

## 研究简报

[Co(3, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl<sub>4</sub>]一对邻位差向异构体的晶体结构陶朱<sup>\*1</sup> 祝黔江<sup>2</sup> 薛赛凤<sup>1</sup> 罗绪强<sup>1</sup> 张广义<sup>2</sup> 周忠远<sup>3</sup> 周向葛<sup>3</sup><sup>1</sup> 贵州大学应用化学研究所; <sup>2</sup> 贵州大学基础部, 贵阳 550025)<sup>3</sup> 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)关键词: 钴(II)配合物 差向异构体 晶体结构 量子计算  
分类号: O614.81+2

我们利用二维核磁共振技术以及单晶 X-射线衍射分析方法解析了 [Co(3, 3-tri)(amp)Cl]<sup>2+</sup> (3, 3-tri = N-(3-氨基丙基)-1, 3-丙二胺, amp = 2-氨基甲基吡啶) 体系的四个经式异构体在溶液中的结构和一对对位差向异构体 m3 ZnCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 与 m4 ZnCl<sub>4</sub> (参见图 1)<sup>[1,2]</sup>, 并对这些异构体的化学性质, 相互间转换重排规律, 碱水解历程进行了较详细的报道<sup>[3]</sup>, 利用量子计算结果对实验中未能合成得到面式异构体从能量角度给予了解释。

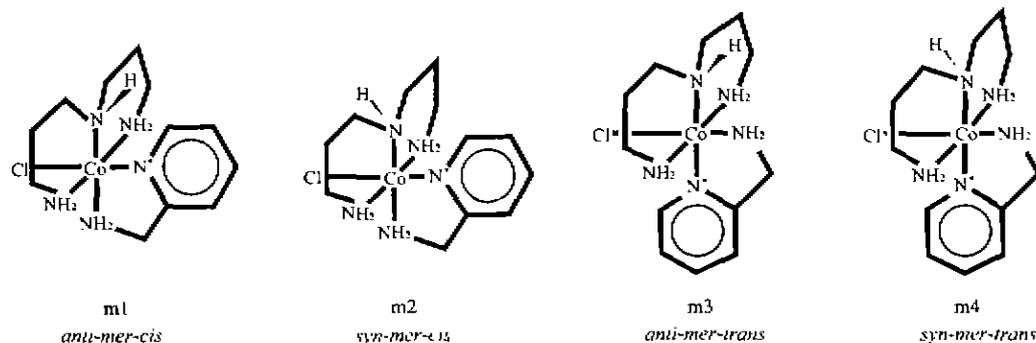
本文报道了 [Co(3, 3-tri)(amp)Cl]<sup>2+</sup> 体系中另一对(邻位或 *cis-*) 差向异构体 m1 ZnCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O) 与 m2 ZnCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 的晶体结构, 完成了对该体系所有能得到异构体的结构解析工作(参见图 1)。更重要的是为理论研究这类配合物的可靠性提供了必要的基础数据。本文全面地比较了所得到晶体与

计算优化结构的键长和键角, 并试图通过对结构数据(实验及理论计算)结合配合物及其异构体的性质进行研究。目前对 [Co(2, 2-tri)(amp)Cl]<sup>2+</sup><sup>[11]</sup>, [Co(2, 3-tri)(amp)Cl]<sup>2+</sup><sup>[4, 5]</sup>, [Co(3, 3-tri)(ibn)Cl]<sup>2+</sup><sup>[6]</sup>, [Co(bamp)(ibn)Cl]<sup>2+</sup><sup>[11]</sup> 等体系的研究结果表明我们所选择的计算方法及计算结果与实验结果, 至少从定性角度来讲, 与实验结果是吻合的。

## 1 实验部分

1.1 m1-和 m2-[Co(3, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl<sub>4</sub>]单晶制备

采用控制水解方法<sup>[4]</sup>, 将 2g 纯的异构体(m3 及 m4)的氯化物溶于 20mL 水中, 在强搅拌下将等体积的 1.0mol·L<sup>-1</sup> 的氢氧化钠溶液迅速加入配合物溶液后, 立即用过量浓盐酸终止反应并使溶液酸浓度

图 1 [Co(3, 3-tri)(amp)Cl]<sup>2+</sup> 体系中四种可能的经式异构体Fig. 1 Four possible *mer*-isomers in the [Co(3, 3-tri)(amp)Cl]<sup>2+</sup> system

收稿日期: 2001-07-09, 收修改稿日期: 2001-08-21。

贵州省省长基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 陶朱, 男, 46 岁, 教授, 博士; 研究方向: 配合物及分子设计。

大于  $8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在  $100^\circ\text{C}$  下加热半小时使水解产物又恢复到氯取代配合物, 浓缩后上 Dowex 50Wx2 (H+型, 200-400 目) 层析柱,  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  盐酸为淋洗液, 收集得到四带配合物。经二维核磁共振谱验证<sup>[1]</sup>, 第一带红色 (m2), 第二带红色 (m4), 第三带红紫色 (m1), 第四带红紫色 (m3)。分别浓缩后用  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{ZnCl}_4$  (结晶剂) 结晶, 均能得到适于测定的单晶, 但 m1 和 m2 的四氯锌酸盐晶体在空气中极不稳定 (风化)。送样过程中应将晶体浸泡在石蜡油中, 时间不宜过长 (不超过 7 天)。

## 1.2 晶体结构测定

异构体  $\text{m1}[\text{ZnCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  选用尺寸大小近似为  $0.18 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm} \times 0.14 \text{ mm}$  的红色棱柱形单晶,  $\text{m2}[\text{ZnCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  选用尺寸大小近似为  $0.16 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm} \times 0.14 \text{ mm}$  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,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , 扫描方式为  $\omega/2\theta$ , 分别于  $4.34^\circ < 2\theta < 55.08^\circ$ ,  $4.18^\circ < 2\theta < 55.02^\circ$  进行测定, 收集到总的衍射点分别为 15129 及 7345 个, 其中独立衍射点分别为 5291 ( $R_{\text{int}} = 0.0377$ ) 及 4888 ( $R_{\text{int}} = 0.0171$ )。进行了 LP 校正、经验吸收校正、线性校正。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。最后一轮最小二乘分别用 5291、4888 个可观察点 ( $I > 2\sigma(I)$ ), 修正 283 及 226 个可变参数。最后偏离因子分别为:  $R = 0.0462$ ,  $R_w = 0.1304$ ;  $R = 0.0313$ ,  $R_w = 0.0929$ 。

## 1.3 计算方法

参照晶体结构的几何构型构造初始几何结构, 并在此基础上通过调整配体的相对位置以得到较为合理的几何构型。初始几何优化用 Hyperchem 程序包中的 INDO/1 法完成, 进一步的能量、结构优化用 Gaussian98w 中的 RHF 完成。在赝势基组 LANL2DZ 水平上对该体系各可能的异构体进行计算。由于反应在溶液中进行, 在计算中还进行了溶剂化校正, 溶剂化效应计算采用 Onsager 模型<sup>[11-13]</sup>。在本文中均采用考虑溶剂化效应后的结构数据。

# 2 结果和讨论

## 2.1 晶体结构描述

反式 (*anti*-) 异构体 ( $\text{m1}[\text{ZnCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 晶体属单斜晶系, 空间群  $C2/c$ ,  $a = 30.401(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.0469(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.817(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.346$

$(3)^\circ$ ,  $V = 4595.3(12) \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.708 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 8$ ,  $F_{000} = 2416$ ,  $R = 0.0462$ ,  $R_w = 0.1304$ 。分子结构参见图 2。

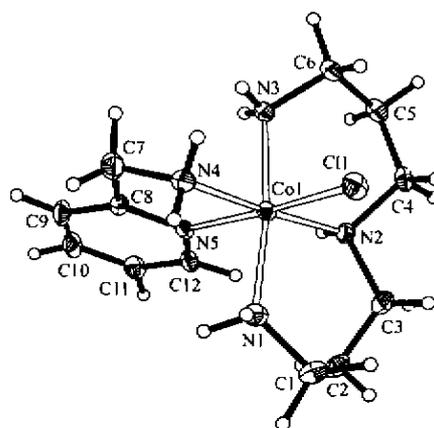


图 2 m1 阳离子的结构

Fig. 2 Perspective drawing of the m1 cation

顺式 (*syn*-) 异构体 ( $\text{m2}[\text{ZnCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 晶体属三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.9752(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8855(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.6886(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.228(3)^\circ$ ,  $\beta = 76.447(2)^\circ$ ,  $\gamma = 80.428(3)^\circ$ ,  $V = 1078.8(2) \text{ nm}^3$ ,  $D_c = 1.721 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $F_{000} = 568$ ,  $R = 0.0313$ ,  $R_w = 0.0929$ 。分子结构参见图 3。

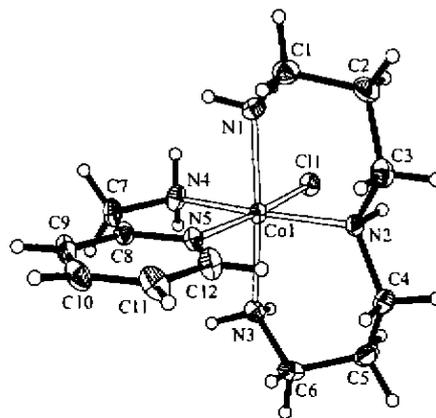


图 3 m2 阳离子的结构

Fig. 3 Perspective drawing of the m2 cation

两异构体 (阳离子) 非氢原子坐标及热参数分别列于表 1, 非氢原子键长及键角列于表 2 和表 3。为了便于比较, 在表 2 和表 3 中同时还列出了 m3 和 m4 的结构参数。

从表 2 四个  $[\text{Co}(3, 3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$  经式异构体晶体结构与计算优化结构键长的统计结果比较来看, 各键长的相对偏差一般不超过 3%, 除异构体 m3

表 1 两异构体阳离子中非氢原子的坐标和热参数  
Table 1 Non-hydrogen Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for the two Isomer Cations

atom	X	Y	Z	U(eq)	X	Y	Z	U(eq)
Co(1)	1559(1)	1257(1)	1293(1)	24(1)	1735(1)	2752(1)	8127(1)	26(1)
Cl(1)	2164(1)	2760(1)	1556(1)	38(1)	-384(1)	2624(1)	9488(1)	37(1)
N(1)	1511(1)	787(3)	2318(1)	37(1)	379(3)	3850(2)	7296(2)	38(1)
N(2)	1921(1)	-770(3)	1080(1)	30(1)	1423(2)	954(2)	7492(2)	29(1)
N(3)	1530(1)	1802(3)	256(1)	28(1)	3073(2)	1825(2)	9047(2)	34(1)
N(4)	1215(1)	3284(3)	1443(1)	31(1)	1836(3)	4483(2)	8836(2)	40(1)
N(5)	968(1)	249(3)	1116(1)	25(1)	3587(2)	3141(2)	7090(2)	30(1)
C(1)	1802(1)	-410(5)	2713(2)	52(1)	235(4)	3440(3)	6215(2)	47(1)
C(2)	1848(1)	-1986(5)	2313(2)	49(1)	-257(4)	2052(3)	6254(3)	50(1)
C(3)	2123(1)	-1774(4)	1685(2)	44(1)	996(3)	915(3)	6420(2)	41(1)
C(4)	2287(1)	-503(4)	575(2)	35(1)	2523(3)	-349(3)	7522(2)	41(1)
C(5)	2129(1)	72(4)	-158(2)	36(1)	3034(4)	-561(3)	8562(3)	47(1)
C(6)	1926(1)	1779(4)	-167(2)	34(1)	4021(3)	465(3)	8734(2)	43(1)
C(7)	758(1)	3137(4)	1133(2)	42(1)	3164(3)	5127(3)	8282(2)	42(1)
C(8)	638(1)	1358(3)	1055(2)	29(1)	4056(3)	4316(2)	7284(2)	33(1)
C(9)	201(1)	831(4)	917(2)	40(1)	5333(3)	4747(3)	6601(2)	45(1)
C(10)	108(1)	-830(4)	855(2)	44(1)	6159(3)	3942(3)	5711(2)	48(1)
C(11)	446(1)	-1948(4)	918(2)	39(1)	5689(3)	2720(4)	5515(2)	51(1)
C(12)	872(1)	-1387(4)	1057(2)	32(1)	4409(3)	2356(3)	6218(2)	43(1)

表 2 四个经式异构体键长(晶体结构数据和计算值)及比较  
Table 2 A Comparison of the Selected Bond Lengths of Four *mer*-Isomers (Crystals Data and Calculation)

atom-atom	m1	m1*	error	m2	m2*	error	m3	m3*	error	m4	m4*	error
Co-Cl(1)	2.2336(8)	2.2845	2.28	2.2698(7)	2.3236	2.32	2.2676	2.2932	1.13	2.2704	2.3364	2.91
Co-N(1)	1.979(2)	2.0353	2.84	1.976(2)	2.0213	2.24	1.991	2.0306	1.99	1.992	2.0231	1.56
Co-N(2)	2.021(2)	2.0622	2.04	2.0484(19)	2.0806	1.55	1.995	2.0567	3.09	1.996	2.0491	2.66
Co-N(3)	1.996(2)	2.0262	1.51	1.977(2)	2.026	2.42	1.996	2.0266	1.53	1.997	2.0308	1.69
Co-N(4)	1.967(2)	2.0229	2.84	1.969(2)	2.0123	2.15	1.947	2.0303	4.28	1.946	2.0035	2.95
Co-N(5)	1.980(2)	2.0385	2.95	1.9523(19)	1.9942	2.10	1.963	2.0141	2.60	1.963	2.0057	2.18
$\Sigma$ bonds1	12.1766	12.4696	2.41	12.1925	12.458	2.18	12.1596	12.4515	2.40	12.1644	12.486	2.34
N(1)-C(1)	1.478(4)	1.5106	2.21	1.476(4)	1.506	1.99	1.480	1.5075	1.86	1.474	1.5015	1.87
N(2)-C(3)	1.497(4)	1.5227	1.72	1.500(3)	1.5132	0.87	1.497	1.5185	1.44	1.495	1.5129	1.20
N(2)-Cl(4)	1.520(4)	1.5185	-0.10	1.492(3)	1.5125	1.36	1.490	1.5187	1.93	1.497	1.5127	1.05
N(3)-Cl(6)	1.481(4)	1.5076	1.80	1.472(3)	1.505	2.19	1.481	1.5074	1.78	1.483	1.5032	1.36
N(4)-C(7)	1.479(4)	1.4941	1.02	1.472(3)	1.4966	1.64	1.483	1.507	1.62	1.487	1.502	1.01
N(5)-C(8)	1.343(3)	1.3554	0.92	1.344(3)	1.353	0.67	1.351	1.3512	0.01	1.357	1.3551	-0.14
N(5)-C(12)	1.352(4)	1.3539	0.14	1.349(3)	1.351	0.15	1.349	1.3566	0.56	1.348	1.3527	0.35
C(1)-C(2)	1.485(5)	1.5184	2.25	1.507(4)	1.5216	0.96	1.503	1.52	1.13	1.503	1.5221	1.27
C(2)-C(3)	1.496(5)	1.5219	1.73	1.502(4)	1.5238	1.43	1.508	1.5237	1.04	1.505	1.5254	1.36
C(4)-Cl(5)	1.505(4)	1.5227	1.18	1.496(4)	1.5242	1.85	1.505	1.5238	1.25	1.517	1.526	0.59
C(5)-Cl(6)	1.505(4)	1.5187	0.91	1.502(4)	1.5213	1.27	1.507	1.5202	0.88	1.496	1.5217	1.72
C(7)-C(8)	1.482(4)	1.5108	1.94	1.491(4)	1.5116	1.36	1.492	1.5106	1.25	1.489	1.5103	1.43
C(8)-C(9)	1.404(4)	1.3881	-1.13	1.390(4)	1.3879	-0.15	1.378	1.3881	0.73	1.380	1.3849	0.36
C(9)-C(10)	1.370(5)	1.3939	1.74	1.377(4)	1.3942	1.23	1.377	1.3939	1.23	1.379	1.3974	1.33
C(10)-C(11)	1.366(5)	1.3983	2.36	1.388(5)	1.3985	0.75	1.378	1.3977	1.43	1.379	1.3952	1.17
C(11)-C(12)	1.381(4)	1.3822	0.09	1.376(4)	1.3821	0.44	1.378	1.3831	0.37	1.376	1.386	0.73
$\Sigma$ bonds2	35.3206	35.8874	1.60	35.3265	35.8605	1.51	35.3166	35.8795	1.59	35.3294	35.8577	1.50

\* computational data.

两个键长 Co-N2 及 Co-N4, 分别为 3.09% 及 4.28%。测定或计算的各配离子骨架键长之和

( $\Sigma$ bonds1 = Co-Cl 键及五个 Co-N 键键长之和) 以及测定或计算提供的所有非氢原子键长之和

表 3-1 异构体 m1 和 m2 键角(晶体结构数据和计算值)及比较

Table 3-1 A Comparison of the Selected Angles of m1- and m2- Isomers (crystals data and calculation)

angles	m1	m1*	error	m2	m2*	error
N(1)-Co-Cl	89.63(8)	88.3533	-1.42	89.43(7)	88.0758	-1.51
Cl-Co-N(2)	91.68(7)	92.1551	0.52	88.24(6)	87.1645	-1.22
Cl-Co-N(3)	94.92(7)	92.5309	-2.52	89.28(6)	88.2763	-1.12
Cl-Co-N(4)	87.57(7)	88.9471	1.57	86.21(7)	87.7053	1.73
N(1)-Co-N(2)	96.33(10)	95.9682	-0.38	91.67(9)	90.5135	-1.26
N(1)-Co-N(4)	87.04(11)	86.6598	-0.44	87.37(10)	86.8381	-0.61
N(1)-Co-N(5)	88.16(10)	89.4728	1.49	90.86(9)	92.3749	1.67
N(3)-Co-N(2)	88.68(9)	90.6559	2.23	93.98(8)	95.0977	1.19
N(5)-Co-N(2)	97.77(9)	97.3966	-0.38	101.53(8)	102.4101	0.87
N(3)-Co-N(4)	88.02(10)	86.6973	-1.50	86.86(10)	87.2215	0.42
N(5)-Co-N(3)	86.51(9)	88.5577	2.37	89.45(9)	90.2609	0.91
N(5)-Co-N(4)	83.06(10)	81.5654	-1.80	84.03(9)	82.7539	-1.52
Co-N(1)-C(1)	122.6(2)	123.1147	0.42	124.00(17)	121.8749	-1.71
Co-N(2)-C(3)	119.22(19)	118.0108	-1.01	120.96(16)	119.7507	-1.00
Co-N(2)-C(4)	114.07(18)	116.11	1.79	121.00(16)	120.4172	-0.48
Co-N(3)-C(6)	122.15(18)	121.5543	-0.49	120.94(17)	123.1354	1.82
Co-N(4)-C(7)	115.87(17)	114.3977	-1.27	113.18(16)	111.9463	-1.09
Co-N(5)-C(8)	111.79(18)	111.7167	0.07	115.20(16)	115.1948	0.00
Co-N(5)-C(12)	127.06(18)	127.1009	0.03	126.45(17)	125.766	-0.54
N(1)-C(1)-C(2)	111.9(3)	111.4964	-0.36	110.3(2)	110.7604	0.42
N(2)-C(4)-C(5)	116.0(3)	114.692	-1.13	115.4(2)	115.0699	-0.29
N(2)-C(3)-C(2)	114.3(2)	116.2231	1.68	114.5(2)	114.3271	-0.15
N(3)-C(6)-C(5)	110.6(2)	110.3268	-0.25	111.2(2)	111.4375	0.21
C(8)-C(7)-N(4)	109.6(2)	109.0084	-0.54	110.5(2)	109.3209	-1.07
N(5)-C(8)-C(7)	117.1(2)	116.9022	-0.17	116.9(2)	116.9236	0.02
N(5)-C(8)-C(9)	120.6(3)	121.8963	1.07	121.8(2)	121.6801	-0.10
N(5)-C(12)-C(11)	122.0(3)	122.7504	0.62	122.7(3)	122.4513	-0.20
C(4)-N(2)-C(3)	105.7(2)	104.6798	-0.97	105.5(2)	107.0981	1.51
C(12)-N(5)-C(8)	118.9(2)	118.4895	-0.35	118.3(2)	119.0155	0.60
C(1)-C(2)-C(3)	112.1(3)	111.8456	-0.23	112.5(2)	113.1808	0.61
C(4)-C(5)-C(6)	113.5(3)	112.6547	-0.74	112.0(2)	112.6264	0.56
C(7)-C(8)-C(9)	122.3(3)	121.1963	-0.90	121.3(2)	121.3953	0.08
C(8)-C(9)-C(10)	119.9(3)	119.3044	-0.50	119.4(3)	119.1812	-0.18
C(9)-C(10)-C(11)	119.0(3)	118.8636	-0.11	119.0(2)	119.0039	0.00
C(12)-C(11)-C(10)	119.5(3)	118.6875	-0.68	118.8(3)	118.6574	-0.12
distortion	139.51	138.67		138.27	138.55	

\* computational data

( $\Sigma$ bonds2) 几乎相同。实验测定与计算  $\Sigma$ bonds1 结果的相对偏差不超过 2.6%； $\Sigma$ bonds2 结果的相对偏差不超过 2.6%。比较晶体结构数据,以  $\Sigma$ bonds1 为例,相差最大者 m2 与 m3 的平均相对偏差也仅有 0.27%； $\Sigma$ bonds2 中最大平均相对偏差则更小,为 0.036%。

由上述键长表格及其统计结果可得:(1)在赝势基组 LANL2DZ 水平上对该体系各可能的经式异构体进行结构优化的量化计算在键长描述方面的可靠性是好的。(2)各异构体的键长加和非常接近。

从表 3-1 和表 3-2 四个  $[\text{Co}(3,3\text{-tri})(\text{amp})\text{Cl}]^{2+}$

经式异构体晶体结构键角与计算优化结构数据的统计结果比较来看,情况更好。相对偏差最大者为 m1 中键角 Cl-Co-N3(2.52%),相对偏差超过 2% 的键角仅占 3.6%。

考虑到键角偏离标准值(如钴配离子由于配体空间效应而偏离正八面体结构,即偏离  $90^\circ$  角等)可能对配位离子结构的稳定性及反应性产生影响,因此我们引入键角变形性总和或简称变形性试图描述配合物的性质。键角变形性是指某一键角偏离其标准值(如正八面体结构中为  $90^\circ$ 、 $sp^3$  杂化为  $109^\circ 28'$  等等)的绝对值,单位为角度。考虑到配合物的性质

表 3-2 异构体 m3 和 m4 键角(晶体结构数据和计算值)及比较

Table 3-2 A Comparison of the Selected Angles of m3- and m4- Isomers (crystals data and calculation)

angles	m3	m3*	error	m4	m4*	error
Cl(1)-Co-N(1)	88.3	88.9813	0.77	86.34	88.2639	2.23
Cl(1)-Co-N(2)	89.61	90.7704	1.29	88.26	88.2465	-0.02
Cl(1)-Co-N(3)	89.9	89.1787	-0.80	88.36	88.2047	-0.18
Cl(1)-Co-N(5)	97.38	96.1899	-1.22	95.52	95.6311	0.12
N(1)-Co-N(2)	96.2	95.1706	-1.07	95.46	93.8959	-1.64
N(1)-Co-N(4)	90.4	91.0262	0.69	92.43	92.9815	0.60
N(1)-Co-N(5)	86.5	84.8043	-1.96	85.75	87.5222	2.07
N(2)-Co-N(3)	94.5	95.1539	0.69	92.29	92.5228	0.25
N(2)-Co-N(4)	89.5	90.1191	0.69	93.20	93.1195	-0.09
N(3)-Co-N(4)	91.6	90.6538	-1.03	92.67	92.3647	-0.33
N(3)-Co-N(5)	83.1	85.1545	2.47	86.87	87.3649	0.57
N(4)-Co-N(5)	83.5	82.921	-0.69	83.04	84.0014	1.16
Co-N(1)-C(1)	122.2	122.6061	0.33	123.2	123.746	0.44
Co-N(2)-C(3)	118.2	116.7246	-1.25	118.9	118.418	-0.41
Co-N(2)-C(4)	117.2	116.7106	-0.42	116.5	117.597	0.94
C(3)-N(2)-C(4)	106.4	105.5535	-0.80	105.8	107.032	1.16
Co-N(3)-C(6)	123.7	122.3997	-1.05	123.2	124.305	0.90
Co-N(4)-C(7)	113.3	112.7433	-0.49	110.0	111.446	1.31
N(1)-C(1)-C(2)	111.0	111.3488	0.31	110.0	110.779	0.71
C(1)-C(2)-C(3)	111.8	112.2997	0.45	111.5	113.073	1.41
N(2)-C(3)-C(2)	114.9	114.8762	-0.02	114.7	114.910	0.18
N(2)-C(4)-C(5)	114.0	114.9528	0.84	113.8	114.631	0.73
C(4)-C(5)-C(6)	112.8	112.3659	-0.38	113.5	113.044	-0.40
N(3)-C(6)-C(5)	110.6	111.2336	0.57	111.0	110.891	-0.10
N(4)-C(7)-C(8)	110.7	110.6597	-0.04	108.6	109.608	0.93
N(5)-C(8)-C(7)	116.1	117.4445	1.16	115.1	116.365	1.10
N(5)-C(8)-C(9)	121.8	121.816	0.01	121.3	121.739	0.36
C(7)-C(8)-C(9)	122.0	120.7303	-1.04	123.7	121.858	-1.49
C(8)-C(9)-C(10)	119.5	119.0211	-0.40	119.1	118.916	-0.15
C(9)-C(10)-C(11)	119.3	119.0756	-0.19	119.5	119.183	-0.27
C(10)-C(11)-C(12)	118.9	118.9876	0.07	119.4	119.001	-0.33
N(5)-C(12)-C(11)	122.1	121.869	-0.19	121.3	121.710	0.34
Co-N(5)-C(8)	115.7	115.6944	0.00	114.1	114.906	0.71
Co-N(5)-C(12)	125.7	125.0699	-0.50	126.4	125.634	-0.61
C(8)-N(5)-C(12)	118.4	119.2295	0.70	119.4	119.444	0.04
distortion	126.94	132.87*		130.95	135.45*	

\*\* computational data

应与其整体结构有关, 将尽可能多的键角变形性相加, 用以考察与配合物性质的关联。

与各异构体键长统计结果不同, 表 3 中各异构体变形性的大小出现明显差异, 特别是两对差向异构体 (*cis*- 和 *trans*-) 之间的差别通过变形性表现出来, 测定值至少相差 7.31%, 计算值至少相差 3.15%。通过在结构上的变形以平衡配位离子中配体之间的相对位置以及配体中各原子间、配位离子中各原子及离子相互作用。从图 1 可观察到, *cis*- 异构体 m1 及 m2 的结构中, 三元胺 3, 3, -tri 与二元胺 amp 在空间的相对位置显得要比在 *trans*- 异构体

m3 及 m4 结构的更拥挤, 因而具有较大的变形性。从各异构体的碱水解速率常数 ( $k_{\text{OH}}, \text{s}^{-1}$ ) 的大小可粗略地关联其变形性。比较表 3-1 和表 2 最后一栏显示的变形性, *cis*- 异构体 m1 及 m2 的分别为 139.51(138.67°) 和 138.27(138.55°), *trans*- 异构体 m3 及 m4 的分别为 126.94(132.87°) 和 130.95(135.45°)。而相应的碱水解速率常数分别是  $5.52 \times 10^3(\text{m1})$ ,  $1.62 \times 10^4(\text{m2})$  和  $8.58 \times 10^2(\text{m3})$ ,  $1.30 \times 10^3(\text{m4})$ 。

比较异构体 m1 及 m2, 其计算值与实验值更为接近, 而异构体 m3 及 m4 的理论值较实验值分别高

出 5.93°和 4.5°, 相对偏差达 4.67% 和 3.43%。目前我们还无法确定是因为晶体结构中晶体场造成的这种偏差, 还是由于理论计算所选择的基组所忽略的构件而得到的接近结果。这还有待于更多的实验结果和理论研究结果的验证。

### 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), XUE Sai-Feng(薛赛凤) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(1), 70.
- [3] TAO Zhu, Jackson W. G. *Abs. IC'98*, **1998**, S34.
- [4] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2001**, **59**(7), 1106.
- [5] 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**(4), 631.
- [6] 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.
- [7] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江), XUE Sai-Feng(薛赛凤) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(1), 65.
- [8] Hay P. J., Walt W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**, 299.
- [9] Wong W. M., Frisch M. J., Wiberg K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 4776.
- [10] Wong W. M., Wiberg K. B., Frisch M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 523.

## The Crystal Structures of a Pair of [Co(3, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl<sub>4</sub>] Epimers

TAO Zhu<sup>1</sup> ZHU Qian-Jiang<sup>2</sup> XUE Sai-Feng<sup>1</sup> LUO Xu-Qiang<sup>1</sup>  
ZHANG Guang-Yi<sup>2</sup> ZHOU Zhong-Yuan<sup>3</sup> ZHOU Xiang-Ge<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institution of Applied Chemistry, <sup>2</sup>Department of Basic Courses Guizhou University, Guiyang 550025)

<sup>3</sup>Chengdu Institute of Organic Chemistry Chinese Academy of Science, Chengdu 610041)

The crystal structures of a pair isomers of [Co(3, 3-tri)(amp)Cl][ZnCl<sub>4</sub>] (here 3, 3-tri = N-(3-Aminopropyl)-1, 3-propanediamine; amp = 2-(Aminomethyl) pyridine) have been determined by single crystal X-ray diffraction. They are the epimers with the only difference of the orientation of the Sec-NH proton in 3, 3-tri ligand. The crystals with the anti-epimer (m1[ZnCl<sub>4</sub>] · CH<sub>3</sub>OH · H<sub>2</sub>O) are monoclinic, space group C2/c with eight molecules in a unit cell of dimensions  $a = 30.401(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.0469(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.817(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.346(3)^\circ$ ,  $V = 4595.3(12) \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.708 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 8$ ,  $F_{000} = 2416$ ,  $R = 0.0462$ ,  $R_w = 0.1304$ . The crystals of the syn-epimer (m2[ZnCl<sub>4</sub>] · H<sub>2</sub>O) are triclinic, space group  $P\bar{1}$  with two molecules in a unit cell of dimensions  $a = 8.9752(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8855(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.6886(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.228(3)^\circ$ ,  $\beta = 76.447(2)^\circ$ ,  $\gamma = 80.428(3)^\circ$ ,  $V = 1078.8(2) \text{ nm}^3$ ,  $D_c = 1.721 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $F_{000} = 568$ ,  $R = 0.0313$ ,  $R_w = 0.0929$ . The crystal parameters, such as bond lengths and angles, are well consistent with the data of an *ab initio* computational result (RHF/LANL2DZ optimised structure). The average error for bond length is about 1.6%, only two of them in the isomer m3 (Co-N2 and Co-N4) are over 3%, (3.09% and 4.28% respectively). The errormax for bond angle is 2.52%, the bond angles with an over 2% error are only 3.6% out of all bond angles.

**Keywords:** cobalt (II) complexes epimers crystal structures calculation of quantum chemistry