

[Co(N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine) (2-(Aminomethyl)pyridine) Cl][ZnCl₄] 的一对差向异构体的合成及晶体结构

祝黔江^a 陶 朱^{*,b} 薛赛凤^b 罗绪强^b 张广义^a

(^a 贵州大学基础部, ^b 贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)

用过氧化物法合成了 [Co(3, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] 的两个经式异构体, 晶体结构解析表明两者互为差向异构体。其中反式异构体(仲氢相对于 Cl)晶体属单斜晶系, 空间群 $C2/c$, $a = 2.7663(7) \text{ nm}$, $b = 0.9505(1) \text{ nm}$, $c = 1.8288(4) \text{ nm}$, $\beta = 105.57(2)^\circ$, $V = 4.632(1) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.706 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $F_{000} = 2432.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 23.51 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.033$, $R_w = 0.041$; 顺式异构体(仲氢相对于 Cl)晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a = 1.0790(2) \text{ nm}$, $b = 1.1749(1) \text{ nm}$, $c = 0.8920(1) \text{ nm}$, $\alpha = 90.73(1)^\circ$, $\beta = 109.573(9)^\circ$, $\gamma = 80.60(1)^\circ$, $V = 1.0500(2) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $F_{000} = 548.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 25.73 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.022$, $R_w = 0.030$ 。两异构体中 Co^{3+} 为六配位, 其差异仅表现在 3, 3-tri 仲胺上氢的取向不同。

关键词: 钴(III)配合物 差向异构体 晶体结构
分类号: O614.81+2

[Co(线性三元胺)(二元胺)Cl]²⁺型的配合物自 1969 年 Gainsford 和 House^[1]第一次报道以来, 已有七十几个这样的体系被报道和研究^[2-13], 对其中部分体系的配合物进行了晶体结构解析^[2, 4, 5, 11, 12]。对于如 [Co(3, 3-tri)(amp)Cl]²⁺的配合物体系, 其中 3, 3-tri 为 N-丙胺基丙二胺(N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine), amp 为邻乙胺基吡啶(2-(Aminomethyl)pyridine), 二元胺具有不对称结构的合成及晶体结构解析的报道尚不多见^[5, 12, 14]。对考察差向异构体差向异构化的历程, 有其独特的作用。标题配合物体系可能的经式异构体如图 1 所示, 其中 m1 与 m2、m3 与 m4 的阳离子分别互为差向异构体。我们用过氧化物法^[14-16]合成了标题配合物体系的两个异构体, 晶体结构解析表明它们的配合物阳离子的结构分别对应于图 1 中的是 m3 与 m4。

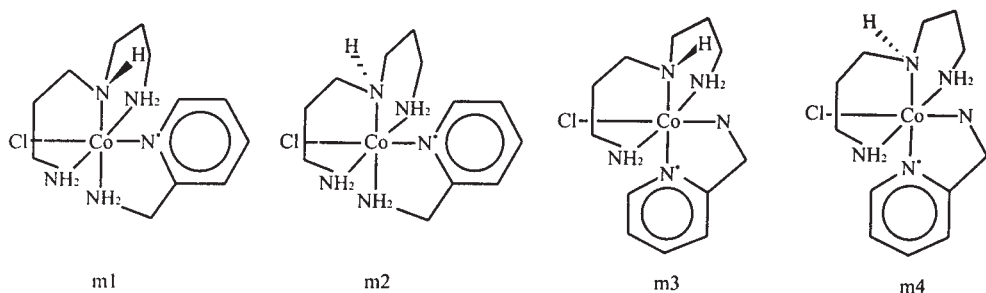


图 1 [Co(3, 3-tri)(amp)Cl]²⁺中四种可能的经式异构体结构

Fig. 1 Possible geometric isomers in [Co(3, 3-tri)(amp)Cl]²⁺

收稿日期 2000-07-13。收修改稿日期: 2000-10-16。

* 通讯联系人。

第一作者 祝黔江, 男, 43 岁, 副教授, 博士, 研究方向 配合物及分子设计。

1 实验部分

1.1 $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$ 配合物合成

采用过氧化配合物的合成与分解法^[14~16]。往含有 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 9.00g、高氯酸钠 7.5g 的 60mL 溶液中通入空气,滴加 50mL 含 N-丙胺基丙二胺 3.81g(29.1mmol)、邻乙胺基吡啶 3.14g(29.1mmol)的溶液,此过程中不断有褐色 $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{O}]^{2+}$ 沉淀析出。滴加完毕后继续通空气 3 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 10.5g,产率为 35%。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 50W_X 2(H⁺型, 200~400 目)层析柱,2.0mol·L⁻¹ 盐酸为淋洗液,收集得到两带配合物。第一带红色(记为 b1),第二带红紫色(记为 b2),分别浓缩后用 1.5mol·L⁻¹ H_2ZnCl_4 (结晶剂)结晶,各得晶体 7.2g 及 0.9g。

1.2 $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$ 晶体结构测定

选用尺寸大小近似为 0.20mm × 0.20mm × 0.30mm 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 $\omega/2\theta$,于 $6^\circ < 2\theta < 51^\circ$ (b1), $6^\circ < 2\theta < 55^\circ$ (b2) 进行测定,收集到总的衍射点分别为 4077 及 4931 个,其中独立衍射点 3853($R_{\text{int}} = 0.010$)及 4813($R_{\text{int}} = 0.027$)。进行了 LP 校正、经验吸收校正、线性校正及次级消光校正(系数相应为 4.18653e^{-06} 及 1.36673e^{-07})。结构解析由直接法解得(SHELXS86),氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。最后一轮最小二乘精修分别用 3344、3375 个可观察点($I > 3.00\sigma(I)$),修正 218 及 241 个可变参数。最后偏离因子分别为: $R = 0.022$, $R_w = 0.030$; $R = 0.025$, $R_w = 0.034$ 。

2 结果和讨论

2.1 晶体结构描述

第一带配合物晶体的组成为 $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$,三斜晶系,空间群 $P\bar{1}(2\#)$, $a = 1.0790(2)\text{ nm}$, $b = 1.1749(1)\text{ nm}$, $c = 0.8920(1)\text{ nm}$, $\alpha = 90.73(1)^\circ$, $\beta = 109.573(9)^\circ$, $\gamma = 80.60(1)^\circ$, $V = 1.0500(2)\text{ nm}^3$, $D_c = 1.71\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $F_{000} = 548.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 25.73\text{ cm}^{-1}$, $R = 0.022$, $R_w = 0.030$ 。分子结构参见图 2。

第二带配合物晶体的组成为 $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,单斜晶系,空间群 $C2/c$, $a = 2.7663(7)\text{ nm}$, $b = 0.9505(1)\text{ nm}$, $c = 1.8288(4)\text{ nm}$, $\beta = 105.57(2)^\circ$, $V = 4.632(1)\text{ nm}^3$, $D_c = 1.706\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $F_{000} = 2432.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 23.51\text{ cm}^{-1}$, $R = 0.033$, $R_w = 0.041$ 。

分子结构参见图 3。

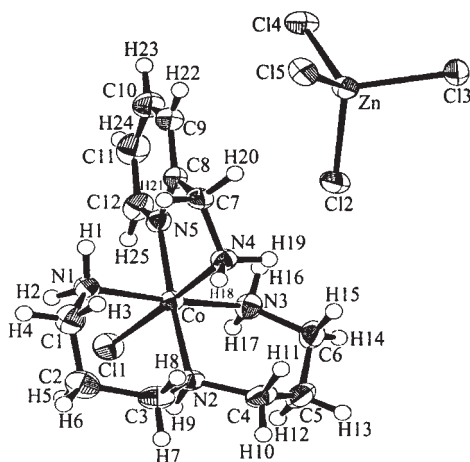


图 2 第一带淋出物的分子结构

Fig. 2 A general view of the b1

b1、b2 中非氢原子坐标及热参数分别列于表 1 和表 2,非氢原子键长及键角列于表 3。

表 1 第一带配合物的非氢原子坐标及热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters in the b1

atom	x	y	z	B(eq)/Å ²	atom	x	y	z	B(eq)/Å ²
Zn	0.35536(3)	0.30006(2)	0.31299(3)	2.342(6)	Co	0.76637(3)	0.22265(2)	0.96543(3)	1.788(6)
Cl(1)	0.87470(6)	0.06500(5)	0.112885(7)	2.93(1)	Cl(2)	0.57302(6)	0.23376(6)	0.45678(7)	2.99(1)
Cl(3)	0.35478(6)	0.36328(6)	0.06823(7)	2.94(1)	Cl(4)	0.22596(6)	0.16271(5)	0.28263(8)	3.07(1)
Cl(5)	0.26612(6)	0.46093(5)	0.41199(7)	2.86(1)	N(1)	0.6905(2)	0.2757(2)	0.11343(2)	2.30(4)
N(2)	0.9308(2)	0.2933(2)	0.10530(2)	2.22(4)	N(3)	0.8285(2)	0.1458(2)	0.7964(2)	2.52(4)
N(4)	0.6678(2)	0.3574(2)	0.8265(2)	2.19(4)	N(5)	0.5999(2)	0.1618(2)	0.8670(2)	2.15(4)
C(1)	0.7288(3)	0.3748(2)	0.12331(3)	3.04(6)	C(2)	0.8780(3)	0.3656(2)	0.12977(3)	3.50(6)
C(3)	0.9332(3)	0.3875(2)	0.11681(3)	3.07(6)	C(4)	0.9871(2)	0.3333(2)	0.9356(3)	2.86(5)
C(5)	0.10238(3)	0.2406(2)	0.8327(3)	3.32(6)	C(6)	0.9050(3)	0.1993(2)	0.7146(3)	3.06(6)
C(7)	0.5224(2)	0.3625(2)	0.7905(3)	2.37(5)	C(8)	0.4939(2)	0.2423(2)	0.7874(3)	2.34(5)
C(9)	0.3702(3)	0.2134(3)	0.7099(3)	3.28(6)	C(10)	0.3552(3)	0.0992(3)	0.7096(3)	4.04(7)
C(11)	0.4640(3)	0.0165(3)	0.7869(3)	3.84(7)	C(12)	0.5850(3)	0.0500(2)	0.8658(3)	2.94(6)

表 2 第二带配合物的非氢原子坐标及热参数

Table 2 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters in the b2

atom	x	y	z	B(eq)/Å ²	atom	x	y	z	B(eq)/Å ²
Zn	0.15168(2)	0.02832(5)	0.05973(3)	2.80(1)	Co	0.12698(2)	-0.44460(5)	-0.12361(3)	2.12(1)
Cl(1)	0.08132(4)	-0.4802(1)	-0.24281(5)	3.08(2)	Cl(2)	0.21014(4)	-0.0726(1)	0.00506(6)	3.36(2)
Cl(3)	0.17034(5)	0.2583(1)	0.08171(6)	4.48(3)	Cl(4)	0.07664(4)	0.0004(1)	-0.02503(7)	4.16(3)
Cl(5)	0.15634(5)	-0.0923(1)	0.16789(6)	3.83(2)	O(1)	0.0095(1)	-0.7212(4)	-0.1668(2)	5.3(1)
O(2)	0	-0.1438(7)	-1/4	14.9(4)	O(3)	-0.0379(1)	0.0229(4)	-0.1444(2)	5.7(1)
N(1)	0.1158(1)	-0.6441(3)	-0.1022(2)	2.63(7)	N(2)	0.1900(1)	-0.4765(3)	-0.1566(2)	2.67(7)
N(3)	0.1253(1)	-0.2383(3)	-0.1426(2)	3.24(8)	N(4)	0.1682(1)	-0.4186(4)	-0.0183(2)	3.01(7)
N(5)	0.0710(1)	-0.4010(3)	-0.0798(2)	2.28(6)	C(1)	0.1369(2)	-0.7618(4)	-0.1378(2)	3.6(1)
C(2)	0.1916(2)	-0.7385(5)	-0.1313(3)	3.8(1)	C(3)	0.1996(2)	-0.6206(5)	-0.1821(2)	3.5(1)
C(4)	0.2006(2)	-0.3755(5)	-0.2141(2)	3.4(1)	C(5)	0.1990(2)	-0.2229(5)	-0.1926(3)	4.2(1)
C(6)	0.1466(2)	-0.1708(4)	-0.2000(3)	4.0(1)	C(7)	0.1380(1)	-0.3967(4)	0.0365(2)	2.64(8)
C(8)	0.0837(1)	-0.3775(4)	-0.0042(2)	2.35(7)	C(9)	0.0489(2)	-0.3362(4)	0.0330(2)	3.1(1)
C(10)	0.0000(2)	-0.3154(4)	-0.0077(2)	3.4(1)	C(11)	-0.0135(2)	-0.3376(4)	-0.0854(2)	3.3(1)
C(12)	0.0226(1)	-0.3816(4)	-0.1195(2)	2.97(9)					

表 3 部分原子间键长和键角

Table 3 Selected Bond Distances and Bond Angles

bond distances/nm	b1(m4)	b2(m3)	bond angles/(°)	b1(m4)	b2(m3)
Co-Cl(1)	0.2267(2)	0.2233(1)	N(1)-Co-N(2)	95.64(8)	96.20(1)
Co-N(1)	0.1991(2)	0.1977(3)	N(1)-Co-N(3)	170.3(8)	169.1(1)
Co-N(2)	0.1995(2)	0.2016(3)	N(1)-Co-N(4)	92.27(8)	90.40(1)
Co-N(3)	0.1996(2)	0.1990(3)	N(1)-Co-N(5)	85.60(8)	86.50(1)
Co-N(4)	0.1947(2)	0.1973(3)	N(2)-Co-N(3)	92.35(8)	94.50(1)
Co-N(5)	0.1963(2)	0.1970(3)	N(2)-Co-N(4)	93.16(8)	89.50(1)
			N(2)-Co-N(5)	175.9(1)	172.6(1)
bond angles/(°)	b1(m4)	b2(m3)	N(3)-Co-N(4)	92.76(8)	91.60(1)
Cl(1)-Co-N(1)	86.38(6)	88.30(1)	N(3)-Co-N(5)	86.80(8)	83.10(1)
Cl(1)-Co-N(2)	88.38(5)	89.61(9)	N(4)-Co-N(5)	82.88(8)	83.50(1)
Cl(1)-Co-N(3)	88.38(6)	89.90(1)	Co-N(1)-C(1)	123.0(2)	122.2(2)
Cl(1)-Co-N(4)	178.1(6)	178.4(1)			
Cl(1)-Co-N(5)	95.60(6)	97.38(9)			

2.2 讨 论

查二面角 $\text{Cl}(1)\text{-Co-N}(2)\text{-C}(3)$ 和 $\text{Cl}(1)\text{-Co-N}(2)\text{-C}(4)$, $b1$ 分别为 $-105.6(2)^\circ$ 、 $125.7(2)^\circ$, 其绝对值大于 90° , 说明 Cl 与仲氢原子处于顺位, 与图 2 中配合物阳离子结构一致, 对应于图 1 中的 m_4 。 $b2$ 相应的二面角分别为 $-63.3(3)^\circ$ 、 $66.3(3)^\circ$, 与 $b1$ 正好相反, 其结构对应于 m_3 。从图 2、图 3 结合对二面角的分析可知, 合成所得的两配合物阳离子的结构差异仅在于 3, 3-tri 仲胺上氢原子的取向不同, 两者互为差向异构体。 m_3 、 m_4 所属的晶体结构分别属 $C2/c$ 、 $P\bar{1}(2\#)$ 空间群。 m_3 所属的晶体中含有结晶水, 表 2 中 $\text{O}(2)$ 的热参数较大, 说明该结晶水对应于较高的无序状态。通常 $[\text{CoN}_5\text{Cl}]^{2+}$ 系配合物在取代及水解反应中 Co-Cl 键的断裂是

最容易的, 亦是最受关注的, 其键长的大小可从一个方面反映异构体反应性的差异。从表 3 可知, 两异构体 Co-Cl 键长相差 0.0034nm , m_3 的较短。由此的推论 m_4 的反应活性应比 m_3 高。根据我们的初步测定结果, 在相同条件下 ($\text{pH} = 7.4$) 的水解速率常数之比为 $k_{m_3}/k_{m_4} = 3/4$ 。另一方面, 配合物整个骨架的紧凑程度反应了其稳定性的大小, 比较表 3 中两异构体非氢键长, 其差别一般都在测量误差的数量级 (0.0001nm)。两者处于八面体对角的键长之和在实验误差内近似相等, 如 $\text{Co-Cl}(1)$ 与 $\text{Co-N}(4)$ 键长之和, m_3 、 m_4 分别为 0.4206nm 及 0.4214nm ; 两配合物整个八面体骨架 (Co-Cl 、 Co-N) 键长之和几乎相等, 分别为 1.2159 和 1.2160 。但从配合物变形性角度来看, 两异构体与中心离子有关的所有键角偏离正八面体的角度之和分别为 60.8° 及 58.8° , m_3 较 m_4 变形性大, 因此其稳定性应较小。从实验结果知两异构体的平衡产物分布 $m_3/m_4 = 1/8$, 后者应较稳定。

以上从 m_3 、 m_4 在晶体结构中的键长、键角分析了它们的动力学反应性和热力学稳定性, 与实验得到的初步结果一致。由于两配合物中 3, 3-tri 仲胺上的氢取向不同, 使得各自所属的晶体分属于不同的空间群, 结构中部分原子间的距离、八面体的变形性发生了改变, 从而导致在合成中的产物平衡分布、化学性质等的差异。这种差异有多大, 有待进一步的研究。

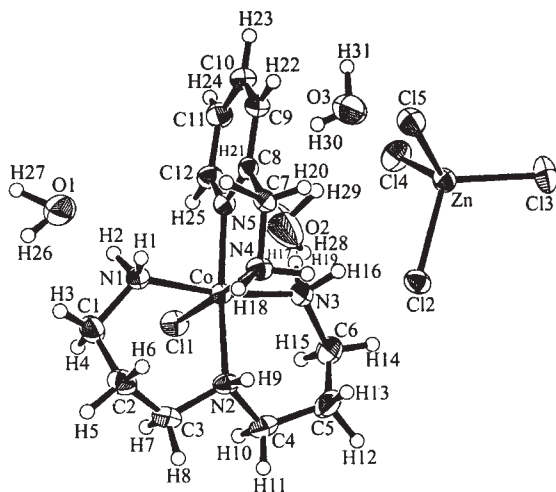


图 3 第二带淋出物的分子结构

Fig. 3 A general view of the b2

参 考 文 献

- [1] Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, **3**, 33.
- [2] Gainsford A. R., House D. A., Ropbinston W. T. *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, **5**, 595.
- [3] Derwahl A., Dickie A. J., House D. A., Jackson W. G. *Inorg. Chem. Acta*, **1997**, **257**, 179.
- [4] Anderson B. F., Bell J. D., Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, **30**, 59.
- [5] Gainsford A. R., Gainsford G. J., House D. A. *Cryst. Struct. Commun.*, **1981**, **10**, 365.
- [6] Harada K., Komiya K., Miyaki Y., Harada S. et al *Jap. Chem Soc.*, **1994**, **1**, 39.
- [7] Jackson W. G., Walsh R. J. *Inorg. Chem.*, **1991**, **25**, 4815.

- [8] Tinner U., Marty W. *Inorg. Chem. Acta*, **1981**, **20**, 3750.
- [9] McKee V., Harnett M., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, **83**, 102.
- [10] House D. A. *Helv. Chim. Acta*, **1985**, **68**, 1872.
- [11] McKee V., Harnett M., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, **83**, 102.
- [12] TAO Zhu *Ph. D. Thesis, University of New South Wales, University College, Canberra, Australia*, **1999**.
- [13] House D. A., Jackson W. G. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **274**, 42.
- [14] TAO Zhu (陶 朱), ZHU Qian-Jiang (祝黔江), ZHENG Yue-Qing (郑岳清), XU Yuan-Zhi (徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(4), 631.
- [15] TAO Zhu (陶 朱), ZHU Qian-Jiang (祝黔江), XU Yuan-Zhi (徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(5), 733.
- [16] ZHU Qian-Jiang (祝黔江), TAO Zhu (陶 朱), XU Yuan-Zhi (徐元植) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2000**, **58**(11), 1434.

The Crystal Structures of a Pair of [Co(N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine)(2-(Aminomethyl)pyridine)Cl][ZnCl₄] Epimers

ZHU Qian-Jiang^a TAO Zhu^{*,b} XUE Shai-Feng^b LUO Xu-Qiang^b ZHANG Guang-Yi^a
(^a Department of Basic Courses, ^b Institution of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

The crystal structures of a pair of [Co(N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine)(2-(Aminomethyl)pyridine)Cl]²⁺ epimers have been determined. The crystals with the anti-epimers are monoclinic, space group *C2/c* with four molecules in the unit cell of dimensions $a = 2.7663(7)$ nm, $b = 0.9505(1)$ nm, $c = 1.8288(4)$ nm, $\beta = 05.57(2)^\circ$, $V = 4.632(1)$ nm³, $D_c = 1.706$ g · cm⁻³, $Z = 8$, $F_{000} = 2432.00$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 23.51$ cm⁻¹, $R = 0.033$, $R_w = 0.041$. The crystals of the syn-epimer (the NH proton in 3, 3-tri refers to chloro in the complex) are triclinic, space group $P\bar{1}$ with two molecules in a unit cell of dimensions $a = 1.0790(2)$ nm, $b = 1.1749(1)$ nm, $c = 0.8920(1)$ nm, $\alpha = 90.73(1)^\circ$, $\beta = 109.573(9)^\circ$, $\gamma = 80.60(1)^\circ$, $V = 1.050.0(2)$ nm³, $D_c = 1.71$ g · cm⁻³, $Z = 2$, $F_{000} = 548.00$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 25.73$ cm⁻¹, $R = 0.022$, $R_w = 0.030$.

Keywords: Cobalt (III) complexes epimers crystal structures