

[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄]体系中部分 几何经式异构体的结构测定

祝黔江¹ 陶朱^{*,2} 周忠远³ 周向葛³

(贵州大学基础部¹, 应用化学研究所², 贵阳 550025)

(³中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

利用单晶 X-射线衍射分析了 [Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] (2, 3-tri = N-(2-Aminoethyl)-1, 3-propanediamine; amp = 2-(Aminomethyl)pyridine) 体系中的一异构体 (**m3**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] · 2.5H₂O) 结构, 用二维核磁共振 DQCOSY 和 NOESY 技术联合解析了另两个异构体 (**m2**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] 及 **m4**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄]) 在溶液中的结构。结构解析显示它们为该体系的三个几何经式异构体。解析的晶体结构属中心对称的空间群, 表明它是外消旋的对映体。

关键词: Co(III)配合物 经式异构体 单晶 X-衍射分析 二维核磁共振技术
分类号: O614.82+2

目前, 测定一物质结构及构象最有效和最直接的实验方法主要有两种^[1], 即单晶 X-射线衍射法和二维核磁共振 (2D NMR) 技术。通过晶体结构测定来解决异构体的识别问题已为我们所熟知^[2-5]。二维核磁共振技术在解析化合物结构及构象的应用是近十几年才迅速发展起来的, 特别是同核或异核化学位移相关谱, 如 COSY、HETCOR 等的应用^[6,7]。利用 NOESY (质子空间偶合) 二维核磁共振技术来识别配合物异构体, 特别是对于几何异构体颇多的 [Co(三元胺配体)(二元胺配体)Cl]²⁺ 配合物体系的报道尚不多见^[8,9]。这两种结构解析方法各有所长, 且互为补充。单晶 X-射线衍射适用于固体单晶样品, 能直接给出直观的物质固态构象, 获得键长、键角、二面角等结构参数, 不仅如此, 在不拆分的情况下, 也能很容易地识别外消旋化的旋光性物质^[5]。二维核磁共振 (2D NMR) 技术最适用于溶液样品, 为确定物质在溶液中的结构、指认一维核磁共振谱、原位动力学和热力学研究提供了切实可行的实验方法^[6]。

我们已报道了标题配合物体系中经式异构体 **m2**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄]^[4], **m1**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] · H₂O 和 **m4**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] 的晶体结构以及 **m1**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] 和 **m3**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] 在氘代二甲亚砜溶液中的结构^[10]。本文报道的是该体系最后一个经式异构体 **m1**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] · 2.5H₂O 的晶体结构, 并利用二维核磁共振谱 DQCOSY 和 NOESY 解析 **m1**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] 和 **m3**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] 在氘代二甲亚砜溶液中的结构。

1 实验部分

收稿日期 2001-05-08。收修改稿日期: 2001-06-18。

贵州省自然科学基金资助项目及贵州大学科学技术基金资助项目 (No. 0603, No. 003)。

* 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。

1.1 单晶的制备

将样品的四氯锌酸盐用尽可能少的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶解, 过滤后逐步滴入 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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。用此法可获得本文所测定异构体的单晶。由于晶体在空气易风化, 在送样测定过程中须将样品封存在石蜡油中。

1.2 晶体结构测定和解析

选取尺寸大小近似为 $0.16 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm}$ 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, $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$, 扫描方式为 $\omega/2\theta(2\theta$ 在 $2.42^\circ \sim 55.12^\circ$)。收集到总的衍射点为 29219, 其中独立衍射点 10254 ($R_{\text{int}} = 0.0353$)。进行了线性校正、经验吸收校正 ($T_{\text{max}} = 0.8671$, $T_{\text{min}} = 0.6956$)、LP 校正及第二消光校正 (系数为 $0.00000(5)$)。结构解析为直接方法 (SHELXS 86), 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。最后一轮最小二乘精修用 10254 个可观察点 ($I > 2.00 \sigma(I)$), 修正 643 个可变参数。最后偏离因子分别为 $R = 0.0334$, $R_w = 0.0961$ 。

1.3 溶液结构测定

在 VARIAN UNITY-400 核磁共振仪上测定 **m2**-[Co(2, 3-tri) (amp) Cl] [ZnCl_4] 及 **m4**-[Co(2, 3-tri) (amp) Cl] [ZnCl_4] 的二维核磁共振谱 gDQCOSY 和 NOESY, $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ 为溶剂, $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ 七重峰的中间峰 (^{13}C , δ 39.5 ppm; ^1H , δ 2.49 ppm) 为内标。脉冲梯度场双量子 COSY 测定参数: 弛豫时间 1.000 秒 (一般来说, 标题化合物弛豫时间问题不是很突出, 甚至可减小至 0.1 秒), 采样时间 0.269 秒, 宽度及 2D 宽度均为 3800 Hz, 重复次数 4 次, 采样点数 2×256 。FT 尺度 1024×1024 。NOESY, 测定参数: 弛豫时间 1.000 秒, 混合时间 0.200 秒, 采样时间 0.269 秒, 宽度及 2D 宽度均为 3800 Hz, 重复次数 32 次, 采样点数 2×400 。FT 尺度 1024×2048 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

m3-[Co(2, 3-tri) (amp) Cl] $\text{ZnCl}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的晶体学参数: 单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a = 1.9099(5) \text{ nm}$, $b = 0.9181(2) \text{ nm}$, $c = 2.6059(7) \text{ nm}$, $\beta = 101.953^\circ$, $V = 4.470(2) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.834 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $F(000) = 2528$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.071073 \text{ nm}$, $R = 0.0334$, $R_w = 0.0961$ 。配合物离子中 Co^{3+} 为六配位。单位晶胞中含 4 个配合物阳离子, 4 个 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 阴离子和 10 个结晶水分子, 对映体的比例为 1:1。标题配合物结构及单位晶胞见图 1a 和 b。异构体非氢原子坐标及热参数、主要键长及键角分别列于表 1、表 2。

分析表明标题配合物为 $\text{Co}(\text{III})$ 的八面体五胺配合物, 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中心离子钴相连的 Co-N 键键长有不同程度的变化^[11], 除 Co-N(4) 键键长略有缩短, 其余与 Co 有关的键键均略有增长。两配合物的 Co-Cl 键及 5 个 Co-N 键键长总和分别为 12.069 和 12.160 Å, 在误差范围内可认为两者非常接近。

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 Co^{3+} 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 [Co(3, 3-tri) (amp) 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, N(1)-Co-N(2) 和 N(2)-Co-N(3) 两键角增大, 分别为 95.64° 和 92.23° , N(3)-Co-N(5) 及 N(1)-Co-N(5) 两键角缩小, 分别为 86.80° 和 85.60° , 而 2,

表 1 异构体 m3 ZnCl₄ · 2.5H₂O 的非氢原子的坐标及热参数

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^3$ nm) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\times 10^2$ nm²) of the isomer m3 ZnCl₄ · 2.5H₂O

atom	x	y	z	B(eq)	atom	x	y	z	B(eq)
Co(1)	5754(1)	8794(1)	2266(1)	27(1)	C1(1)	6876(1)	9116(1)	2741(1)	45(1)
N(1)	6090(1)	7357(2)	1813(1)	35(1)	N(2)	5575(1)	7286(2)	2762(1)	32(1)
N(3)	5411(1)	10184(2)	2729(1)	36(1)	N(4)	4774(1)	8615(2)	1844(1)	32(1)
N(5)	5833(1)	10346(2)	1763(1)	33(1)	C(1)	6559(1)	6147(3)	2055(1)	44(1)
C(2)	6212(1)	5245(3)	2420(1)	47(1)	C(3)	6097(1)	6078(3)	2898(1)	43(1)
C(4)	5458(1)	8045(3)	3246(1)	42(1)	C(5)	5023(1)	9384(3)	3079(1)	39(1)
C(6)	4724(1)	9270(3)	1317(1)	39(1)	C(7)	5279(1)	10423(2)	1346(1)	36(1)
C(8)	5255(1)	11502(3)	974(1)	52(1)	C(9)	5789(2)	12512(3)	1025(1)	59(1)
C(10)	6347(1)	12427(3)	1445(1)	55(1)	C(11)	6357(1)	11345(3)	1804(1)	45(1)

表 2 异构体 (m3 ZnCl₄ · 2.5H₂O) 的部分键长和键角**Table 2 Selected Bond Distances(nm) and Bond Angles(°) for the Isomer m3 ZnCl₄ · 5H₂O**

atom-atom	distances	atom-atom-atom	angles	atom-atom-atom	angles
Co(1)-N(5)	0.19614(18)	N(5)-Co(1)-N(3)	91.10(8)	N(1)-Co(1)-N(2)	92.58(8)
Co(1)-N(1)	0.19636(18)	N(3)-Co(1)-N(1)	178.41(8)	N(3)-Co(1)-N(4)	89.87(7)
Co(1)-N(4)	0.19725(16)	N(3)-Co(1)-N(2)	85.85(8)	N(2)-Co(1)-N(4)	91.94(7)
Co(1)-N(3)	0.19606(18)	N(5)-Co(1)-N(4)	83.32(7)	N(3)-Co(1)-C1(1)	88.71(5)
Co(1)-N(2)	0.19730(18)	N(1)-Co(1)-N(4)	89.96(7)	N(2)-Co(1)-C1(1)	90.34(5)
Co(1)-C1(1)	0.22612(7)	N(5)-Co(1)-C1(1)	94.31(5)	C(1)-N(1)-Co(1)	119.45(14)
N(1)-C(1)	0.1483(3)	N(1)-Co(1)-C1(1)	91.52(5)	C(3)-N(2)-Co(1)	118.77(14)
N(2)-C(4)	0.1497(3)	N(4)-Co(1)-C1(1)	177.21(6)	C(5)-N(3)-Co(1)	109.22(13)
N(4)-C(6)	0.1483(3)	C(3)-N(2)-C(4)	110.96(16)	C(11)-N(5)-C(7)	118.20(19)
N(5)-C(7)	0.1353(2)	C(4)-N(2)-Co(1)	107.59(13)	C(7)-N(5)-Co(1)	114.80(14)
N(2)-C(3)	0.1483(3)	C(6)-N(4)-Co(1)	110.67(13)	C(1)-C(2)-C(3)	113.4(2)
N(3)-C(5)	0.1483(3)	C(11)-N(5)-Co(1)	126.95(14)	N(2)-C(4)-C(5)	107.92(17)
N(5)-C(11)	0.1345(3)	N(1)-C(1)-C(2)	111.83(19)	C(7)-C(6)-N(4)	109.50(16)
C(2)-C(3)	0.1516(4)	N(2)-C(3)-C(2)	112.70(18)	N(5)-C(7)-C(6)	115.66(18)
C(6)-C(7)	0.1489(3)	N(3)-C(5)-C(4)	105.58(18)	C(7)-C(8)-C(9)	120.3(2)
C(8)-C(9)	0.1364(4)	N(5)-C(7)-C(8)	120.6(2)	C(11)-C(10)-C(9)	119.5(2)
C(10)-C(11)	0.1362(4)	C(8)-C(7)-C(6)	123.73(19)	N(10)-Co(2)-N(8)	90.79(8)
C(1)-C(2)	0.1514(4)	C(8)-C(9)-C(10)	118.9(2)		
C(4)-C(5)	0.1497(3)	N(5)-C(11)-C(10)	122.5(2)		
C(7)-C(8)	0.1381(3)	N(5)-Co(1)-N(1)	90.45(8)		
C(9)-C(10)	0.1362(4)	N(5)-Co(1)-N(2)	174.38(7)		

3-tri 体系相应键角则非常接近 90°, 均为 90.2°。不过仅从键长和键角角度不足以确定体系间异构体的稳定性, 还需对这些体系配合物及其异构体的反应性质详细考察方可进一步进行构效关系的讨论。

2.2 m2 [ZnCl₄] 和 m4 [ZnCl₄] 在氘代二甲亚砜溶液中的结构

利用二维核磁共振谱 DQCOSEY 和 NOESY 对 [Co(2, 3-tri)(amp)Cl]²⁺ 体系的其他异构体进行解析, 目的在于说明二维核磁共振技术在识别配合物及其异构体方面应用价值。在最近的研究报道中我们已介绍过 COSY、NOESY 以及它们的作用^[8-12]。

一般来说, 在解析异构体结构之前, 应对其结构特征有充分了解。图 2 标示了 [Co(2, 3-tri)(amp)Cl]²⁺ 体系中各经式几何异构体通过空间的特征偶合。在利用 COSY 确定了配体中质子

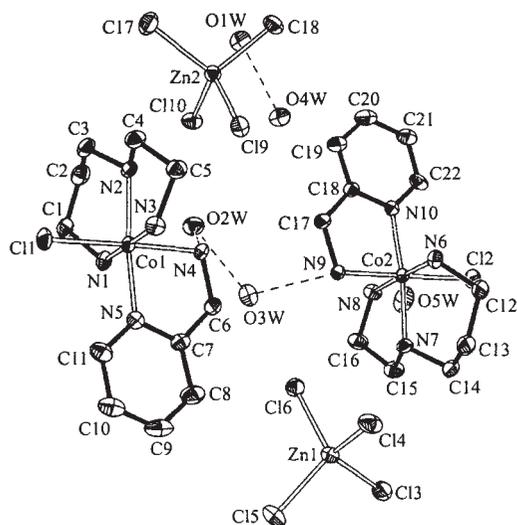


图 1(a) 异构体 **m3** $\text{ZnCl}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的结构
Fig. 1(a) Structure of the isomer **m3** $\text{ZnCl}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

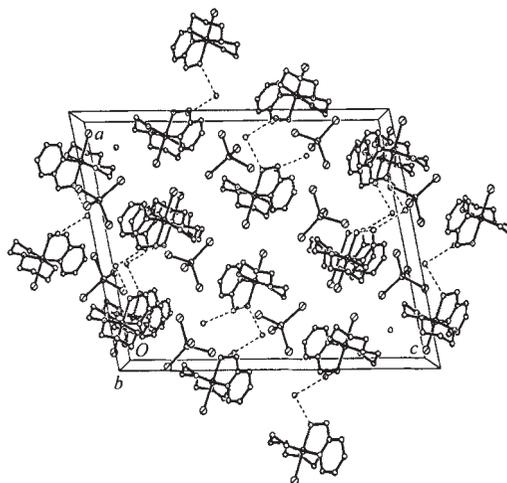


图 1(b) 异构体 **m3** $\text{ZnCl}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的单位晶胞
Fig. 1(b) Unit cell of the **m3** $\text{ZnCl}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

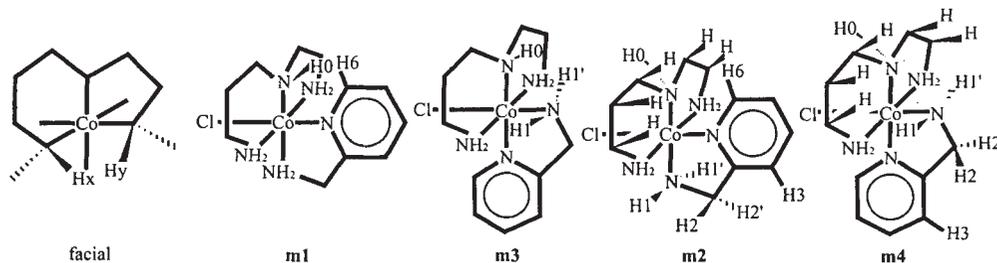


图 2 有关 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系中几何异构体通过空间的特征偶合

Fig. 2 Through-space interactions for the geometric isomers of $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ system

间的基本关系后,我们只要在谱图中找到特征空间偶合,也就可以将该异构体识别出来。

由于 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 体系的几何异构体中没有对称元素,因此无法利用一维核磁共振谱分辨面式异构体 (facial) 还是经式异构体 (meridional 或简记为 m)。在面式结构中三元胺两个伯胺基的两对质子相距较近,可产生空间耦合作用。因此通过 NOESY 识别经式与面式的关键问题是找出三元胺的两对伯胺质子,这可以根据 COSY 谱中的七个胺基质子的两两耦合,找出三对伯胺质子,唯一的仲胺质子不与其它胺基质子产生耦合。再由二元胺中的一对胺基质子除自身的强 J -耦合外还与邻位的亚甲基质子发生较弱 J -耦合来确定三对伯胺质子的归属。根据 NOESY 谱中三元胺中两对伯胺质子有无空间耦合作用以区别经式与面式结构。再分析一下四个经式异构体的结构特征: **m1** 或 **m3** 的结构特征在于 H6 与 H0 或 H1 及 H1' 与 H0 空间偶合,在谱图中找到相应的交叉峰即可指认对应的异构体^[12]。由于 **m2** 或 **m4** 中的取向关系,使或 H1 及 H1' 与 H0 相距过远而不能形成有效的空间偶合,但仍然可与三元胺上的某些亚甲基质子产生空间偶合。因此,利用这些特征,在 NOESY 谱上可找出有关的交叉峰指认异构体 **m2** 或 **m4**。

由于 NOESY 谱考虑的是质子的空间相关性,一般也包含了邻位 J 耦合的相关性,导致谱

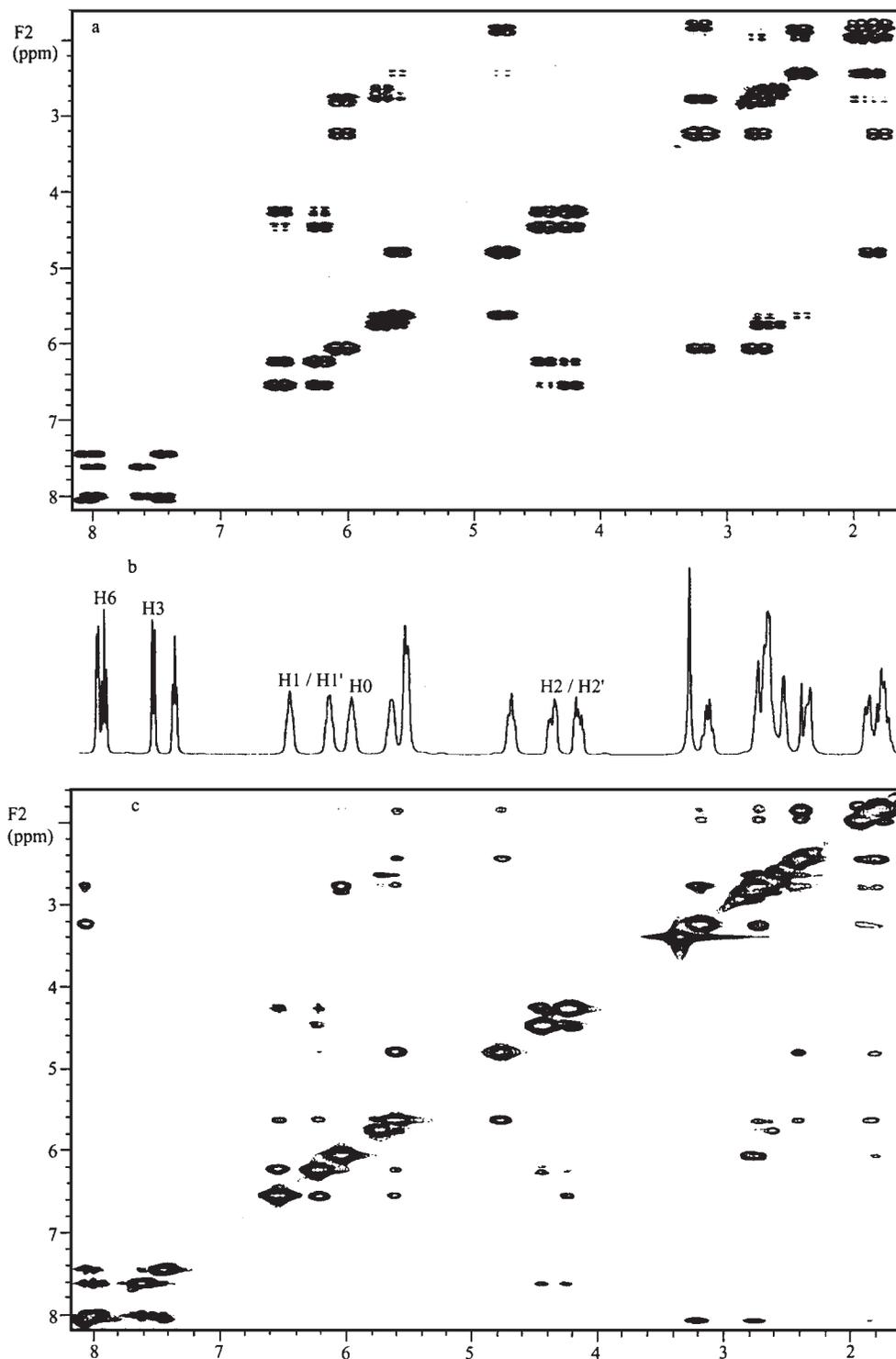
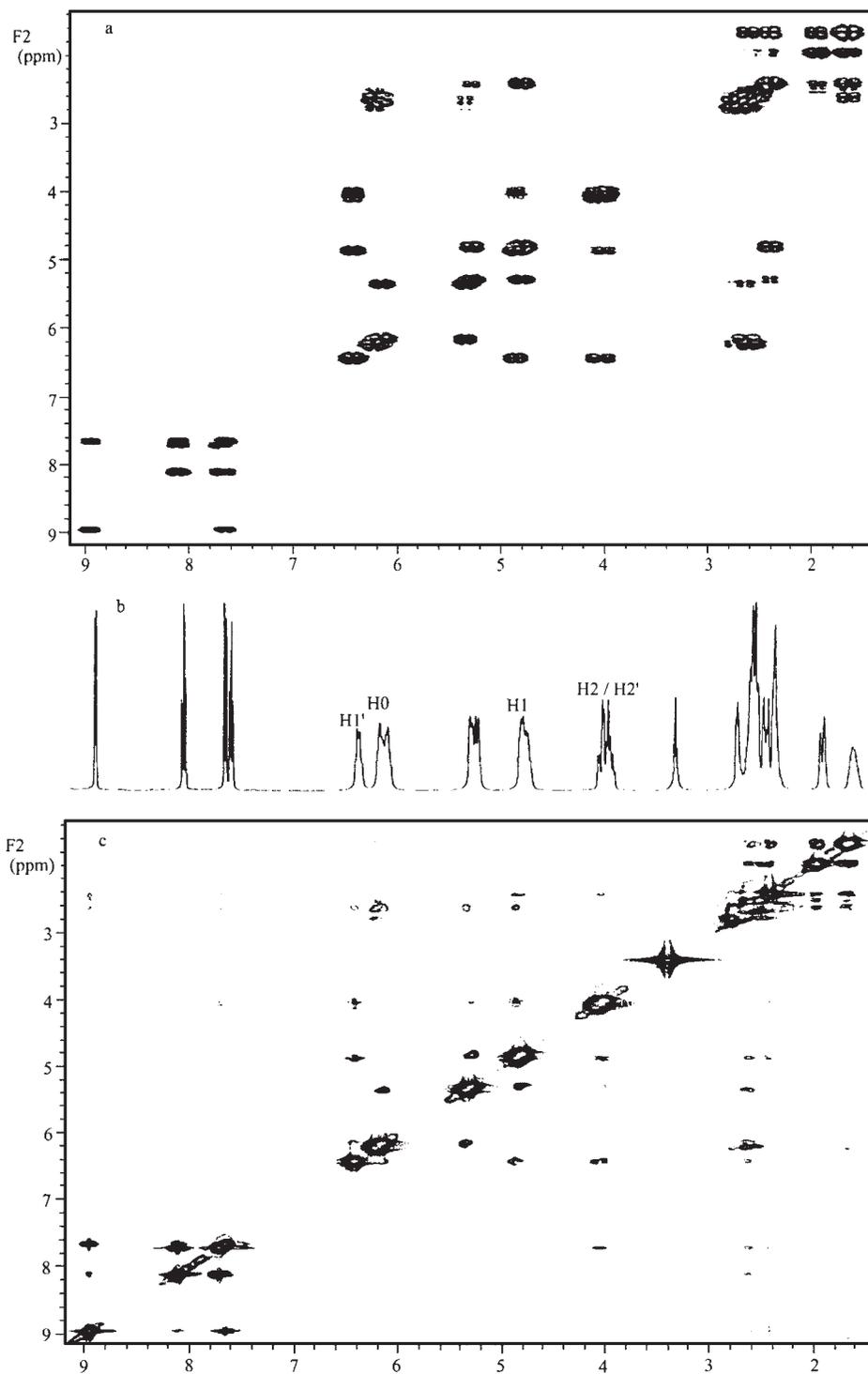


图 3 异构体 **m2** 的 (a)DQCOSY、(b)1H 和 (c)NOESY 核磁共振谱

Fig. 3 (a) DQCOSY, (b) 1H and (c) NOESY NMR spectra of the isomer **m2**

图 4 异构体 **m4** 的 (a) DQCOSY、(b) ¹H 和 (c) NOESY 核磁共振谱Fig. 4 (a) DQCOSY, (b) ¹H and (c) NOESY NMR spectra of the isomer **m4**

图的复杂化, 然而同核质子的 COSY 谱仅反映了邻位 J 耦合, 谱图较为简单, 因此本文用这两种二维谱联合进行结构解析异构体 **m2** 及 **m4**。

从图 3(a) 及 (b) 知, 异构体 **m2** 中二元胺吡啶环上的四个质子峰 (7.4 ~ 8.2 ppm 区域) 中两个二重峰应分别对应 H3 和 H6, 但仅 COSY 谱还不能确切指认那一个二重峰对应那一个质子。利用 NOESY 谱 (参见图 3(c)), H3 应与与之相邻的亚甲基质子 H2 和 H2' 产生空间偶合而对 H3 和 H6 进行指认。从图 3(c) 可看到, 位于 7.6 ppm 处的质子 (二重峰) 与 2.8 及 3.28 ppm 的质子有交叉峰 (注: 点 (2.8/3.28, 7.6 ppm) 处的交叉峰较明显, 点 (7.6, 2.8/3.28 ppm) 处的交叉峰较弱), 而位于 8.6 ppm 处的质子 (二重峰) 与 2.8 及 3.28 ppm 的质子完全没有交叉峰。因此可断定此质子峰对应于 H3, 显然质子峰 (8.1 ppm) 对应于 H6。

对于胺基质子 (4.8 ~ 6.6 ppm 区域), H0 只与与之相邻的亚甲基质子 (1.8 ~ 3.3 ppm 区域) 相关, 其对应峰的化学位移为 6.0 ppm, 在图 3(a) 中可观察到其与化学位移为 2.8 及 3.28 ppm 的质子峰有明显的交叉峰。H1 和 H1' 只与与之相邻的亚甲基质子 H2 和 H2' (4.3 ~ 4.5 ppm) 相关, 在图 3(a) 中, 不仅可观察到 H1 与 H1'; H2 与 H2' 的交叉峰, 还观察到了 H1 和 H1' 与 H2 与 H2' 的交叉峰。于是产生交叉峰 (4.8/5.6 ppm) 及 (5.6/5.7 ppm) 的两对质子就应为三元胺上的两伯胺质子。

由于在 NOESY 中没有观察到 2, 3-tri 的两对伯胺质子峰 5.7/5.6 ppm 和 5.6/4.7 ppm 相互间不同于其 COSY 谱的耦合, 即没有通过空间的偶合。可肯定配合物是经式结构。再者, 找出了关键的质子 H0 和 H6 后, 通过其 NOESY 谱 (参见图 3(c)), 质子 H0 和 H6 没有产生交叉峰; 质子 H6 (8.1 ppm) 与 2, 3-tri 的亚甲基区的质子 (2.75 及 3.2 ppm) 有强的空间耦合作用, 即 NOESY 谱中 (8.1/2.75 及 3.2 ppm) 或 (8.1/2.75 及 3.2/8.1 ppm) 处的交叉峰。这些结果都说明是异构体 **m2** 的结构特征。

对于异构体 **m4** 来说, 其结构特征在于 H1 或 H1' 与 2, 3-tri 的亚甲基质子的空间耦合作用, 同时它们不能与 H0 发生空间偶合。从图 4(a) 及 (b) 可知, 与 H2 和 H2' (4.0 ~ 4.1 ppm) 产生交叉峰 (6.42, 4.86/4.0, 4.1 ppm) 或 (4.0, 4.16/6.42, 4.86 ppm) 的质子应为 H1 和 H1', 化学位移分别是 6.42 及 4.86 ppm。在图 4(a) 中, 还观察到一仅与亚甲基区域的质子产生 J -偶合的质子 (δ 为 6.20 ppm), 可推断其是 H0。于是与 H2' 的交叉峰, 还观察到了 H1 和 H1' 与 H2 与 H2' 的交叉峰。这样, 图 4(a) 中产生交叉峰 (6.18/5.35 ppm) 及 (5.27/4.81 ppm) 的两对质子就应为三元胺上的两伯胺质子。

首先, 在 NOESY 谱 (参见图 4(c)) 中没有观察到 2, 3-tri 的两对伯胺质子通过空间的偶合, 因为与 COSY 谱比较没有什么变化。可肯定配合物是经式结构。在谱图中也没有观察到 H1 和 H1' 与 H0 的偶合, 因为 (6.42, 4.86/6.20 ppm) 或 (6.20/6.42, 4.86 ppm) 处没有出现交叉峰; 与此同时, 观察到 H1' 与 2, 3-tri 的亚甲基区的质子的交叉峰 (6.42/2.60 ppm) 或 (2.6/6.42 ppm), 由于 H1 与 2, 3-tri 的某一伯胺质子几乎重叠, 要确定它们与亚甲基区的质子的交叉峰的归属在现有条件下较为困难。不过, 上述条件足以指认异构体 **m4**。

至此我们利用单晶 X-射线衍射分析和二维核磁共振技术分别解析了 [Co(2, 3tri)(amp)Cl]²⁺ 体系中的四个几何经式异构体。体系中异构体的确认对于我们进一步的异构体性质考察, 异构体相互转换关系、反应机理及中间体或过渡态的研究起至关重要的作用。关于这方面的工作我们将另文详细讨论。

参 考 文 献

- [1] YANG Wen-Huo(杨文火), WANG Hong-Jun(王宏均), LU Ge-Qin(卢葛覃) *The Principles of Nuclear Magnetic Resonance and its Applications in Structural Chemistry*(核磁共振原理及其在结构化学中的应用), Fuzhou: Science and Technology Press, **1994**, p208.
- [2] Anderson B. F., Bell J. D., Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, **30**, 59.
- [3] Derwahl A., Dickie A. J., House D. A., Jackson W. G. *Inorg. Chem. Acta*, **1997**, **257**, 179.
- [4] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qiang-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.
- [5] ZHU Qiang-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.
- [6] TAO Zhu(陶 朱) *Guizhou Daoxue Xuebao(J. Guizhou University, Natural Science)*, **1999**, **16**(2), 121.
- [7] Chak B., McAuley A., Whrrcombe T. W. *Can. J. Chem.*, **1994**, **72**, 1525.
- [8] TAO Zhu(陶 朱), Jackson W. G. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(3), 485.
- [9] ZHU Qiang-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), ZHANG Jiang-Xin(张建新), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2000**, **58**(11), 1434.
- [10] ZHU Qiang-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2001**, **59**(7), (in press).
- [11] ZHU Qiang-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), XUE Sai-Feng(薛赛凤), LUO Xue-Qiang(罗绪强), ZHANG Guang-Yi(张广义) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(1), 65.
- [12] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qiang-Jiang(祝黔江), XUE Sai-Feng(薛赛凤), LUO Xue-Qiang(罗绪强), ZHANG Guang-Yi(张广义) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(1), 70.

Assignment of Some Geometrical mer-Isomers of [Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄]

ZHU Qian-Jiang¹ TAO Zhu^{*.2} ZHOU Zhong-Yuan³ ZHOU Xiang-Ge³

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

(³ Chengdu Institute of Organic Chemistry Chinese Academy of Science, Chengdu 610041)

Some geometrical meridian isomers of [Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] (2, 3-tri = N-(2-Aminoethyl)-1, 3-propanediamine; amp = 2-(Aminomethyl)pyridine) have been assigned. The crystal structure of one isomer (**m3**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] · 2.5H₂O) which is racemic complex with a centrally symmetric space group has been analyzed by X-ray diffraction determination. The structures of the **m2**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] and **m4**-[Co(2, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl₄] in DMSO-d₆ have been pinpointed by using 2D NMR techniques, such as DQCOSY and NOESY. They have been proven to be the meridian isomers.

Keywords: Cobalt (III) complexes meridian isomers X-ray diffraction determination
2D NMR techniques