

关于四苯基卟啉一水合锌(II) $[ZnTTP(H_2O)]$ 晶体结构的讨论

胡盛志

(厦门大学化学系 厦门 361005)

标题化合物的分子和晶体结构最初是用照相机进行测定的^[1]。Fleischer 等认为,在这个卟啉锌配合物中 Zn 离子处于卟啉大环平面正中央,并上下各络合距离为 2.45 Å 的水分子,从而形成(4N+2O)的六配位八面体构型。随后,Hoard 等从晶体计算密度和实际密度对比,Zn-O 距离的偏长和 O 原子温度因子过高等不同角度对二水合锌结构模型提出批评,并利用原衍射数据进行晶体结构再分析^[2]。原来这是一水合锌配合物,Zn 离子偏离卟啉大环平面约 0.20 Å,再与一距离为 2.20 Å 的水分子络合形成(4N+O)的五配位四方单锥构型。就分子结构而言,Zn 离子处于 C_{4v} 点群对称环境。但在晶体结构中,四方单锥配位多面体沿 4 次轴方向以相同机率正反倒置堆积成具有心对称的 $I4/m$ 空间群对称。这一无序结构模型最后为 Povey 等用四圆衍射仪进行认真的再研究,不仅提供了更精确的分子结构参数,而且与已报道的八个 Zn 卟啉配合物作了全面的分析对比,确认 Hoard 的无序模型的正确无误^[3]。

最近,这个配合物再次引起人们的兴趣,在测定其晶体结构的同时,还利用谱学等方法对其性质进行表征,并对其轴向配位反应的热力学进行了研究^[4]。原作者认为标题化合物属于单斜晶系,从晶体结构分析得到了与前人不同的结论,即存在结晶化学中的多晶型现象^[5]。

在几个进行晶胞参数变换以搜寻较高对称性的公开程序中,我们利用 CAD-4 用户熟悉的 TRACER 程序^[6]对单斜晶胞参数进行运算后发现,所谓的单斜晶相实属四方晶系,反映晶体平移对称的各参数与前人报道结果相同。表 1 列出重要晶体学参数。我们认为至今所讨论的是同一结构。空间群的这一更正不仅涉及晶系(当然包括晶类)的改变,而且是从无心空间群修正为有心空间群的一个例子,颇具借鉴之意义。

表 1 $[ZnTTP(H_2O)]$ 的重要晶体学参数

分子式	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	空间群	文献
$ZnTTP(H_2O)_2$	13 440	13 440	9 715	90	1754 8	$I4/m$	[1]
$ZnTTP(H_2O)$	13 440	13 440	9 715	90	1754 8	$I4/m$	[2]
$ZnTTP(H_2O)$	13 425(2)	13 425(2)	9 6934(10)	90	1747.1(7)	$I4/m$	[3]
$ZnTTP(H_2O)$	18 903(4)	9 672(2)	13 379(3)	134 92(3)	1732(1)	$C2$	[4]
$ZnTTP(H_2O)$	13 382(5)	13 382(5)	9 672(2)	90	1732.1(1)	$I4/m$	本文

作者对马来亚大学 Ng Seik Weng 教授提供信息谨致谢意。

1998- 07- 06 收到; 1998- 11- 18 接受

参考文献

- 1 Fleischer E B, Miller C K, Webb L E. Crystal and Molecular Structures of Some Metal Tetraphenylporphines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86: 2342~ 2347
- 2 Glick M D, Cohen G H, Hoard J L. The Stereochemistry of the Coordination Group in Aqua-zinc(II) Tetraphenylporphine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89(9): 1996~ 1998
- 3 Golder A, Povey D C, Silver J, Jassin Q A A. Structure of Aqua(tetraphenylporphinato)zinc(II), a redetermination. *Acta Crystallogr.*, 1990, C46: 1210~ 1212
- 4 阮文娟, 朱志昂, 卜显和等. 四苯基卟啉锌 $[ZnTTP(H_2O)]$ 的晶体结构及性质研究. *结构化学*, 1998, 17(3): 159~ 164
- 5 黄幼青, 胡盛志. 关于类质同晶与同质多晶判断的札记. *结构化学*, 1998, 17(3): 205~ 208
- 6 Lawton S L. *TRACER*. 1969, Northwestern Univ. Evanston, Illinois, USA

On the Crystal Structure of Aqua (tetraphenylporphinato) zinc (II)

HU Sheng-Zhi

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract

The structure of $[ZnTTP(H_2O)]$ is not monoclinic, as reported by Ruan, Zhu, Bu, Zhang, Shao and Chen [*Chinese J. Structure Chemistry*, 1998, 17(3): 159~ 164] but tetragonal. The revised crystal data are $a = 13.382(5)$, $c = 9.672(2)$ Å in space group $I4/m$, $Z = 2$, which are consistent with that reported in the previous literatures, especially the one published by Golder, Povey, Silver and Jassin [*Acta Crystallogr.*, 1990, C46: 1210~ 1212]

附录:

作者也认同空间群为 $I4/m$

关于发表于《结构化学》Vol 17, No3, May 1998, pp 159~ 164 一文的问题, 经查看所保留的计算机原始记录, 情况如下。

在确定其晶胞参数时, CAD4 衍射仪最初给出值为三斜晶系, $a = 9.672(2)$, $b = 10.615(4)$, $c = 10.635(4)$ Å, $\alpha = 78.04(3)$, $\beta = 62.98(3)$, $\gamma = 62.92(3)$ °。该程序提供的变换后的晶系有 9 个可能的选择, 其中可能性较大的有:

- Q 000366 monoclinic *C*
- Q 000491 orthorhombic *F*
- Q 000491 monoclinic *I*
- Q 000491 monoclinic *C*
- Q 003629 tetragonal *INEG*
- Q 003629 orthorhombic *I*

因此, 看来 monoclinic *C* 的可能性最大, 但其它晶系也有相当大的可能性, 难以立即准确判定。于是先按上述初始的三斜晶系来收集半球数据, 以确保晶系的变换选择之需。在数据收集完毕

后, 又使用另一类程序(SHELXTL-PC 程序包中的XPREP 程序)得到的提示为:

- A. FOM = 0.143 tetragonal *I* $R_{int} = 0.070$
- B. FOM = 0.041 orthorhombic *F* $R_{int} = 0.245$
- C. FOM = 0.143 orthorhombic *I* $R_{int} = 0.056$
- D. FOM = 0.035 monoclinic *C* $R_{int} = 0.056$

及 E、F、G、H 等共 8 种选择。该程序推荐选择 D。这看起来也是合理的, 因为 D (monoclinic *C*) 的有关指标明显优于其它选, 而且也与前面的 CAD4 程序一致。随即按此选择求解, 并最终得到上述《结构化学》中发表的那个结果。由于解的过程未发现值得注意的反常值, R 因子也较好(0.05 左右)。因此, 未逐一验证 tetragonal *I* 及其它晶系的可能性, 即按 monoclinic *C* 提供了报告。

接编辑部转胡盛志先生意见及所附参考文献后, 我们调出我们保留的原始衍射强度数据, 按 tetragonal *I* 用同样程序求解。直到加氢之前, R 因子及其它指标并不好, 而一旦加氢之后, 即得 $R = 0.051$, $R_w = 0.055$, $GO F = 0.85$, $\Delta\rho < 1$ 等。这些质量指标优于 monoclinic *C* 的结果, 该晶体的确应该是 $I4/m$ 。

王宏根

1998 年 9 月 15 日