

配合物 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})_2\text{Cl}]\cdot\text{ZnCl}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Co}(\text{amp})_3]\cdot\text{amph}\cdot\text{Cl}\cdot 2\text{ZnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 合成及晶体结构

张云黔 祝黔江* 薛赛凤 陶 朱

(贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)

摘要: 采用三元胺及二元胺混配方法进行 $[\text{Co}(\text{N})_6\text{Cl}]^{2+}$ 配合物的合成, 分离出分别由三元胺配体和二胺配体构成的2个钴胺配合物。晶体结构测定表明由三元胺配体构成的钴胺配合物中, 三元胺为 N -(2-Aminoethyl)-1,3-propanediamine(记为2,3-tri), 但并未以六胺形式配位 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$, 而以六胺五配位形式形成 $[\text{Co}(\text{N})_6\text{Cl}]^{2+}$, 这可能是由于配体与钴形成的六元环的稳定性较差所致。对于二元胺配体构成的钴胺配合物, 二元胺配体为2-(Aminomethyl)pyridine(记为amp), 则以六胺形式配位 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$, 而所选用的三元胺配体[2-(Aminomethyl)-1,10-phenanthroline](记为amph)并未进入配合物。在配合物中, 3个二元胺配体有明显的趋向性, 即采用3个配体吡啶环相互垂直的方式以形成最多的 $\text{C-H}\cdots\pi$ 结构。

关键词: $\text{Co}(\text{III})$ 配合物; 晶体结构; X射线-衍射单晶结构分析; $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用

中图分类号: O641.81+2; O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1523-05

Synthesis and Crystal Structures $[\text{Co}(2,3\text{-tri})_2\text{Cl}]\cdot\text{ZnCl}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{amp})_3]\cdot\text{amph}\cdot\text{Cl}\cdot 2\text{ZnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

ZHANG Yun-Qian ZHU Qian-Jiang* XUE Sai-Feng TAO Zhu

(Institution of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: Two $\text{Co}(\text{III})$ complexes $[\text{Co}(2,3\text{-tri})_2\text{Cl}]\cdot\text{ZnCl}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2,3-tri= N -(2-Aminoethyl)-1,3-propanediamine) and $[\text{Co}(\text{amp})_3]\cdot\text{amph}\cdot\text{Cl}\cdot 2\text{ZnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (amp=2-(Aminomethyl)pyridine, amph=2-(Aminomethyl)-1,10-phenanthroline) have been synthesised and isolated. In the complex of $[\text{Co}(2,3\text{-tri})_2\text{Cl}]\cdot\text{ZnCl}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a pentaamine cobalt(III) cation was formed because the six member ring formed with the ligand 2,3-tri and the $\text{Co}(\text{III})$ cation in the complex $[\text{Co}(2,3\text{-tri})_2\text{Cl}]\cdot\text{ZnCl}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ has a tendency to disassociate. Thus, the amino propyl group is dangling in the complex. For the complex $[\text{Co}(\text{amp})_3]\cdot\text{amph}\cdot\text{Cl}\cdot 2\text{ZnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, a hexamine cobalt(III) cation was formed, and the $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions between the 5-proton of a pyridyl and an adjacent pyridyl could be the driving force in the formation of the complex. CCDC: 640704, 1; 640705, 2.

Key words: cobalt(III) complexes; crystal structure; X-ray diffraction single crystal structural analysis; $\text{C-H}\cdots\pi$ interaction

为进一步深入考察正八面体的钴系配合物的碱催化水解机理^[1,2], 近年来我们合成了一系列的 $[\text{Co}(\text{三元胺})(\text{二元胺})\text{Cl}]^{2+}$ 型配合物, 并得到一些结构性质特异的五胺钴系配合物^[3-7]。研究发现一些体系中配体堵塞的异构体, 却是体系的优势结构,

我们并归因为分子内的 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用所致^[8-11]。

本文报道了2个分别由三元胺配体 N -(2-Aminoethyl)-1,3-propanediamine(2,3-tri)和二胺配体2-(Aminomethyl)pyridine(amp)构成的钴胺配合物。前

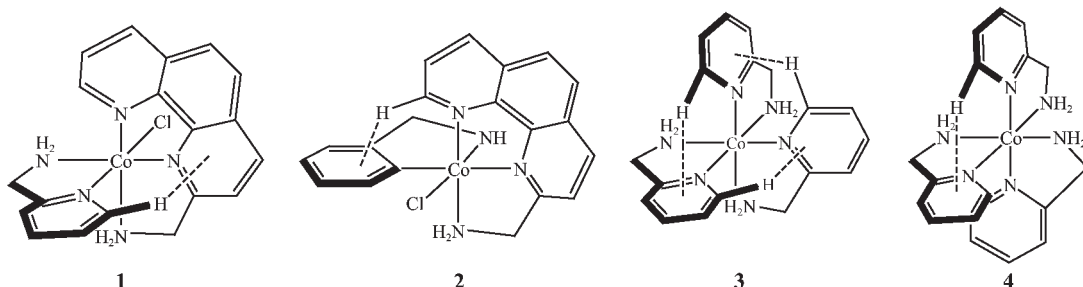
收稿日期: 2007-03-26。收修改稿日期: 2007-06-26。

*通讯联系人。E-mail: gzutao@263.net

第一作者: 张云黔, 男, 43岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

者是合成 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 配合物及其异构体的过程中^[4]分离得到的副产物。另一个是在设计合成 $[\text{Co}(\text{amp})(\text{amph})\text{Cl}]^{2+}$ 配合物及其异构体体系时得到的 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$ 形式的配合物。合成中并未得到所设计

的 $[\text{Co}(\text{amp})(\text{amph})\text{Cl}]^{2+}$ 体系的配合物异构体,即示图 1 中配合物阳离子 **1** 和 **2**, 而得到示图 1 中结构 **3** 所示的配合物阳离子,就如同 $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$ 体系中的一个异构体。



示图 1 $[\text{Co}(\text{amp})(\text{amph})\text{Cl}]^{2+}$ 体系可能异构体(**1**,**2**)的结构及 $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$ 体系可能异构体(**3**,**4**)的结构

Scheme 1 Structures of the possible isomers in $[\text{Co}(\text{amp})(\text{amph})\text{Cl}]^{2+}$ (**1**, **2**) and in $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$ (**3**, **4**) systems

1 实验部分

1.1 配合物晶体的制备

在利用柱层析分离 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 配合物体系时^[4],得到一红色色带,其淋洗速率比 $[\text{Co}(2,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$ 配合物离子略慢。将其浓缩过滤后逐步滴入 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ H}_2\text{ZnCl}_4$ 溶液,室温静置两周后,得到适合结构测定的配合物 **a** 的晶体。

采用过氧化配合物的合成与分解法^[12],对 $[\text{Co}(\text{amp})(\text{amph})\text{Cl}]^{2+}$ 体系配合物进行合成。在合成过程中并没有得到预想的红色五胺钴配合物,在母液中得到大量的橘黄色化合物,经 Dowex 50 W $\times$ 2(H^+ 型,200~400 mesh)柱分离,仅得一橘黄色淋出带,浓缩后培养出配合物 **b** 的晶体。

1.2 晶体结构测定

晶体结构测定使用 Bruker Smart Apex 衍射仪

收集单晶衍射数据。采用石墨单色化 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073 \text{ nm}$),扫描方式为 $\varphi\text{-}\omega$ 。强度数据进行了 Lp 校正和经验吸收校正。用可观测独立衍射点进行结构解析。结构解析用直接法(SHELXS-97),结构精修用最小二乘法(SHELXL-97)。氢原子坐标由理论方法得到。最后一轮最小二乘法精修使用可观察点($I < 2\sigma(I)$)进行。

CCDC:640704,**1**;640705,**2**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配合物 **a** 和 **b** 的晶体 X-衍射测量、结构修正参数及晶胞结构参数见表 1。

图 1 和图 2 分别为配合物 **a** 及 **b** 的结构及堆积图。从图 1a 可看到配合物 **a** 的结构是由 2 个三元胺配体与中心离子 Co(III) 形成的 $[\text{Co}(\text{N})_5\text{Cl}]^{2+}$ 配合物

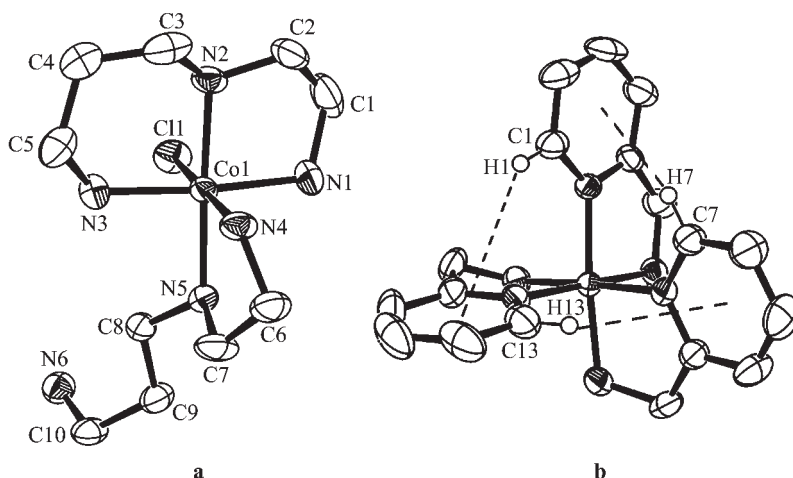
表 1 晶体数据和结构修正参数表

Table 1 Crystallographic data and structure refinement parameters

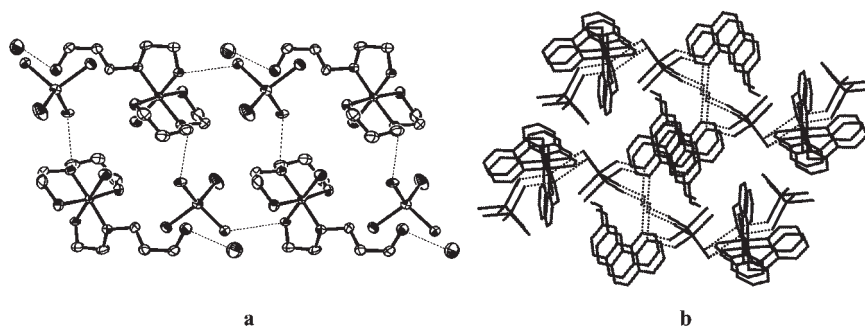
Complex	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl})]^{3+} \cdot \text{ZnCl}_4^{2-} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{3+}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3)^- \cdot 2\text{ZnCl}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formula weight	590.42	1 025.97
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.776 7(2)	0.915 33(12)
b / nm	1.123 6(3)	1.000 10(13)
c / nm	1.389 2(4)	2.359 9(3)
$\alpha / (^\circ)$	78.069(6)	84.099(3)
$\beta / (^\circ)$	82.876(6)	89.638(3)
$\gamma / (^\circ)$	89.936(6)	68.537(3)
V / nm^3	1.176 5(6)	1.998 7(5)

续表 1

<i>Z</i>	2	2
Absorption coefficient / mm^{-1}	2.418	2.176
$F(000)$	604	1 036
θ range / ($^\circ$)	$2.64 \leq \theta \leq 27.58$	$0.87 \leq \theta \leq 26.00$
Limit indices	$-4 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -26 \leq l \leq 29$
Reflections collected	6 796	19 758
Reflections unique	5 327	7 869
Reflections [$I > 2\sigma(I)$]	3 193	6 549
Data / restraints / parameters	5 327 / 12 / 335	7 869 / 0 / 469
Goodness-of-fit on F^2	0.786	1.178
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.052\ 0, wR_2=0.121\ 5$	$R_1=0.052\ 2, wR_2=0.133\ 2$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1=0.093\ 1, wR_2=0.142\ 6$	$R_1=0.060\ 6, wR_2=0.136\ 3$



The hydrogen atoms are omitted for clarity

图 1 配合物 **a**、**b** 阳离子的结构(氢原子省略)Fig.1 Structure of complex cation **a** and **b** with thermal ellipsoids at 50% probability图 2 配合物阳离子 **a** 和 **b** 的堆积图(虚线表示氢键)Fig.2 2D structure of complex **a** and **b** with hydrogen bonds indicated by dashed lines

阳离子, 结构中 1 个三元胺分别形成 1 个六元环和 1 个五元环, 而另 1 个三元胺配体与中心离子钴配位仅形成 1 个五元环, 丙基末端上的氨基则悬吊着, 且该氨基是质子化的。在晶胞中, 除有一个 ZnCl_4^{2-} , 还有一个 Cl^- 。堆积图表明配合物阳离子与

ZnCl_4^{2-} 通过氢键相连接(图 2a)。

在配合物晶体 **b** 中(图 1b), 最显著的结构特点是配合物阳离子中 3 个二元胺的吡啶端拥塞在一面式结构的 3 个配位点上, 且 3 个吡啶环相互垂直。原子 C1 至 C5 及 N1 构成吡啶环(记为 Py1)上的

质子 H1 指向由原子 C13 至 C17 及 N5 构成的吡啶环(记为 Py2), 同样 Py2 上的质子 H13 指向由原子由 C7 至 C11 及 N3 构成的吡啶环(记为 Py3), 吡啶环 Py3 上的质子 H7A 指向吡啶环 Py1。质子 H1、H13、H7 分别与所指向的吡啶环上的 N5、N3、N1 间的距离分别为 H1-N5=0.258 5 nm; H13-N3=0.247 9 nm; H7-N1=0.249 8 nm, 这些作用距离均小于 N 与 H 原子间的范德华作用范围, 这说明这些质子与相应的吡啶环形成了 C-H $\cdots\pi$ 相互作用。

2.2 讨 论

2.2.1 配合物 **a** 结构的稳定性

在对 [Co(2,3-tri)(amp)Cl]²⁺ 配合物体系合成中^[2], 除得到该体系的 5 个 [Co(N)₅Cl]²⁺ 配合物异构体外, 还得到 [Co(2,3-tri)₂Cl]²⁺ 体系的 1 个 [Co(N)₅Cl]²⁺ 配合物。该配合物的结构是由 1 个六元环和 2 个五元环构成, 而非 2 个六元环和 1 个五元环构成, 这说明在该配合物体系中形成五元环比形成六元环更具优势。这可从表 2 中 **a** 的 3 个环骨架原子相互形成

表 2 配合物 **a** 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and bond angles of comple **a**

Complex a					
Co1-N4	1.954(2)	N1-C1	1.510(4)	C1-C2	1.516(5)
Co1-N1	1.971(3)	N2-C2	1.471(4)	C3-C4	1.470(5)
Co1-N3	1.975(2)	N2-C3	1.484(4)	C4-C5	1.503(5)
Co1-N2	1.982(2)	N3-C5	1.485(4)	C6-C7	1.485(4)
Co1-N5	2.015(2)	N4-C6	1.478(3)	Co1-Cl1	2.250 8(9)
N5-C7	1.488(4)				
N1-Co1-N2	85.26(10)	C5-N3-Co1	122.99(18)	C4-C3-N2	112.8(3)
N3-Co1-N2	90.11(10)	C6-N4-Co1	109.76(18)	C3-C4-C5	113.7(2)
N4-Co1-N5	84.98(9)	C7-N5-C8	110.9(2)	N3-C5-C4	113.7(3)
C1-N1-Co1	109.10(19)	C7-N5-Co1	108.20(17)	N4-C6-C7	107.0(2)
C2-N2-C3	110.6(2)	C8-N5-Co1	119.48(15)	C6-C7-N5	109.1(2)
C2-N2-Co1	110.10(17)	N1-C1-C2	106.4(3)		
C3-N2-Co1	119.45(19)	N2-C2-C1	107.5(3)		
Complex b					
Co1-N3	1.946(3)	Cl8-Zn2	2.268 8(11)	C10-C11	1.400(5)
Co1-N1	1.948(3)	C1-N1	1.351(5)	C11-N3	1.330(5)
Co1-N6	1.953(3)	C1-C2	1.376(6)	C11-C12	1.489(5)
Co1-N4	1.956(3)	C2-C3	1.360(7)	C12-N4	1.495(5)
Co1-N5	1.958(3)	C3-C4	1.375(7)	C13-N5	1.344(5)
Co1-N2	1.967(3)	C4-C5	1.349(5)	C13-C14	1.374(5)
Cl1-Zn1	2.266 2(14)	C5-N1	1.367(5)	C14-C15	1.389(7)
Cl2-Zn1	2.249 0(12)	C5-C6	1.493(6)	C15-C16	1.369(7)
Cl3-Zn1	2.259 9(11)	C6-N2	1.476(5)	C16-C17	1.395(6)
Cl4-Zn1	2.297 9(12)	C7-N3	1.353(5)	C17-N5	1.340(5)
Cl5-Zn2	2.278 8(12)	C7-C8	1.384(5)	C17-C18	1.472(7)
Cl6-Zn2	2.266 7(12)	C8-C9	1.376(7)	C18-N6	1.482(5)
Cl7-Zn2	2.282 9(11)	C9-C10	1.364(7)		
N3-Co1-N1	93.14(13)	N4-Co1-N2	90.53(14)	N1-C1-C2	121.4(4)
N3-Co1-N6	176.62(14)	N5-Co1-N2	176.72(13)	C4-C5-N1	121.5(4)
N1-Co1-N6	89.41(14)	C1-N1-Co1	126.4(3)	N1-C5-C6	114.6(3)
N3-Co1-N4	84.39(13)	C5-N1-Co1	115.1(3)	N2-C6-C5	111.9(3)
N1-Co1-N4	174.77(14)	C6-N2-Co1	111.2(3)	N3-C7-C8	121.0(4)

续表 2

N6-Co1-N4	93.24(14)	C11-N3-C7	119.6(3)	N3-C11-C10	121.7(4)
N3-Co1-N5	93.88(14)	C11-N3-Co1	114.6(3)	N3-C11-C12	116.4(3)
N1-Co1-N5	96.21(14)	C7-N3-Co1	125.7(3)	C11-C12-N4	109.7(3)
N6-Co1-N5	83.63(15)	C12-N4-Co1	109.9(2)	N5-C13-C14	122.1(4)
N4-Co1-N5	88.57(13)	C17-N5-C13	120.3(4)	N5-C17-C16	119.9(4)
N3-Co1-N2	89.16(13)	C17-N5-Co1	114.1(3)	N5-C17-C18	115.4(3)
N1-Co1-N2	84.82(14)	C13-N5-Co1	125.1(3)	C17-C18-N6	109.1(3)
N6-Co1-N2	93.27(14)	C18-N6-Co1	109.7(3)	C1-N1-C5	118.4(3)

表 3 配合物 a 晶体结构环结构骨架相关键角和

Table 3 Sum of bond angle of the related structure of the complex a (°)

	Six member ring 1	Five member ring 1	Five member ring 2
Σ_{observed}	672.75	518.36	519.04
$\Sigma_{\text{calculated}}$	637.36	527.88	527.88
$ \Sigma_{\text{observed}} - \Sigma_{\text{calculated}} $	35.39	9.52	8.84

Six member ring 1: Co1-N2-C3-C4-C5N3-Co1; five member ring 1: Co1-N1-C1-C2-N2-Co1; five member ring 2: Co1-N4-C6-C7-N5-Co1.

的键角数据得到较好的说明。表 3 列出了配合物 **a** 按成环原子的成键要求(Co^{3+} 正八面体、C、N 正四面体), 形成六元环和五元环的理论值 $\Sigma_{\text{calculated}}$ 及晶体结构的 X-衍射的实验值 Σ_{observed} 。

从表中数据可知, 在配合物中形成六元环的成环键角和的实验值与计算值的偏离远大于五元环。这说明在八面配合物中形成五元环比形成六元环更具优势。

2.2.2 配合物 **b** 结构的稳定性

在合成中未能得到示图 1 所示目标化合物 **1**、**2**, 这可能是由于三元胺配体上啡咯啉环的刚性, 氮原子配位能力受到影响, 难于有效地与中心离子螯合所致。

对于 $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$ 体系的可能结构 **3**、**4**, 从原子分布上显示结构 **4** 应具结构优势, 但结构 **3** 可能形成更多的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用(图中用虚线表示)。在合成体系中仅得到结构 **3**, 说明结构 **3** 是合成体系的优势结构, 这进一步证明的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用在结构选择上具有极为重要的作用。

参考文献:

[1] Anderson B F, Bell J D, Gainsford A R, et al. *Inorg. Chim.*

Acta, **1978**,**30**:59~64

[2] Derwahl A, Dickie A J, House D A, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **1997**,**257**:179~187

[3] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江), XU Yuan-Zhi(徐元植). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(4):631~636

[4] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江), XU Yuan-Zhi(徐元植). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2001**,**59**(7):1106~1111

[5] TAO Zhu(陶 朱). *Guizhou Daxue Xuebao(Journal of Guizhou University, Natural Science)*, **1999**,**16**(2):121~125

[6] Tao Z, Zhu Q J, Jackson W G, et al. *Polyhedron*, **2003**,**22**:263~270

[7] TAO Zhu(陶 朱), Jackson W G. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(3):485~491

[8] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), Jackson W G. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(5):641~646

[9] Tao Z, Jackson W G. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,**343**:147~155

[10] Tao Z, Jackson W G. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:88~95

[11] Lin R G, Tao Z, Xue S F, et al. *Polyhedron*, **2003**,**22**:3467~3474

[12] Gainsford A R, House D A. *Inorg. Chim. Acta*, **1972**:227~239