R、S-三[N-(邻-氧 α-萘亚甲基)-α-苯乙胺] 合钴的合成、晶体结构及分

子绝对构型

徐小杰关玥唐有祺
 (北京大学物理化学所)
 裴伟伟关烨弟

(北京大学化学系)

合成了 R, S 一三 [N-(邻-氧 α -萘亚甲基)- α -苯乙胺] 合钴。 x 射线单晶 衍 射测定了晶体结构及分子的绝对构型。 晶 体 属 正 交 晶 系, $D_2^{t} - P2_12_12_1$ 空 间 群, 晶 胞 参 数: a = 12.587(3), b = 14.166(3), c = 25.652(14) Å, v = 4574.2 Å³, z = 4。用重原子法及差值 Fourier 合成解出结构, 最 后 的 R 值 为 0.074。利用Co⁺⁺⁺对CuKa 反常散射测定了分子的绝对构型。Co⁺⁺⁺为六配位, $d^2 sp^3$ 杂化近正八面体构型。

关键词: 钴 合成 晶体结构 绝对构型

许多有旋光性的化合物可以作为配位体与过渡金属离子形成配位化合物。这类化合物在 有机合成及生命现象中都占有一定的地位。许多钴的配合物就具有很好的生理功能。我们感 兴趣的是合成的化学模型可以在溶液中进行氧化和脱氧的可逆反应,其中被认为具有这种性 能的最好体系是Schiff碱配合物⁽¹⁾,最近发现⁽²⁾有些(卟啉)配合物也具有可逆的氧化能力。 这些配合物可以引入珠蛋白形成衍生的血红蛋白,它具有血红蛋白吸收氧的性质。本文报道 了一对具有旋光性的新化合物(R)和(S)一三 [N-(邻-氧•α-萘亚甲基)-α-苯乙 胺]合钴的 合成,晶体结构及分子绝对构型的测定。

合 成 部 分

参照《有机合成》中的方法⁽³⁾,用 R, R-(+)-酒石酸作为析解剂对外消旋的 α-苯乙 胺进行析解,制备了旋光纯度较高的(R)和(S)-α-苯乙胺。

参照 H. E. Smich 等人的方法⁽⁴⁾, 用α- 羟基 -1- 萘甲醛与 (R) 和 (S)-α- 苯乙胺反 应, 合成了相应的 Schiff 碱。

将 0.25g 乙酸钴溶于 60ml 甲醇得一浅红色溶液(I),将 0.5g(R)或(S)-N-(邻-羟 基-α-萘亚甲基)-α-苯乙胺溶于 20ml 乙酸乙酯得一浅黄色溶液(I),将(I)加入(I)中,

本文于1985年11月11日收到。

得一橙红色的透明溶液,将此溶液在冰箱中放置三个月,溶液中有发亮的黑色棒状晶体析出。过滤产品,用少量酒精洗涤,在红外灯下烘干。 S-(-)-型产品熔点为 203-204°C, R-(+)-型粗产品熔点为 198-200°C,此粗产品经热甲醇溶液处理后在红外灯下烘干,熔 点为 203-204°C。

产品的分子式为: (C₁,H₁,NO)₃Co。产品的元素分析实验值与理论值一致。 红外光谱和核磁共振光谱数据如表1-2所示:

表1 红外光谱数据(KBr)

化 合 物 compounds	Ar-H	⟩C=N	-CH8	С-н
R-(+)-型	2900-3060cm ⁻¹	1616cm ⁻¹	1410cm ⁻¹ 1440cm ⁻¹	700cm ⁻¹ 750cm ⁻¹
S-(-)-型	2900-3100cm ⁻¹	1616cm ⁻¹	1396cm ⁻¹ 1450cm ⁻¹	700cm ⁻¹ 750cm ⁻¹

Table 1 Data of IR Spectrum

表 2 核磁共振光谱数据(CDCia)

化 合 物 compounds	CH ₈	СН	芳环上H	CH=N
R-(+)一型	$\delta = 1.24, 1.34 双峰$ 3H $\delta = 1.54, 1.63 双峰$ 3H $\delta = 1.66, 1.75 双峰$ 3H	$\delta = 4.53, 4.62, 4.72$ 4.81 四重峰 1H $\delta = 5.00, 5.05, 5.18$ 5.27 四重峰 1H $\delta = 5.22, 5.32, 5.41$ 5.50 四重峰 1H	δ=6.9-7.9 多重峰 33H	 δ=5.98,6.35双峰 1H δ=6.10,6.45双峰 1H δ=8.52,8.85双峰 1H
S-(-)-型	$\delta = 1.22, 1.31 双峰$ 3H $\delta = 1.52, 1.61 双峰$ 3H $\delta = 1.64, 1.77 双峰$ 3H	$\delta = 4.53, 4.62, 4.72$ 4.77 四重峰 1H $\delta = 4.97, 5.07, 5.17$ 5.25 四重峰 1H $\delta = 5.22, 5.30, 5.39$ 5.48 四重峰 1H	δ=6.9-7.9 多重峰 33H	 δ=5.95,6.30双峰 1H δ=6.08,6.42双峰 1H δ=8.50,8.82双峰 1H

Table 2 Data of NMR Spectrum

注:双峰(double-peak) 四重峰(quadr-peak) 多重峰(multi-peak)

衍射实验及结构分析

选用一颗 0.1×0.2×0.25nm⁸ 黑色棒状 S-(-)-三[N-(邻-氧-α-萘亚 甲 基)-α-苯乙 胺]合钴样品作衍射实验。使用美国 Nicolet R 3 型四园衍射仪收集三维衍射数据, CuKa 射线经石墨单色器单色化后的波长为1.54178Å, θ/2θ 扫描, 4~29.3°/min 可变的扫描速度 在3°<2θ<100°范围内收集到 2619 个独立衍射点, 衍射数据经 PL 校正及经验吸收校正。

晶体属正交晶系,空间群 $D_2^{t}P2_12_12_1$,晶胞参数: a = 12.587(3), b = 14.166(3), c = 25.652(14)Å, v = 4574.2Å³,吸收系数u = 33.25cm⁻¹ (CuK α), z = 4。

重原子法得到 Co 原子的坐标参数,经二轮差值 Fourier 合成得到全部非氢原子的 坐标参数。用块矩阵最小二乘修正程序对 542 个参数修正至收敛。1964 个可观察点(占全部

衍射点的75%) 参加修正。最后的偏离因子 $R(\Sigma ||Fo| - |Fc||/\Sigma |Fo|)$ 为0.074。非氢原 子的坐标参数及热参数列于表 3。

atom	X	Y	Z	Veq
CO	8907(3)	985(3)	1734(2)	50(1)
O(1)	10281(10)	1215(9)	1478(5)	39 (2)
N(1)	9476(27)	537(23)	2394(13)	38(5)
C(1)	10407(30)	772(29)	2541(16)	36(5)
C(2)	11198(15)	1281(12)	2290(7)	34(2)
C(3)	12112(34)	1564(31)	2586(18)	43(5)
C(4)	12296(36)	1459(31)	3114(18)	54(5)
C(5)	13215(41)	1817(36)	3341(23)	87(5)
C(6)	6032(41)	7272(33)	1932(19)	69(5)
C(7)	6114(39)	7382(30)	2455(19)	59(5)
C(8)	2944(36)	2061(33)	2299(19)	59(5)
C(9)	12834(20)	2162(18)	1749(11)	56(3)
C(10)	1982(13)	1861(12)	1484(8)	38(2)
C(11)	1086(16)	1415(12)	1759(8)	38(2)
C(12)	8776(14)	-40(11)	2758(6)	28(2)
C(13)	9328(17)	-1023(16)	2883(10)	46(3)
C(14)	8491(19)	527(17)	3234(11)	54(3)
C(15)	8992(18)	446(15)	3703(9)	69(2)
C(16)	8718(18)	949(16)	4150(10)	86(2)
C(17)	7947(27)	1571(25)	4129(16)	112(3)
C(18)	7476(18)	1755(17)	3654(9)	73(2)
C(19)	7754(17)	1245(15)	321 0(9)	44(3)
O(2)	3878(11)	2191(9)	2058(5)	40(2)
N(2)	8316(13)	1564(11)	1094(6)	35(2)
C(20)	7660(19)	2267(18)	1145(10)	57(3)
C(21)	7355(13)	2767(12)	1599(7)	26(2)
C(22)	6464(12)	3401(11)	1595(7)	19(2)
C(23)	5684(14)	3376(14)	1199(-8)	48(2)
C(24)	4816(18)	3967(16)	1216(9)	43(3)
C(25)	4770(14)	4632(12)	1599(7)	33(2)
C(26)	5473(18)	4561(17)	1988(10)	48(3)
C(27)	6350(13)	4039(13)	2000(7)	40(2)
C(28)	7097(15)	3982(16)	2412(9)	42(2)
C(29)	7913(15)	3428(13)	2422(8)	47(2)
C(30)	8056(14)	2712(13)	2002(7)	25(2)
C(31)	8740(16)	1340(13)	578(7)	42(2)
C(32)	7899(15)	803(15)	249(8)	38(2)
C(33)	9155(14)	2257(12)	295(7)	\$3(2)

表 3 非氧原子的坐标(x10⁴)和热参数(x10³Å²) Table 3 Coordinate and Thermal Parameters for Nonhydrogen Atoms

2

学

无

狭上衣				
atom	X	Y	Z	Veq
C(34)	9777(18)	2586(16)	- 162(9)	45(2)
C(35)	9172(18)	3390(16)	-363(10)	55(2)
C(36)	9974(17)	3911(16)	- 132(9)	42(2)
C(37)	0305(19)	3547(16)	330(10)	56(2)
C(38)	9899(18)	2753(16)	562(10)	52(2)
O(3)	7494(10)	861(9)	1962(4)	37(2)
N(3)	8884(12)	-314(10)	1440(6)	41(2)
C(39)	8023(17)	-698(17)	1313(10)	69(2)
C(40)	6727(16)	388(13)	1719(8)	31(2)
C(41)	5688(13)	700(12)	1846(7)	39(2)
C(42)	4890(15)	10241(13)	1591(7)	40(2)
C(43)	5027(19)	-475(16)	1242(9)	56(2)
C(44)	4192(20)	950(18)	921(9)	76(2)
C(45)	4394(18)		557(9)	47(2)
C(46)	5403(17)	-1878(15)	400(9)	64(2)
C(47)	6229(21)	- 1489(16)	670(10)	72(2)
C(48)	6085(17)	-752(15)	1105(9)	58(2)
C(49)	6959(14)	-304(13)	1379(7)	24(2)
C(50)	9931(18)	-829(16)	1338(9)	62(2)
C(51)	9817(19)	- 1905(15)	1465(10)	75(4)
C(52)	10337(17)	-671(15)	806(9)	50(4)
C(53)	9802(15)	-896(14)	368(7)	49(3)
C(54)	10125(17)	-775(15)	-121(9)	58(4)
C(55)	11085(21)	-371(18)	-177(11)	91(4)
C(56)	11700(17)	-69(14)	240(8)	56(3)
C(57)	1314(15)	9738(13)	744(8)	46(3)

绝对构型的测定

绝对构型的测定采用 H. Hope 建议的方法⁽⁵⁾,利用钴原子对 CuKa 射线的反常散 射 (Δf" = 3.608)。分别以 Δf" = +3.608, 0, -3.608 代入,块矩阵最小二乘修正至 收 敛 为 止。其结果如下:

⊿f″	+3.608	0	-3.608
R 值	0.074	0.902	0.116

因此表 3所列的原子坐标参数对应于 $\Delta f'' = +3.608$ 时 R 值最低。说明表 3所列的原子坐标 参数是正确的。根据有机立体化学规则确定为 S-(-)-三[N-(邻-氧- α -萘亚甲基) - α -苯乙 胺] 合钴,这与化学合成方法所判断的结果一致。

对于 R-(+)-三[N-邻-氧- α -萘亚甲基)- α -苯乙胺] 合钴, 应将表 3的坐标 参数 改为 - X, - Y, - Z。



图1 分子构型图 Fig.1 Molecular configuration

结构描述及讨论

部分键长、键角数据列于表 4,表 5。平面方程数据列于表4。分子的构型图示于图1。 从图1看出,Co⁺⁺⁺为大配位,同三个氧原子及三个氮原子相连,同三个配体 分子 螯 合。 其中三条 Co-O 键平均键长 为1.886Å,Co-N 平均键长 为1.971Å。从表 4 数据看出键角 均接近 90°或 180°。说明 Co⁺⁺⁺ 采取 d² sp³杂化,接近正八面体构型。

从表 4 看出, N(1)-C(1), N(2)-C(20), N(3)-C(39) 分别 为 1.28, 1.30, 1.26 Å, 说明 C-N 以双键相连, N 采取 *sp*²杂化。苯环、萘环上的键角、键长均在正常的键角、键

键 bo n d	键长(Å) bond lengths(Å)	键 bo n d	键长(Å) bond lengths(Å
Co	1.879(13)	Co-N(1)	1,946(34)
Co-0(2)	1,899(13)	Co-N(2)	1,979(17)
CoO(3)	1.880(13)	$C_0 - N(3)$	1,990(15)
O(1(-C(11)))	1,276(24)	$N(1) \rightarrow C(1)$	1,275(51)
N(1) - C(12)	1.519(38)	N(2)-C(20)	1,300(29)
O(3)-C(40)	1.330(23)	O(2)-C(30)	1,279(22)
N(3)-C(50)	1,529(28)	N(2)-C(31)	1.464(25)
N(3)C(39)	1.255(27)		

表4 部分键长数据

_^

Table 5 Selected Bond Angles			
键角 bond angle	度 degree	键角 bo n d angle	度 degree
$O(1)-C_0-N(1)$	91.3(11)	O(1)-Co-O(2)	90.9(6)
N(1)-Co-O(2)	85.4(11)	$O(1)$ - C_0 - $N(2)$	89.1(6)
$N(1) - C_0 - N(2)$	174.4(11)	O(2)-Co-N(2)	89.1(6)
O(1)-Co-O(3)	174.7(6)	$N(1) - C_0 - O(3)$	92.7(11)
O(2)—Co—O(3)	86.0(6)	$N(2)-C_0-O(3)$	86.6(6)
$O(1)$ - C_0 - $N(3)$	92.3(6)	$N(1) - C_0 - O(3)$	91.9(11)
O(2)-Co-N(3)	175.9(6)	$N(2) - C_0 - N(3)$	93.6(6)
$O(3)$ - C_0 - $N(3)$	91.0(6)		

表 5 部 分 键 角 数 据

表 6 部分扭角数据

Selected Torsion Angles

扭角(配体1)度	扭角(配体2)度	扭角(配体3)度	
torsion angles degree	torsion angles degree	torsion angles degree	
$C_0N_1C_1C_2 - 5.1$	$C_0N_2C_{20}C_{21}$ 6.5	CoN3C39C40 -3.1	
N ₁ C ₁₂ C ₁₄ C ₁₅ 99.1	N ₂ C ₃₁ C ₃₃ C ₃₄ 119.7	N3C50C52C57 126.2	
N ₁ C ₁₂ C ₁₄ C ₁₉ 74.1	N ₂ C ₃₁ C ₃₃ C ₃₈ 56.3	N3C50C52C57 59.1	
N ₁ C ₁ C ₂ C ₁₁ 170.3	$N_2C_{20}C_{21}C_{22}$ 71.7	N3C39C 9C48 166.3	
N ₁ C ₁ C ₂ C ₃ 139.2	$N_2C_{20}C_{21}C_{30}$ 22.3	N3C39C49C40 -28.6	

长范围。

从表 4 扭角数据看出,三个配体在形成螯合物时,由于周围环境的不同,受到其他分子 的作用力有差别,使构型有不同程度的扭曲,扭角数据有较大的差别。

参考文献

- [1] Basol, F., J. Amer. Chem. Soc, 1970, 92, 55, 61.
- [2] Hoffiman, B. M. and Pefering D. H., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1970, 67, 637.
- [3] Racak, J. Org. Syn. 49, 93(1969).

Table 6

- [4] Smich, H.E., Cook, S.L., Warren, M.E., Je., J. Org. Chem., 29, 2265 (1964).
- [5] Hope, H., Camp., U. Dela Acta, Cryst. Vol A. 28 201 (1972).

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MOLECULAR ABSOLUTE CONFIGURATION FOR COMPLEXES OF R, S-TRI-N-(o-OXY- α -NAPHTHYLMETHYLENE) - α -PHENYLETHYLAMINE AND Co(Π)

Xu Xiaojie Guan Yue Tang Youqi (Institute of Physical Chemistry, Bijing University) Pei Weiwei Guan Yedi (Department of Chemistry, Beijing University)

Synthesis, crystal structure and absolute configuration for title compounds are reported in this paper. The crystal structure is determined by three dimensinal X-ray data collected by Nicolet R₃ four circle diffractometer. The crystal is orthorhombic with space group $D_2P2_12_12_12_1$, a=12.587(3), b=14.166(3), c=25.652(14)Å, V=4574.2Å³,z=4. The crystal structure was solved by Patterson method and difference Fourier syntheses. 542 positional and thermal parameters were refined by block least square refinement for nonhydrogen atoms. The final R factor is 0.074.

The anomalous dispersion of Co (III) (f = 3.068) was used to determine the absolute configurations for title compounds. Co (III) takes $d^2 s p^3$ hybrid and distorted octahedron configuration.

Keywords cobalt (III) synshesis crystal structure absolute configration