

一 经式异构体 [Co(N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine) (1, 2-diamino-2-methylpropane)Cl][ZnCl₄] · 2H₂O 的合成及晶体结构

陶 朱^{*,a} 祝黔江^b 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)

用过氧化物法合成了新体系 [Co(3, 3-tri)(ibn)Cl][ZnCl₄](3, 3-tri = N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine; ibn = 1, 2-diamino-2-methylpropane) 中的一经式异构体 [Co(3, 3-tri)(ibn)Cl][ZnCl₄] · 2H₂O, 解析了其晶体结构。晶体学参数: 三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}(\#2)$, $a = 99.58(2)$ nm, $b = 114.83(2)$ nm, $c = 98.81(1)$ nm, $\alpha = 96.79(2)^\circ$, $\beta = 97.243(10)^\circ$, $\gamma = 96.89(1)^\circ$, $V = 1.1055(3) \times 10^6$ nm³, $D_c = 1.678$ g · cm⁻³, $Z = 2$, $F_{000} = 572.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 24.59$ cm⁻¹, $R = 0.025$, $R_w = 0.034$ 。晶胞中含 2 个配位阳离子, 2 个 [ZnCl₄]²⁻ 阴离子及 4 个水分子。

关键词: 钴(III)配合物 经式异构体 晶体结构
分类号: O614.81*2

我们设计和合成了一系列新 [Co(三元胺)(二元胺)Cl]²⁺ 型配合物及其异构体。由于三元胺仲胺上的氢与 Cl⁻ 可处于顺式 (*syn*-) 或反式 (*anti*-), 在此类异构体结构上仅存在三元胺仲胺上氢取向不同的差异, 亦称差向异构体 (*epimers*)。若二元胺 R₂N*CH₂CH₂NH₂ 中 R ≠ H, 如 ibn (1, 2-Diamino-2-methylpropane) 或 amp (2-aminomethylpyridine) 等, 其与中心离子配位取向不同而可能产生两对差向异构体或四个经式异构体 (对于 ibn, 我们规定靠近两取代甲基胺的氮原子为 (N*))。因 [Co(三元胺)(二元胺)Cl]²⁺ 体系中四个经式异构体的报道尚属首次, 为便于描述, 我们把 N* 邻位于 (*cis*) 三元胺仲胺的反式 (*anti*) 经式异构体阳离子记为 *anti-mer-cis*(N*) 或 m1、顺式 (*syn*) 经式异构体阳离子记为 *syn-mer-cis*(N*) 或 m2; 而 N* 对位于 (*trans*) 三元胺仲胺的反式经式异构体阳离子记为 *anti-mer-trans*(N*) 或 m3、顺式经式异构体阳离子记为 *syn-mer-trans*(N*) 或 m4, 参见图 1。

在对它们的合成及性质的研究中^[1], 我们发现顺式与反式经式异构体 (*meridian isomers*) 平衡分布随三元胺变化而变化, 如体系中三元胺为 2, 3-tri(N-(2-Aminoethyl)-1, 3-propanediamine), 反式与顺式经式异构体之比总是小于 1; 而对 dien^[2] (NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂) 等体系, 情况则恰好相反 (有关其他非标题配合物体系将另文发表)。追溯 House^[3-5]、Jackson^[6,7]、Comba^[8,9] 以及 Tinner、Harada^[10-12] 等人所研究的体系结果也是如此。这一实验规律并没有引起人们的注意。实际上, 差向异构体在研究 [CoN₅Cl]²⁺ 型配合物的水解及重排机理时起着重要作用, 弄清体系中差向异构体的分布规律及成因对更好地理解其性质具有重要的意义。

由于体系中异构体较多, 对于标题体系中面式异构体及其经式异构体间的转化规律等内

收稿日期: 2000-01-04。收修改稿日期: 2000-05-08。

* 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。

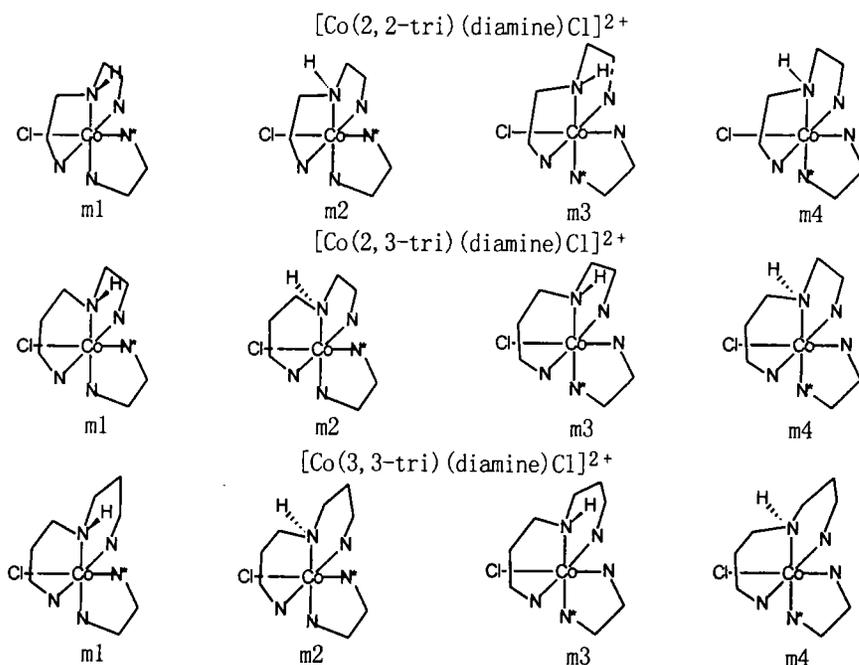


图 1 [Co(2, 2 or 2, 3 or 3, 3-tri)(unsym-diamine)Cl]²⁺ 体系中可能的经式异构体

Fig. 1 Possible geometric mer isomers in [Co(2, 2 or 2, 3 or 3, 3-tri)(unsym-diamine)Cl]²⁺ systems

容将另文发表。

1 实验部分

1.1 异构体的合成

采用过氧化物的合成与分解法^[13,14], 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 3, 3-tri 3.81g(29.1mmol)、ibn 2.56g(29.1mmol) 的溶液, 此过程中不断有褐色沉淀析出。滴加完毕后继续通空气三小时, 然后在冷藏室静置过夜。将结晶抽滤滤出, 少量冰水洗涤三次, 再用丙酮浸洗, 抽滤干燥, 得产物 6.5g。将所得结晶溶于过量浓盐酸 150mL 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, 2mol·L⁻¹ 盐酸为淋洗液, 收集得到至少四个配合物。第一带红色, 第二带红紫色(m2), 第三带红紫色含两种异构体, ¹³C NMR 谱图表明它们均为经式异构体。

1.2 一维核磁共振谱和紫外谱的测定

¹H、¹³C 核磁共振谱以 Me₂SO-d₆ 为溶剂, Me₂SO-d₆ 七重峰的中间峰 (¹³C, δ39.37ppm; ¹H, δ2.49ppm) 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 1~2mol·L⁻¹, 过滤后逐步滴入 1.5mol·L⁻¹ H₂ZnCl₄(1.5mol ZnCl₂ 溶于 250mL 浓盐酸, 并稀释至 1000mL) 至晶体析出。用此法仅获得本文所测定异构体单晶(对应于第二带淋出物)。

1.4 晶体结构测定

选取尺寸大小为 0.20mm×0.20mm×0.30mm 的红紫色棱柱形单晶用 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 52.0° , 扫描速度 $S = 16^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (in ω)。收集到总的衍射点 3570, 其中独立衍射点 3307 ($R_{\text{int}} = 0.012$)。进行了 LP 校正、经验吸收校正 ($T_{\text{max}} = 1.000$, $T_{\text{min}} = 0.612$)、线性校正及第二消光校正 (系数为 1.24040×10^{-6})。结构解析为 Patterson 方法 (DIRDIF92 PATTY), 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 但不参与精修。最后一轮最小二乘精修用 2929 个可观察点 ($I > 3.00 \sigma(I)$), 修正 221 个可变参数。最后偏离因子为 $R^a = 0.025$, $R_w^b = 0.034$ 。

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

2 结果与讨论

2.1 标题配合物表征

经式异构体具有一过中心离子钴及二元胺两氮原子的对称面 (参见图 1) 使 3,3-tri 中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 相应的碳原子化学环境相同。因此, ^{13}C NMR 谱中亚甲基区应有三个强度加倍的共振峰以及一个双倍强度的甲基碳原子共振峰, ^{13}C NMR 谱应显示出 6 个独立的共振峰。而面式异构体由于无对称性, 配体中每一个碳原子所处的化学环境均不同, ^{13}C NMR 谱应显示出 10 个独立的共振峰。配合物顺式异构体 (m2) 的 ^{13}C NMR 谱显示出六个独立的共振峰, 三个双倍强度的 CH_2 碳原子及一个双倍强度的 CH_3 碳原子共振峰分别位于 20 ~ 50 ppm 之间; 由于 ibn 中季碳核弛豫时间较长, 信号应偏小, 对应谱中最矮的峰, 位于 53.6 ppm; 处于最低场 58.9 ppm 处应是 ibn 亚甲基碳原子共振峰。 ^1H NMR 谱显得较复杂, 因而也就能获得更多的信息 (借助 2D NMR 技术)。一般地说, 甲基上质子峰位于 1.3 ppm、亚甲基上质子峰位于 1.5 ~ 3.0 ppm、胺上的质子峰位于 4.5 ~ 7.0 ppm。通常, 仅由一维 NMR 谱不能完全指认谱图中的配合物中的碳原子、质子以及哪一个异构体, 但可明确无误的指出配合物属于经式异构体还是面式异构体。

室温下在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中, 用岛津 UV-265 紫外可见分光光度计测定的该异构体极值吸收峰及摩尔吸光系数 (λ/nm ($\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$)) 分别为 $533.4(78.6)_{\text{max}}$ 、 $425.6(41.0)_{\text{min}}$ 、 $366.4(108.4)_{\text{max}}$ 及 $335.4(79.0)_{\text{min}}$ 。

2.2 晶体结构描述

标题配合物的晶体结构为三斜, 空间群 $P\bar{1}(\#2)$, $a = 99.58(2) \text{ nm}$, $b = 114.83(2) \text{ nm}$, $c = 98.81(1) \text{ nm}$, $\alpha = 96.79(2)^\circ$, $\beta = 97.243(10)^\circ$, $\gamma = 96.89(1)^\circ$, $V = 1.1055(3) \times 10^6 (\text{nm})^3$, $D_c = 1.678 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $F_{000} = 572.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 24.59 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.025$, $R_w = 0.034$ 。在一个晶胞中含有 2 个配合物阳离子, 2 个 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 阴离子及 4 个水分子。分子结构见图 2。非氢原子坐标及热参数、键长及键角分别列于表 1 和表 2。从图 2 我们可观察到 3,3-tri 中仲胺氢 (H10) 与配合物阳离子中氯离子 (Cl5) 处于顺式结构 (syn), 同时二元胺中靠近两取代甲基相邻胺基 (N5 即 N^*) 与 3,3-tri 中仲胺 (N2) 处于邻位 (cis), 与图 1 中 $[\text{Co}(3,3\text{-tri})(\text{diamine})\text{Cl}]^{2+}$ 体系比较, 该配合物应为 m2。

晶体结构分析表明 C_3 处于无序状态, 其占有率为 83%; 其次是配合物带有两个与之形成氢键的水分子。从晶体结构数据来看, C_2 的温度因子明显高于其他原子, 可能也呈无序分布状态。而图 2 中右边的六元环显示相对有序, 有关的晶体结构参数无显著异常, 这可能是由于该六元环中 N(3) 上质子与水中 O(1) 形成的氢键所致。

在柱层析分离的过程中, 我们发现若干带配合物, 每一带前半段呈红色, 后半段呈紫色, 很难有效分离, 两带混合结晶的一维 NMR 谱显示具有同一溶液结构, 或者说可能是多种状态

表 1 [Co(3,3-tri)(ibn)Cl][ZnCl₄]·2H₂O 顺式异构体的原子坐标和热参数
 Table 1 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters (nm)
 of the *syn*-[Co(3,3-tri)(ibn)Cl][ZnCl₄]·2H₂O (m2)

atom	x	y	z	B(eq)
Zn	1.7422(3)	-2.1362(3)	2.2622(3)	2.205(8)
Co	-2.7840(4)	-3.0851(3)	-3.8798(3)	1.643(8)
Cl(1)	3.0834(8)	-2.7113(7)	0.6437(8)	3.05(2)
Cl(2)	0.5840(8)	-0.7164(7)	1.5041(8)	3.01(2)
Cl(3)	0.2880(8)	-3.7474(7)	2.5483(9)	3.14(2)
Cl(4)	3.0605(8)	-1.3639(7)	4.3001(8)	2.94(2)
Cl(5)	-2.7737(8)	-4.9100(7)	-5.0527(8)	2.98(2)
O(1)	-4.724(2)	-4.354(2)	-8.249(2)	3.53(5)
O(2)	-2.411(2)	-4.496(2)	-9.649(3)	3.89(6)
N(1)	-1.676(3)	-3.643(2)	-2.330(2)	2.25(5)
N(2)	-1.101(2)	-2.470(2)	-4.661(2)	2.52(6)
N(3)	-4.022(2)	-2.760(2)	-5.507(2)	2.01(5)
N(4)	-4.434(2)	-3.657(2)	-3.125(2)	2.06(5)
N(5)	-2.951(2)	-1.546(2)	-2.853(2)	1.93(5)
C(1)	-0.332(3)	-3.020(3)	-1.644(3)	3.20(7)
C(2)	0.600(4)	-2.839(5)	-2.714(4)	6.0(1)
C(3)	0.221(4)	-2.044(4)	-3.678(4)	3.5(1)
C(3')	0.20(2)	-3.00(2)	-3.99(2)	1.9(3)
C(4)	-1.196(3)	-1.455(3)	-5.457(3)	3.02(7)
C(5)	-2.315(4)	-1.676(3)	-6.669(3)	3.44(8)
C(6)	-3.719(3)	-1.724(3)	-6.257(3)	2.60(7)
C(7)	-5.118(3)	-2.662(3)	-2.583(3)	2.27(6)
C(8)	-4.057(3)	-1.621(2)	-1.918(3)	2.01(6)
C(9)	-4.725(4)	-0.486(3)	-1.866(3)	3.10(7)
C(10)	-3.420(3)	-1.781(3)	-0.477(3)	2.82(7)

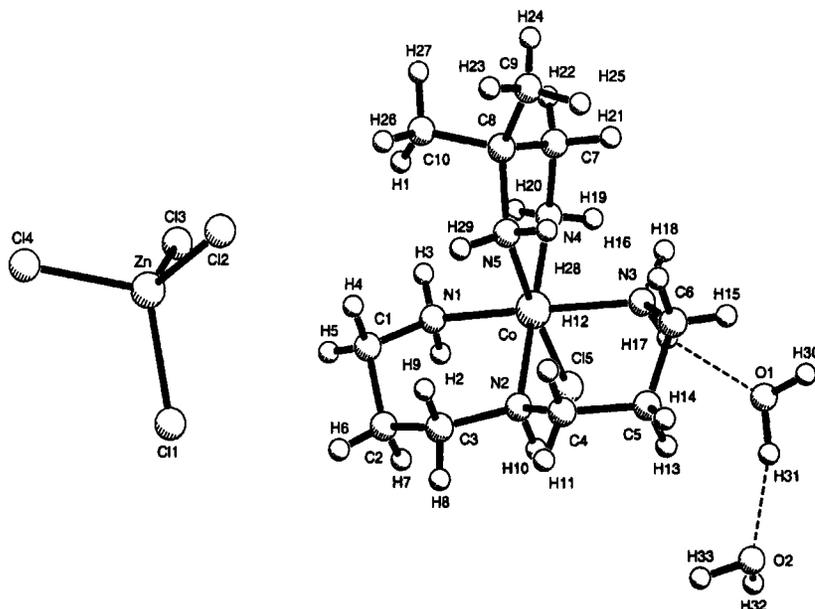
表 2 部分键键长及键角

Table 2 Selected Bond Distances (nm), Bond Angles and torsions(°)

Co-Cl(5)	22.734(8)	N(1)-Co-N(2)	92.2(1)
Co-N(1)	19.87(2)	N(1)-Co-N(3)	172.0(1)
Co-N(2)	20.19(2)	N(1)-Co-N(4)	88.5(1)
Co-N(3)	20.00(2)	N(1)-Co-N(5)	95.3(1)
Co-N(4)	19.63(2)	N(2)-Co-N(3)	92.03(9)
Co-N(5)	19.67(2)	N(2)-C(4)-C(5)	114.3(3)
sum	122.06	N(2)-Co-N(4)	179.0(1)
torsions		N(2)-Co-N(5)	94.5(1)
atom atom atom atom	angle	N(3)-Co-N(4)	87.3(1)
N1- Co- N2- C3	35.3(2)	N(3)-Co-N(5)	91.20(9)
N1- Co- N2- 4	29.4(3)	N(4)-Co-N(5)	84.76(9)

的平均结果,从配合物模型可直观地观察到不同构象是可以转化的,特别是三元胺 3,3-tri 与中心离子 Co 螯合所形成的两个六元环,很容易在椅式与船式之间变换。

根据目前已掌握的有关晶体数据,可用于比较的差向异构体对有 [Co(3,3-tri)(amp)Cl]²⁺ 体系中的 m3、m4 及 [Co(2,3-tri)(amp)Cl]²⁺ 体系中的 m1、m2 的四氟锌酸盐(将另文讨论和报道),平衡产物分布分别约为 4:3 及 2:4.5。相应 Co-Cl 键键长分别为 22.33、22.68 和 22.64、

图 2 $[\text{Co}(3,3\text{-tri})(\text{ibn})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 顺式异构体的分子结构Fig. 2 Perspective drawing of the syn- $[\text{Co}(3,3\text{-tri})(\text{ibn})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m2)

22.62nm, 本文中配合物的 Co-Cl 键最长, 为 22.73nm。对于 $[\text{Co}(\text{N}_3)\text{Cl}]^{2+}$ 体系配合物而言, 其水解、取代、重排反应都与 Co-Cl 键的断裂有关。异构体中 Co-Cl 键越长, 配合物反应性应越高, 在平衡产物中的分布就可能越低。这亦可从基本骨架原子间的键长之和 (5 个 Co-N 键和 1 个 Co-Cl 键) 的大小来看, 相关的 m_1 、 m_2 分别为 121.45、121.28nm; 而 m_3 、 m_4 几乎是相等的, 分别为 121.59、121.60nm, 本文中配合物的骨架键长之和相比之下是最大的, 为 122.09nm。一般来说其他化学环境一定, 异构体基本骨架越紧凑, 则体系能量应越低, 相应地在平衡产物中的分布就可能越高。

参见图 2 二面角 $\text{N}_1\text{CoN}_2\text{C}_3$ 与 $\text{N}_1\text{CoN}_2\text{C}_4$, 我们发现其绝对值之和的大小与差向异构体的平衡产物分布规律有关。对于 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中的 m_1 、 m_2 , 相应的二面角绝对值之和分别为 $51.0^\circ(9.3(5) + 41.7(6))$ 、 $47.9^\circ(13.3(3) + 34.6(4))$; 而 $[\text{Co}(3,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中的 m_3 、 m_4 相应的二面角绝对值之和分别为 $48.7^\circ(20.9(3) + 27.8(3))$ 、 $56.1^\circ(19.0(2) + 37.1(2))$, 本文中配合物相应的二面角绝对值之和为 $64.7^\circ(35.3(2) + 29.4(3)83\%)$ 。由于差向异构体中三元胺仲胺质子的取向使经式排布的三元胺与中心离子配合形成的两个环只能分布在 N_1CoN_2 或 N_3CoN_2 面的另一侧, 则前述的二面角绝对值之和越大, 两个环在仲胺质子取向另一侧分布空间可能越拥挤, 体系能量应越高, 相应地在平衡产物中的分布就可能越低。根据以上比较, 我们不仅可利用晶体结构数据来解释差向异构体平衡分布与三元胺配体结构的关系, 还可以预测与本文中配合物对应的差向异构体 m_1 将具有较小的 Co-Cl 键键长、骨架键长之和以及二面角绝对值之和。

我们初步归纳了几个与差向异构体的平衡产物分布规律有关的晶体参数, 是否有代表性以及更有说服力的晶体参数还有待于测定和考察更多的差向异构体晶体。

参 考 文 献

- [1] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江), ZHENG Yue-Qing(郑岳青), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(4), 631.
- [2] Tao Zhu *Ph. D. Thesis, University of NSW, University College, Canberra, Australia*, **1999**.
- [3] Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, **3**, 33.
- [4] Bosnich B., Dwyer F. P. *Austral. J. Chem.*, **1966**, **17**, 2045.
- [5] Gainsford A. R., House D. A., Robnison W. T. *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, **5**, 595.
- [6] Jackson W. G. *In The Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Bernal I. Ed., Elsevier, **1986**, **1**, 255.
- [7] Jackson W. G., Spencer B. P., Walsh R. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **284**, 37.
- [8] Comba P. C., Jackson W. G., Marty W., Zipper L. *Helv. Chim. Acta*, **1992**, **75**, 1147.
- [9] Comba P. C., Jackson W. G., Marty W., Zipper L. *Helv. Chim. Acta*, **1992**, **75**, 1172.
- [10] Tinner U., Marty W. *Helv. Chim. Acta*, **1977**, **60**, 1629.
- [11] Tinner U., Marty W. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**, 3750.
- [12] Harada K., Komiya K., Miyaki Y., Harada S. et al *Jap. Chem Soc.*, **1994**, **1**, 39.
- [13] Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, **31**, 367.
- [14] Lim Say Dong, House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, **30**, 271.

**Synthesis and Crystal Structure of a Syn-mer-cis(N^{*})
-[Co(N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine)
(1, 2-diamino-2-methylpropane)Cl][ZnCl₄] · 2H₂O Isomer**

TAO Zhu^a ZHU Qian-Jiang^b XU Yuan-Zhi^b

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

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

A new syn-mer-cis(N^{*})-[Co(3, 3-tri)(ibn)Cl][ZnCl₄] · 2H₂O (here 3, 3-tri = N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine; ibn = 1, 2-diamino-2-methylpropane) isomer was synthesised by decomposing corresponding per-oxide complex. The crystal structure was determined by Rigaku AFC 7R. It belongs to triclinic with space group $P\bar{1}(\#2)$, $a = 99.58(2)$ nm, $b = 114.83(2)$ nm, $c = 98.81(1)$ nm, $\alpha = 96.79(2)^\circ$, $\beta = 97.243(10)^\circ$, $\gamma = 96.89(1)^\circ$, $V = 1.1055(3) \times 10^6 \text{ nm}^3$, $D_c = 1.678 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $F_{000} = 572.00$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 24.59 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.025$, $R_w = 0.034$. There are two complex cations, two [ZnCl₄]²⁻ anions and four H₂O molecules in a unit cell. The complex cation consists the cobalt atom surrounded by one chlorine atom and five nitrogen atoms in an approximated octahedral configuration, the sec-NH proton is closed to the coordinated chlorine atom (*syn-*) and the nitrogen atom of the ibn which is adjacent to the methyl substituted carbon atom (*cis* (N^{*})).

Keywords: cobalt (III) complex mer-isomer crystal structure