

[Co(2, 3-tri)(cmen)Cl][ZnCl₄]配合物的合成 及其两经式异构体的晶体结构

罗绪强¹ 张广义² 薛赛凤¹ 祝黔江² 陶 朱^{*,1}

(¹ 贵州大学应用化学研究所, ² 贵州大学基础部, 贵阳 550025)

周忠远 周向葛

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

合成了[Co(2, 3-tri)(cmen)Cl][ZnCl₄](2, 3-tri = N-(2-胺乙基)-1, 3-丙二胺; cmen = 1, 2-二氨基丙烷)体系中的部分配合物异构体, 解析了其中两异构体的晶体结构。其中晶体(I)属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, $a = 1.0211(2)\text{nm}$, $b = 0.9208(2)\text{nm}$, $c = 1.9500(4)\text{nm}$, $\beta = 97.907(4)^\circ$, $V = 1.8161(7)\text{nm}^3$, $D_c = 1.803\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 1000.00$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 29.66\text{cm}^{-1}$, $R = 0.0317$, $R_w = 0.0923$, 晶胞中含 4 个配合物阳离子, 4 个 [ZnCl₄]²⁻ 阴离子; 晶体(II)属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a = 0.90953(18)\text{nm}$, $b = 0.9694(2)\text{nm}$, $c = 1.1771(2)\text{nm}$, $\alpha = 110.669(4)^\circ$, $\beta = 92.238(4)^\circ$, $\gamma = 91.211(4)^\circ$, $V = 0.9697(3)\text{nm}^3$, $D_c = 1.750\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $F(000) = 520.00$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 27.84\text{cm}^{-1}$, $R = 0.0365$, $R_w = 0.0975$, 晶胞中含 2 个配合物阳离子, 2 个 [ZnCl₄]²⁻ 阴离子及 2 个水分子。两异构体中 Co³⁺ 为六配位, 其差异仅表现在二元胺(cmen)中甲基的取向不同。在结构单元中对映体的比例为 1:1。

关键词: 钴(III)配合物 旋光性 晶体结构

分类号: O614.81+2

如式 $[\text{L}_4\text{Co}^{\text{III}}(\text{NHR}_2)\text{X}]^{n+}$ 的配合物的碱催化水解反应由 Garrick^[1] 提出, Basolo 和 Pearson 等人^[2] 进一步修改的反应历程已广为人们所接受。通常认为在水解过程中, OH⁻ 起的是催化脱氢(尤其是对配体胺上的酸性氢)作用而非亲核作用。也就是说在 $[\text{L}_4\text{Co}^{\text{III}}(\text{NHR}_2)\text{X}]^{n+}$ 配合物中, 至少要有 1 个酸性氢存在, 否则水解反应将会进行得很慢。 $[\text{Co}(\text{三元胺})(\text{二元胺})\text{Cl}]^{2+}$ 型配合物在建立碱催化水解过程中间体模型研究中起了重要作用^[3~6]。普遍认为这一机理存在一个三角双锥体中间体^[7~9]。为此, 试图设计具有特殊结构的配合物, 如在 $[\text{Co}(\text{三元胺配体})(\text{二元胺配体})\text{Cl}]^{2+}$ 型配合物中引入不对称配体以增加光学或几何异构体的数目^[3, 5, 6, 10]; 只含 1 个酸性氢的配合物^[11] 等, 以便考察有效的脱氢中心以及随后产生的中间体的性质, 以期获得直接的证据来完善上述理论成为这一领域研究的最新动向^[12]。近年来我们着重对 $[\text{Co}(\text{不对称三元胺})(\text{不对称或手性二元胺})\text{Cl}]^{2+}$ 型配合物进行研究^[13~19], 其原因在于这类具有高度不对称性配合物不仅可拆分为旋光性对映异构体, 且在碱水解过程中所产生的中间体旋光性是守恒的(按目前的理论), 这与目前所报道的相关体系中对映异构体的旋光性在碱催化水解过程中消失的结果可能相悖^[3~6]。因此, 对映异构体的旋光性在碱催化水解过程中的变化将直接

收稿日期 2001-05-21。收修改稿日期: 2001-07-09。

贵州省省长基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 罗绪强, 男, 25 岁, 助教, 研究方向: 配位化学。

影响现行的碱水解机理,特别是中间体的模型。但目前已报道体系的配合物及可能形成的中间体均含有这样或那样对称元素^[3, 5, 20],因而无法说明旋光性消失的真正原因。

本文报道的体系为 $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}]^{2+}$, 配合物中三元胺配体 2, 3-tri 是不对称的, 二元胺配体 cmen 是手性的, 其配合物及异构体不存在任何对称性元素, 这不仅增加了可能的几何异构体的数目, 而且每一个几何异构体都有其相应的对映体。采用过氧化物的合成与分解法合成得到了标题配合物体系的部分异构体, 利用单晶 X-射线衍射测定并解析了其中两个异构体的晶体结构。

1 实验部分

1.1 异构体的合成与分离

采用过氧化配合物的合成与分解法^[17, 18]。三元胺 2, 3-tri 用量为 3.40g (29.1mmol)、二元胺 cmen 为 2.16g (29.1mmol)。层析柱收集得到五个色带配合物, 按淋出先后分别记为: b1、b2、b3、b4、b5。分别浓缩后用 $1.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2ZnCl_4 (结晶剂) 结晶, 产物分布为: 40% (b1), 10% (b2, 记为 I), 15% (b3), 10% (b4, 记为 II), 25% (b5), 总产率约为 65%。

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 , δ 39.37ppm; ^1H , δ 2.49ppm) 为内标, 在 VARIAN INOVA-400 上测定。紫外可见光谱在岛津 UV-265 上测定。

1.3 单晶的制备

分别将 0.15g 上述柱层析分离得到的各带配合物的四氯锌酸盐 ($[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$) 溶于 3mL $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸, 过滤除去不溶物后逐步滴加 $1.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2ZnCl_4 (1.5mol ZnCl_2 溶于 250mL 浓盐酸, 并稀释至 1000mL) 至晶体析出可适于测定的单晶。在本实验中得到第二个色带和第四个色带配合物的四氯锌酸盐 I 及 II。

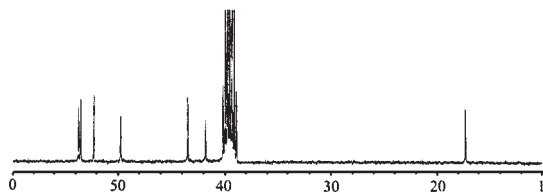
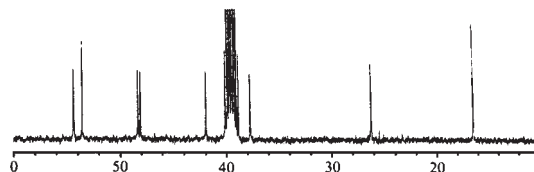
1.4 晶体结构测定

对于标题配合物异构体 I 和 II: 均选取尺寸大小近似为 $0.12\text{mm} \times 0.10\text{mm} \times 0.10\text{mm}$ 的红色棱柱形单晶用 Bruker P4 四圆衍射仪收集数据。石墨单色化 $\text{Mo } K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.071073\text{nm}$, 扫描方式为 $\omega/2\theta (4^\circ < 2\theta < 56^\circ)$, 扫描速度 $S = 16^\circ \cdot \text{min}^{-1}(\text{in } \omega)$ 。收集到总的衍射点分别为 7733 和 6567, 其中独立衍射点分别为 4157 ($R_{\text{int}} = 0.0281$) 和 4398 ($R_{\text{int}} = 0.0215$)。进行了线性校正、经验吸收校正 ($T_{\text{max}} = 0.7558$ 和 0.7682 , $T_{\text{min}} = 0.7173$ 和 0.7311)、LP 校正及第二消光校正 (系数为 0.0000(2) 和 0.0000(5))。结构解析为直接方法 (SHELXS-97), 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。最后一轮最小二乘精修 (SHELXL-97) 分别用 4157 和 4398 个可观察点 ($I > 2.00\sigma(I)$), 分别修正 229 和 191 个可变参数。最后偏离因子分别为 $R = 0.0317$ 和 0.0365 , $R_w = 0.0923$ 和 0.0975 。 ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ 。)

2 结果与讨论

2.1 异构体的表征

异构体 I 及 II 中三元胺配体 2, 3-tri 与配位中心离子 Co^{3+} 形成一个五元环和一个六元环, 异构体不存在任何对称性元素, 每一个碳原子所处的化学环境均不同。 ^{13}C NMR 谱应显示出 8 个独立的共振峰 (按高场到低场顺序编号 C1-C8), 图 1a 及 1b 给出了两异构体的 ^{13}C NMR

图 1a I 在 DMSO-d₆ 中的 ¹³C NMR 谱Fig. 1a ¹³C NMR spectrum of I in DMSO-d₆图 1b II 在 DMSO-d₆ 中的 ¹³C NMR 谱Fig. 1b ¹³C NMR spectrum of II in DMSO-d₆

谱, 其中 I 的 C2 峰与 DMSO-d₆ 七重峰的某一个峰重合。两异构体的化学位移分别为 17.280 (C1)、41.766 (C3)、43.414 (C4)、49.740 (C5)、52.288 (C6)、53.525 (C7)、53.738 (C8) ppm 和 16.454 (C1)、26.246 (C2)、37.745 (C3)、41.934 (C4)、48.092 (C5)、48.328 (C6)、53.563 (C7)、54.387 (C8) ppm。 ¹H NMR 谱中 I 及 II 各胺上质子的化学位移分别位于 4.367 ~ 6.646 和 3.865 ~ 5.167 ppm 区间, 各亚甲基上质子的化学位移分别位于 2.277 ~ 3.298 和 1.578 ~ 3.273 ppm 区间, 甲基质子的化学位移为 1.301 和 1.134 ppm。

紫外可见光谱用岛津 UV-265 分光光度计在 0.01 mol · dm⁻³ HClO₄ 中、25℃ 下测定。I 及 II 的极值吸收峰及摩尔吸光系数 (λ/nm (ε/(L · mol⁻¹ · cm⁻¹))) 分别为 538.4 (110.0) max、422.2 (56.9) min、366.2 (140.9) max、329.6 (95.2) min 和 543.6 (96.3) max、421.2 (54.3) min、365.4 (124.7) max、331.4 (82.7) min。

2.2 晶体结构描述

晶体(I)属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, $a = 1.0211(2)$ nm, $b = 0.9208(2)$ nm, $c = 1.9500(4)$ nm, $\beta = 97.907(4)^\circ$, $V = 1.8161(7)$ nm³, $D_c = 1.803$ g · cm⁻³, $Z = 4$, $F(000) = 1000.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 29.66$ cm⁻¹, $R = 0.0317$, $R_w = 0.0923$, 晶胞中含 4 个配合物阳离子, 4 个 [ZnCl₄]²⁻ 阴离子; 晶体(II)属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a = 0.90953(18)$ nm, $b = 0.9694(2)$ nm, $c = 1.1771(2)$ nm, $\alpha = 110.669(4)^\circ$, $\beta = 92.238(4)^\circ$, $\gamma = 91.211(4)^\circ$, $V = 0.9697(3)$ nm³, $D_c = 1.750$ g · cm⁻³, $Z = 2$, $F(000) = 520.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 27.84$ cm⁻¹, $R = 0.0365$, $R_w = 0.0975$, 晶胞中含 2 个配合物阳离子, 2 个 [ZnCl₄]²⁻ 阴离子及 2 个水分子。两异构体中 Co³⁺ 为六配位, 其差异仅表现在二元胺(cmen)中甲基的取向不同。在结构单元中对映体的比例为 1:1, 整个化合物是外消旋的。晶体(I)和(II)的分子结构及其晶胞分别见图 2a 和图 2b 及图 2c 和图 2d, 非氢原子坐标及热参数、键长及键角分别列于表 1 和表 2。

分析表明标题配合物两异构体均为八面体五胺配合物。根据我们对配合物构型的定义, 从晶体结构(图 2a 及 2c)看出, 两异构体均为经式异构体; 两异构体中三元胺配体(2, 3-tri)仲胺上的氢相对于 Cl 均处于反位, 两异构体同属反式(anti-); 二元胺配体氮邻位(碳)取代的胺基与三元胺配体中的仲氮原子均处于邻位, 两异构体同属 cis(N*) 构型。因此, 两异构体的阳离子均可标记为 anti-mer-cis(N*)。对应图 2a 可看出, 二元胺配体(cmen)上的氮邻位(碳)取代基(甲基)偏向于三元胺配体(2, 3-tri)与配位中心离子 Co(Ⅲ)形成的五元环, 该异构体标记为 I; 对应图 2c, 二元胺配体(cmen)上的氮邻位(碳)取代基(甲基)偏向于三元胺配体(2, 3-tri)与配位中心离子 Co(Ⅲ)形成的六元环, 因此把该异构体标记为 II。从图 2d 还可看出, 异构体 II 的阴离子 [ZnCl₄]²⁻ 中的氯分别与阳离子 [Co(2, 3-tri)(cmen)Cl]²⁺ 中仲胺上的氢和结晶水中的氢形成氢键。

表 1 $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$ 异构体(I)和(II)的原子坐标和热参数Table 1 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters($\text{nm} \times 10^3$) for the Isomers (I) and (II) of $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$

atom	x	y	z	B(eq)	x [*]	y [*]	z [*]	B [*] (eq)
Co(1)	0.2116(1)	0.2200(1)	0.1017(1)	0.30(1)	0.1619(1)	0.3065(1)	0.3059(1)	0.22(1)
Cl(1)	0.1171(1)	0.2520(1)	-0.0073(1)	0.49(1)	0.1498(1)	0.5520(1)	0.4063(1)	0.33(1)
N(1)	0.3762(1)	0.1628(2)	0.0671(1)	0.37(1)	0.3785(2)	0.3280(2)	0.3127(1)	0.31(1)
N(2)	0.2885(1)	0.4189(1)	0.1082(1)	0.35(1)	0.1718(2)	0.3309(1)	0.1468(1)	0.28(1)
N(3)	0.0473(1)	0.2837(2)	0.1355(1)	0.40(1)	-0.0546(2)	0.2879(2)	0.2962(1)	0.30(1)
N(4)	0.1523(2)	0.0164(2)	0.0966(1)	0.45(1)	0.1630(2)	0.2769(2)	0.4619(1)	0.30(1)
N(5)	0.2888(1)	0.1710(1)	0.1973(1)	0.33(1)	0.1755(2)	0.0908(1)	0.2351(1)	0.27(1)
C(1)	0.4741(2)	0.2826(2)	0.0794(1)	0.42(1)	0.4301(2)	0.3204(2)	0.1926(2)	0.40(1)
C(2)	0.3998(2)	0.4216(2)	0.0662(1)	0.44(1)	0.3184(2)	0.3964(2)	0.1407(2)	0.37(1)
C(3)	0.2006(2)	0.5468(2)	0.0906(1)	0.48(1)	0.0545(2)	0.4097(2)	0.1052(2)	0.38(1)
C(4)	0.0876(2)	0.5494(2)	0.1320(1)	0.51(1)	-0.0967(2)	0.3426(2)	0.1070(2)	0.43(1)
C(5)	-0.0087(2)	0.4282(2)	0.1146(1)	0.50(1)	-0.1440(2)	0.3675(2)	0.2338(2)	0.43(1)
C(6)	0.2183(2)	-0.0649(2)	0.1575(1)	0.50(1)	0.1249(2)	0.1209(2)	0.4429(2)	0.36(1)
C(7)	0.2277(2)	0.0338(2)	0.2190(1)	0.42(1)	0.2020(2)	0.0267(2)	0.3331(2)	0.33(1)
C(8)	0.3052(2)	-0.0291(2)	0.2846(1)	0.58(1)	0.1513(3)	-0.1348(2)	0.2914(2)	0.51(1)
Zn(1)	0.2871(1)	0.0395(1)	-0.1434(1)	0.37(1)	0.3469(1)	0.0926(1)	0.8013(1)	0.33(1)
Cl(2)	0.2223(1)	-0.1145(1)	-0.0639(1)	0.45(1)	0.1590(1)	0.0383(1)	0.9078(1)	0.41(1)
Cl(3)	0.1042(1)	0.1554(1)	-0.1955(1)	0.48(1)	0.3446(1)	-0.1015(1)	0.6228(1)	0.55(1)
Cl(4)	0.4546(1)	0.1824(1)	-0.0959(1)	0.52(1)	0.5616(1)	0.1221(1)	0.9059(1)	0.56(1)
Cl(5)	0.3766(1)	-0.0743(1)	-0.2314(1)	0.47(1)	0.2809(1)	0.3027(1)	0.7747(1)	0.64(1)
O(1W)					0.4744(2)	0.3553(2)	0.5796(1)	0.52(1)

* Isomer (II)

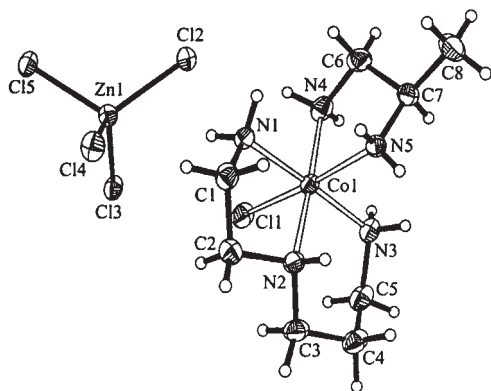


图 2a 晶体(I)的分子结构

Fig. 2a Perspective drawing of the crystals (I)

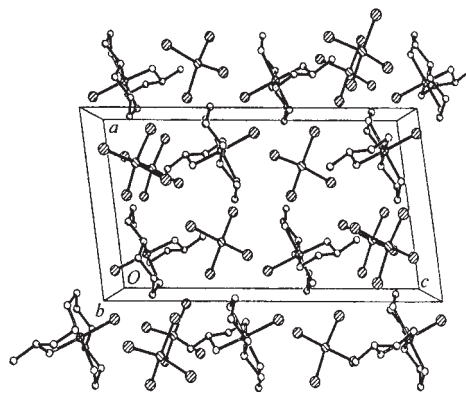


图 2b 晶体(I)的晶胞

Fig. 2b A general view of the unit cell of the crystals (I)

从结构参数看, 两异构体除 $\text{Co-N}(2)$ 键键长稍长外, 5 个 Co-N 键键长基本一致。对于 $[\text{Co}(\text{N}_5)\text{Cl}]^{2+}$ 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。似乎异构体中 Co-Cl 键越长, 其反应活性就应越高, 在平衡产物中的分布就越低。根据我们对大量类似体系配合物异构体晶体结构与其化学反应性以及分布的研究结果显示^[15, 16, 19, 21, 22], Co-Cl 键键长并不能很好地反映配合物异构体的化学性质^[23]。不仅如此, 即便考虑更多的相关键键长, 如配合物离子的八面体骨架的总键长, 甚至所有测定所得到的键长, 亦不能有效地反映它们的化学

表 2 $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$ 异构体(I)和(II)的部分键长和键角Table 2 Selected Bond Distances(nm) and Bond Angles($^{\circ}$) for the Isomers (I) and (II) of $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$

atom-atom	distance	distance [*]	atom atom atom	angle	angle [*]
Co(1)-Cl(1)	0.22301(6)	0.22601(6)	N(1)-Co(1)-N(2)	85.40(6)	84.98(6)
Co(1)-N(1)	0.19677(13)	0.19720(14)	N(1)-Co(1)-N(3)	178.14(6)	178.52(7)
Co(1)-N(2)	0.19899(13)	0.19738(15)	N(4)-Co(1)-N(1)	89.97(6)	92.21(6)
Co(1)-N(3)	0.19732(14)	0.19687(14)	N(1)-Co(1)-N(5)	90.80(5)	89.82(6)
Co(1)-N(4)	0.19681(15)	0.19560(15)	N(3)-Co(1)-N(2)	92.91(6)	93.68(6)
Co(1)-N(5)	0.19726(12)	0.19676(13)	N(4)-Co(1)-N(2)	174.74(6)	176.72(6)
N(1)-C(1)	0.1486(2)	0.1485(2)	N(5)-Co(1)-N(2)	92.70(5)	93.26(6)
N(2)-C(2)	0.1490(2)	0.1480(2)	N(4)-Co(1)-N(3)	91.75(6)	89.15(6)
N(2)-C(3)	0.1492(2)	0.1489(2)	N(3)-Co(1)-N(5)	90.06(5)	90.88(6)
N(3)-C(5)	0.1482(2)	0.1475(3)	N(4)-Co(1)-N(5)	84.86(6)	85.01(6)
N(4)-C(6)	0.1484(2)	0.1479(2)	N(1)-Co(1)-Cl(1)	89.18(4)	89.59(4)
N(5)-C(7)	0.1496(2)	0.1505(2)	N(2)-Co(1)-Cl(1)	93.10(4)	92.59(4)
C(1)-C(2)	0.1492(2)	0.1499(3)	N(3)-Co(1)-Cl(1)	90.13(4)	89.84(4)
C(3)-C(4)	0.1498(3)	0.1513(3)	N(4)-Co(1)-Cl(1)	89.32(4)	89.09(4)
C(4)-C(5)	0.1496(3)	0.1507(3)	N(5)-Co(1)-Cl(1)	174.18(4)	174.04(4)
C(6)-C(7)	0.1496(3)	0.1504(2)	N(1)-C(1)-C(2)	107.08(13)	106.45(14)
C(7)-C(8)	0.1524(2)	0.1521(2)	N(2)-C(2)-C(1)	107.41(14)	107.47(16)
Σ bonds	2.85376	2.85552	C(4)-C(5)-N(3)	112.99(13)	112.73(15)
atom atom atom	angle	angle [*]	C(6)-C(7)-N(5)	105.65(14)	107.24(14)
C(4)-C(3)-N(2)	111.82(14)	111.44(16)	C(1)-N(1)-Co(1)	109.48(10)	110.15(11)
N(4)-C(6)-C(7)	107.86(14)	107.53(15)	C(3)-N(2)-Co(1)	119.53(11)	120.14(11)
N(5)-C(7)-C(8)	111.71(14)	111.87(14)	C(6)-N(4)-Co(1)	109.70(10)	110.20(10)
C(2)-N(2)-Co(1)	107.73(10)	108.37(10)	C(2)-N(2)-C(3)	109.88(13)	110.11(14)
C(5)-N(3)-Co(1)	119.28(11)	121.05(12)	C(6)-C(7)-C(8)	114.29(15)	112.44(16)
C(7)-N(5)-Co(1)	109.38(9)	110.78(9)	Σ disdortion/ $^{\circ}$	84.62	85.64
C(3)-C(4)-C(5)	113.35(15)	112.93(15)			

* Isomer (II)

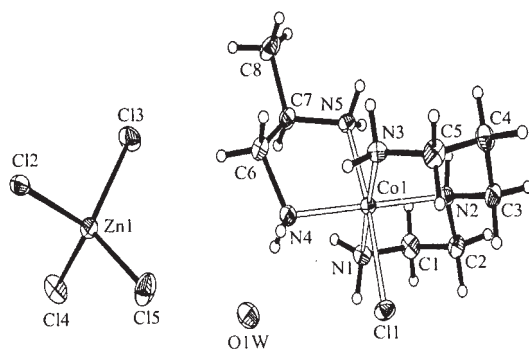


图 2c 晶体(II)的分子结构

Fig. 2c Perspective drawing of the crystals (II)

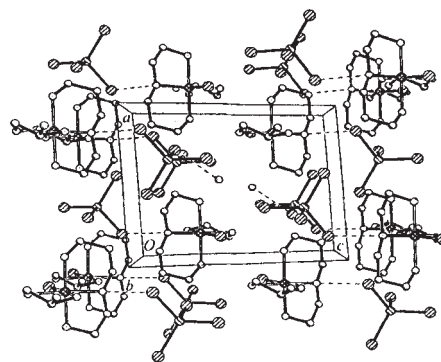


图 2d 晶体(II)的晶胞

Fig. 2d A general view of the unit cell of the crystals (II)

性质。因为对于同一体系的异构体, 化学性质的活动顺序与其 Co-Cl 键键长顺序恰好相反的实例屡见不鲜, 而考虑总键长, 则各异构体之间几乎没有多大差别^[14, 15, 18, 22]。如标题配合物两异构体键长总和分别为 2.85376nm 和 2.85552nm 就十分接近(参见表 2)。因此也不能作为判断

配合物异构体性质依据。

另一方面,研究表明键角变形性的总和与其反应性有密切的关系。键角变形性(配合物中某一键角与相应标准键角差值的绝对值称为该键角的变形性)反映了配合物离子中各原子在三维空间不同方向上变形程度,而键角变形性的总和在某种程度上反映了配合物异构体体系能量的高低,因而可能反映其化学性质的活泼与否。表 2 列出的配合物(I)和(II)相关键角变形性加和基本一致,因此我们推测这两个异构体的反应性(如水解速度等)是相近的。

由本文中的晶胞图(2b 及 2d)可看出,晶体(I)的晶胞中含 4 个配合物阳离子,晶体(II)的晶胞中含 2 个配合物阳离子,均互为对映体,对映体比例为 1:1,即两异构体均是外消旋化的。

参 考 文 献

- [1] Garrick F. J. *Nature*, **1937**, **139**, 507.
- [2] Basolo F., Pearson R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley: N. Y., **1958**, 222.
- [3] Comba P. C. et al *Helv. Chim. Acta*, **1992**, **75**, 1130.
- [4] Comba P. C. et al *Helv. Chim. Acta*, **1992**, **75**, 1147.
- [5] Comba P. C. et al *Helv. Chim. Acta*, **1992**, **75**, 1172.
- [6] Jackson W. G., Spencer P. B., Walsh R. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **284**, 37.
- [7] Tobe M. L. *Accounts of Chemical Research*, **1970**, **3**, 377.
- [8] Tobe M. L. *Inorg. Chem.*, **1968**, **7**, 1260.
- [9] Pearson E. G., Basolo F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, **78**, 4878.
- [10] Jackson W. G. *The Stereochemistry of the Bailar Inversion and Related Substitution Processes*, in the *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, I. Bernal, Editor. Elsevier, **1986**, 255.
- [11] Hetherington M. J. *In School of Chemistry*, University of New South Wales: Canberra, **1995**.
- [12] Derwahl A. et al *Inorg. Chem. Acta*, **1997**, **257**, 179.
- [13] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(6), 899.
- [14] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2000**, **58**(11), 1434.
- [15] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(1), 70.
- [16] TAO Zhu(陶 朱), Jackson W. G. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(3), 485.
- [17] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(5), 733.
- [18] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(4), 631.
- [19] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(1), 65.
- [20] Tinner U., Marty W. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**, 3750.
- [21] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(5), 619.
- [22] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2001**, **59**(7), 1106.
- [23] House D. A. *Comments Inorg. Chem.*, **1997**, **19**(6), 327.

Synthesis of the $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$ and Crystal Structures of two Isomers

LUO Xu-Qiang¹ ZHANG Guang-Yi² XUE Sai-Feng¹ ZHU Qian-Jiang² TAO Zhu^{*, 1}

(¹ *Institution of Applied Chemistry*, ² *Department of Basic Courses Guizhou University, Guiyang 550025*)

ZHOU Zhong-Yuan ZHOU Xiang-Ge

(*The Chengdu Institute of Organic Chemistry Chinese Academy of Science, Chengdu 610041*)

Some geometric isomers of a new $[\text{Co}(2, 3\text{-tri})(\text{cmen})\text{Cl}][\text{ZnCl}_4]$ (2, 3-tri = N-(3-Aminoethyl)-1, 3-pr-opanediamine; cmen = 1, 2-Diaminopropane) system have been synthesised by decomposing per-oxide complex. The crystal structures of two isomers (I) and (II) have been determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The crystal (I) belongs to monoclinic with space group $P2_1/c$, $a = 1.0211(2)$ nm, $b = 0.9208(2)$ nm, $c = 1.9500(4)$ nm, $\beta = 97.907(4)^\circ$, $V = 1.8161(7)$ nm³, $D_c = 1.803\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 1000.00$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 29.66\text{ cm}^{-1}$, $R = 0.0317$, $R_w = 0.0923$, There are four complex cations which are enantiomers with a ratio of 1:1 in a unit cell; and the crystal (II) belongs to Triclinic with space group $P\bar{1}$, $a = 0.90953(18)$ nm, $b = 0.9694(2)$ nm, $c = 1.1771(2)$ nm, $\alpha = 110.669(4)^\circ$, $\beta = 92.238(4)^\circ$, $\gamma = 91.211(4)^\circ$, $V = 0.9697(3)$ nm³, $D_c = 1.750\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $F(000) = 520.00$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 27.84\text{ cm}^{-1}$, $R = 0.0365$, $R_w = 0.0975$. There are two complex cations which are enantiomers with a ratio of 1:1 in a unit cell.

Keywords: cobalt (III) complexes optical rotation crystal structures