atom	atom	atom	angle*	angle**
Co	Cl(1)	2.2463(9)	2.2676(7)	Cl(1)	Co	N(1)	87.66(8)	86.38(6)
Co	N(1)	1.965(3)	1.991(2)	Cl(1)	Co	N(2)	88.03(8)	88.38(5)
Co	N(2)	1.961(3)	1.995(2)	Cl(1)	Co	N(3)	87.14(8)	88.38(6)
Co	N(3)	1.967(3)	1.996(2)	Cl(1)	Co	N(4)	178.59(8)	178.05(6)
Co	N(4)	1.965(2)	1.947(2)	Cl(1)	Co	N(5)	96.35(8)	95.60(6)
Co	N(5)	1.965(3)	1.963(2)	N(1)	Co	N(2)	86.3(1)	95.64(8)
N(2)	H(x)	0.965***	0.947***	N(1)	Co	N(3)	174.8(1)	170.31(8)
				N(1)	Co	N(4)	93.1(1)	92.27(8)
				N(1)	Co	N(5)	90.2(1)	85.60(8)
				N(2)	Co	N(3)	93.7(1)	92.35(8)
				N(2)	Co	N(4)	93.2(1)	93.16(8)
				N(3)	Co	N(4)	92.1(1)	92.76(8)
				N(3)	Co	N(5)	90.2(1)	86.80(8)
				N(4)	Co	N(5)	82.5(1)	82.88(8)

* The title complex

** The corresponding isomer in the $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ system

*** The bond length of N-H on the second amine

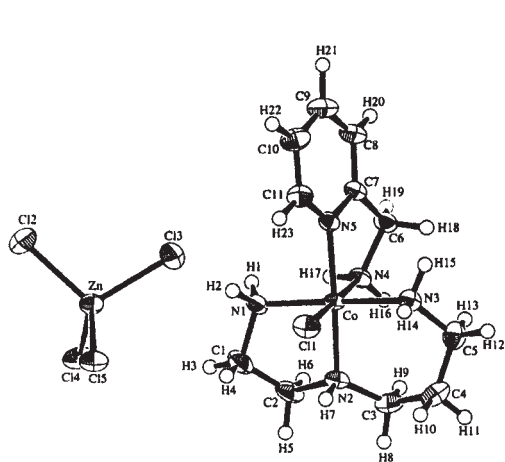


图 2a $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中 m4ZnCl_4 的分子结构

Fig. 2a Perspective drawing of the m4ZnCl_4 of $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$

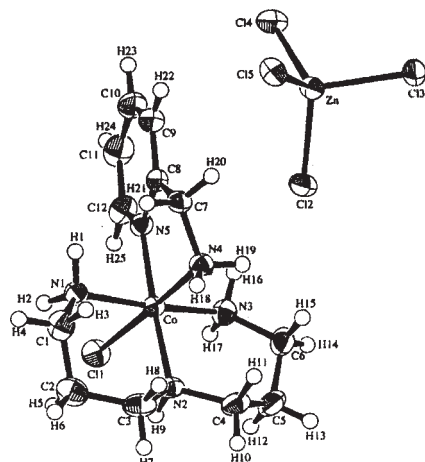


图 2b $[\text{Co}(3,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中 m4ZnCl_4 的分子结构

Fig. 2b Perspective drawing of the m4ZnCl_4 of $[\text{Co}(3,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$

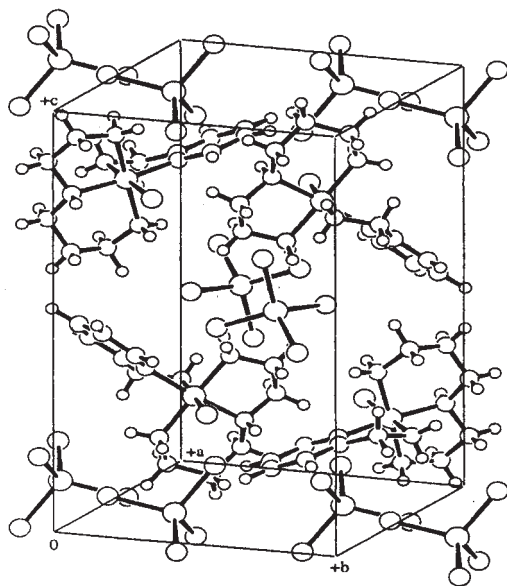


图 2c $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中 m4ZnCl_4 的晶胞

Fig. 2c General view of the unit cell of the m4ZnCl_4 of $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ system

参 考 文 献

- [1] Brasch N. E., Buckingham D. A., Clark C. R., Finnie K. S. *Inorg. Chem.*, **1989**, 1.
- [2] Comba P. C., Jackson W. G., Marty W., Zipper L. *Helv. Chim. Acta.*, **1992**, **75**, 1147.
- [3] Comba P. C., Jackson W. G., Marty W., Zipper L. *Helv. Chim. Acta.*, **1992**, **75**, 1172.
- [4] Hancock R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1301.
- [5] Rotzinger F. P. *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**, 2763.

- [6] Rotzinger F. P., Weber J., Daul C. *Helv. Chim. Acta.*, **1991**, **74**, 1247.
- [7] Jackson W. G., Hookey C. N. *Inorg. Chem.*, **1984**, **22**, 668.
- [8] Derwahl A., Dickie A. J., House D. A., Jackson W. G. *Inorg. Chem. Acta.*, **1997**, **257**, 179.
- [9] Gainsford A. R., House D. A., Ropbinston W. T. *Inorg. Chim. Acta.*, **1971**, **5**, 595.
- [10] Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1972**, **6**, 227.
- [11] Anderson B. F., Bell J. D., Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1978**, **30**, 59.
- [12] Gainsford A. R., Gainsford G. J., House D. A. *Cryst. Struct. Commun.*, **1981**, **10**, 365.
- [13] Chuk Ha Foo, House D. A., Blunt J. W. *Inorg. Chim. Acta.*, **1979**, **33**, 269.
- [14] Ireland P. R., House D. A., Robinson W. T. *Inorg. Chim. Acta.*, **1970**, **4**, 137.
- [15] Tinner U., Marty W. *Helv. Chim. Acta.*, **1977**, **60**, 1629.
- [16] Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1969**, **31**, 367.
- [17] House D. A. *Helv. Chim. Acta.*, **1985**, **68**, 1872.
- [18] McKee V., Harnett M., House D. A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1984**, **83**, 102.
- [19] TAO Zhu *Ph. D. Thesis, University of NSW, University College, Canberra, Australia*, **1999**.
- [20] Duffy D. L., House D. A., Well J. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**, 2114.
- [21] Bosnich B., Dwyer F. P. *Aust. J. Chem.*, **1966**, **19**, 2045, 2051.
- [22] Garrick F. J. *Nature*, **1937**, **139**, 507.
- [23] Pearson R. G., Meeker R. E., Basolo F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, **1**, 341.
- [24] Jackson W. G. *The Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Bernal, I, Ed., Elsevier, **1986**, **1**, 255.
- [25] Jackson W. G., Spencer B. P., Walsh R. J. *Inorg. Chim. Acta.*, **1999**, **284**, 37.
- [26] Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1969**, **31**, 367.
- [27] Lim Say Dong, House D. A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1978**, **30**, 271.

Synthesis of the [Co(N-(3-Aminoethyl)-1, 3-propanediamine) (2-Aminomethyl)pyridine)Cl][ZnCl₄] and Crystal Structure of an Isomer

TAO Zhu^{a*} ZHU Qian-Jiang^b ZHENG Yue-Qing^c XU Yuan-Zhi^b

(^a *Institution of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025*)

(^b *Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

(^c *Institution of Solid Material, Ningbo University, Ningbo 315211*)

Four geometric isomers of a new [Co(2, 3-tri) (amp)Cl]ZnCl₄ system were synthesised by decomposing per-oxide complex, here 2, 3-tri = N-(3-Aminoethyl)-1, 3-propanediamine; amp = 2-(Aminomethyl) pyridine. The crystal structure of an isomer (m4) was determined by Rigaku AFC 7R. The crystal structure belongs to monoclinic with space group $P2_1/c$, $a = 12.025(3) \text{ \AA}$, $b = 9.792(2) \text{ \AA}$, $c = 16.912(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.70(1)^\circ$, $V = 1987(2) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.761 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F_{000} = 1064.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 27.17 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.030$, $R_w = 0.038$. There are four complex cations which are enantiomers with a ratio of 1:1 in a unit cell.

Keywords: cobalt (III) complexes crystal structures enantiomers