

Na[Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]的合成、 异构体分离、空间构型推定和性质研究

马桂林* 许文琴 周家银** 凌秀华**

(扬州师范学院化学系, 扬州 225002)

合成了具有三个手性原子的二草酸根、N, N'-二甲基乙二胺合钴(III)酸钠配合物。用离子交换法分离了该配合物三对可能的对映体: $\Delta(SS)\Lambda(RR)$ 、 $\Delta(SR)\Lambda(RS)$ 和 $\Delta(RR)\Lambda(SS)$ 对映体, 用质子核磁共振法推定了异构体的空间构型, 用高效液相色谱法测定了三对对映体的平衡生成率, 其相对比值(34.0℃)为: $\Delta(SS)\Lambda(RR) : \Delta(SR)\Lambda(RS) : \Delta(RR)\Lambda(SS) = 58 : 33 : 9$ 。各对映体 $d-d$ 跃迁最大吸收峰波数次序为: $\Delta(SS)\Lambda(RR) > \Delta(SR)\Lambda(RS) > \Delta(RR)\Lambda(SS)$ 。

关键词: 钴配合物 N,N'-二甲基乙二胺异构体 不对称配合物

具有光学活性的不对称配合物可广泛用作对映体配合物的拆分剂, 在某些不对称有机合成中的催化性能亦为人们所重视^[1,2,3]。迄今, 仅以中心金属离子为不对称中心的不对称配合物已有不少研究报道, 但对于含有不对称配位原子的不对称配合物的研究报道较为少见。我们曾合成了具有两个不对称中心的不对称配合物: Na[Co(OX)₂(Me-cn)]、Na[Co(OX)₂(Me₃cn)], 并研究了它们的 $\Delta(R)\Lambda(S)$ 和 $\Delta(S)\Lambda(R)$ 对映体不对称配位原子上的重氮化作用^[4,5]。本文报道了含有三个不对称原子的三元不对称配合物:

Na[Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)](N,N'-Me₂en: N,N'-二甲基乙二胺)的合成、异构体的分离、异构体空间构型的推定及性质研究。

实 验 部 分

一. 主要试剂及仪器

Co(C₂H₃O₂)₂ · 4H₂O、K₂C₂O₄ · H₂O、二氧化铅、N,N'-二甲基乙二胺、四丁基氯化铵、甲醇等均为分析纯试剂。

R-90HS 核磁共振仪(日立); 高效液相色谱仪(带有 TRIOTAR-V 输液系统, UVIDEC-100IV 紫外可见分光检测器)(日本分光); 323 型分光光度计(日立)。

二. 配合物合成及异构体分离

将 1g(4mmol)Co(C₂H₃O₂)₂ · 4H₂O 和 2.94g(16mmol)K₂C₂O₄ · H₂O 溶于 20ml 水后, 加入 0.35g(4mmol)N,N'-Me₂en, 用稀盐酸调溶液的 pH = 5, 分批加入 3g PbO₂。将反应混合物水浴加热(约 70℃)、搅拌 30 分钟, 过滤。将滤液用水稀释后, 用 Dowex 1 × 8 (Cl⁻型) 阴离子交换树脂柱(Φ4.8 × 30cm)提纯和分离异构体, 淋洗液为 0.1mol · l⁻¹NaCl 溶液。经淋洗,

本文于1991年9月13日收到。

* 通讯联系人, ** 扬州师院化学系 87 届毕业生。

柱上产生两个色层,上层为绿色的[Co(OX)₃]³⁻,下层为紫色的[Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]⁻。将紫色的流出液减压浓缩至小量体积,冷却,得到Δ(RR)Λ(SS)、Δ(SR)Λ(RS)和Δ(SS)Λ(RR)混合异构体晶体,产量:1.04g(产率75%)。

将混合物晶体溶于水后,用Dowex 1×8(Cl⁻型)阴离子交换树脂柱(Φ2.7×60cm)进行异构体分离,淋洗液为0.05mol·l⁻¹NaCl-0.01mol·l⁻¹HCl溶液。经淋洗,柱上产生三个紫色色层,由下至上分别为Δ(SS)Λ(RR)、Δ(SR)Λ(RS)和Δ(RR)Λ(SS)异构体(异构体的空间构型推定见“结果与讨论”)。将各异构体流出液分别减压浓缩至小量体积,静置1-2天,即有紫色晶体析出,用pH为2的稀盐酸溶液重结晶,得到紫色针状晶体。

三.¹H NMR谱测定

以D₂O-DCl(pH=2)为溶剂,DSS为内标,分别测定三对对映体的甲基质子化学位移。结果列于表2。

四.高效液相色谱测定

将一对对映体晶体溶于恒温在34.0℃下的稀Na₂CO₃溶液(pH约为10)中,使配合物的浓度为3×10⁻³mol·l⁻¹。间隔取出部分反应溶液,以稀醋酸酸化(pH约为5)后用高效液相色谱仪测定其色谱,直至产生的三对对映体的峰面积之比不再变化时为止。由各峰面积相对比值可求得相应异构体的平衡生成率。实验结果列于表2。

测定条件:流动相为5mmol·l⁻¹·Bu₄NCl的MeOH-H₂O(1:9V/V)溶液;流速:2ml·min⁻¹;检测波长:260nm;色谱柱:Fine pack SiLC₁₈色谱柱(Φ4.6×250mm);测定温度:34.0℃。

图1为Δ(SS)Λ(RR)-[Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]⁻的洗脱曲线随时间的变化。

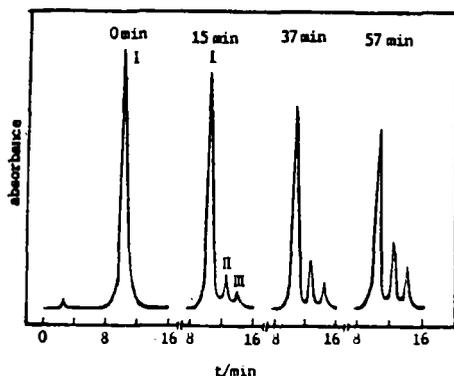


图1 Δ(SS)Λ(RR)-[Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]⁻的洗脱曲线随时间的变化(34.0℃)

Fig.1 Change of the elution curve with time for Δ(SS)Λ(RR)-[Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]⁻(34.0℃)

peak I: Δ(SS)Λ(RR)-isomer

peak II: Δ(SR)Λ(RS)-isomer

peak III: Δ(RR)Λ(SS)-isomer

结果与讨论

一.配合物的组成和性质

各对映体的元素分析数据列于表1。由表1可见,实测值与计算值比较吻合。配合物的组

成可表示为 $\text{Na}[\text{Co}(\text{OX})_2(\text{N},\text{N}'\text{-Me}_2\text{en})] \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=0-2)$ 。

各配合物晶体均易溶于水、甲醇，微溶于乙醇，难溶于丙酮、乙醚、DMSO、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳。在空气中缓慢风化。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

complex	found(calcd.)(%)			
	C	N	H	Co
$\Delta(\text{SS})\Lambda(\text{RR})\text{-Na}[\text{Co}(\text{OX})_2(\text{Me}_2\text{en})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.05 (25.14)	7.41 (7.33)	4.15 (4.23)	15.16 (15.42)
$\Delta(\text{SR})\Lambda(\text{RS})\text{-Na}[\text{Co}(\text{OX})_2(\text{Me}_2\text{en})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.90 (25.14)	7.39 (7.33)	4.15 (4.23)	15.24 (15.42)
$\Delta(\text{RR})\Lambda(\text{SS})\text{-Na}[\text{Co}(\text{OX})_2(\text{Me}_2\text{en})]$	27.70 (27.76)	8.23 (8.10)	3.50 (3.50)	17.31 (17.03)

二. 异构体的分离和空间构型的推定

如图 2 所示, $\text{Na}[\text{Co}(\text{OX})_2(\text{N},\text{N}'\text{-Me}_2\text{en})]$ 配合物存在六个可能的光学异构体: $\Delta(\text{SS})$ 、 $\Lambda(\text{RR})$ 、 $\Delta(\text{SR})$ 、 $\Lambda(\text{RS})$ 、 $\Delta(\text{RR})$ 和 $\Lambda(\text{SS})$ 异构体。因 $\Delta(\text{SS})$ 和 $\Lambda(\text{RR})$ 异构体为对映体, 性质极其相似, 在本实验条件下用 Dowex 1×8(Cl^- 型)阴离子交换柱进行异构体分离时, 对映体不能被拆分, 而以外消旋体存在于同一色层中。 $\Delta(\text{SR})$ 和 $\Lambda(\text{RS})$, $\Delta(\text{RR})$ 和 $\Lambda(\text{SS})$ 异构体同样如此。故制得的为 $\Delta(\text{SS})\Lambda(\text{RR})$ 、 $\Delta(\text{SR})\Lambda(\text{RS})$ 和 $\Delta(\text{RR})\Lambda(\text{SS})$ 三对对映体晶体。

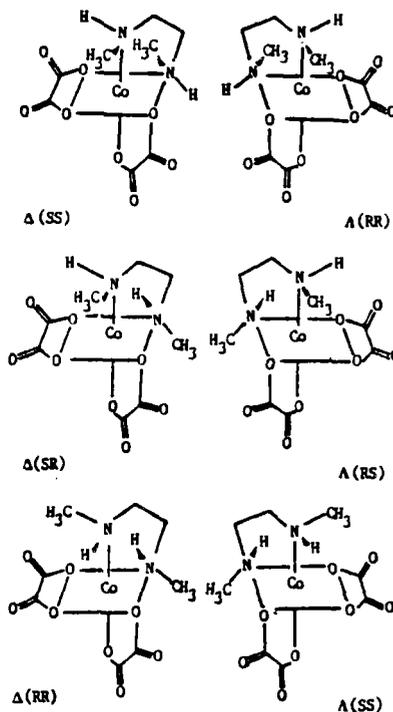


图 2 $[\text{Co}(\text{OX})_2(\text{N},\text{N}'\text{-Me}_2\text{en})]^-$ 的六个可能的异构体

Fig.2 Six possible isomers of $[\text{Co}(\text{OX})_2(\text{N},\text{N}'\text{-Me}_2\text{en})]^-$

各对映体的空间构型用 ^1H NMR 法推定。由图 2 所示分子模型可知, $\Delta(\text{RR})\Lambda(\text{SS})$ 对映体的两个甲基分别位于两个草酸根整合环上方, 处于草酸根整合环的磁屏蔽区, 甲基质子化学

位移应出现在高场,故将甲基质子化学位移出现在高场($\delta = 1.84\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$) (见表2)的异构体推定为 $\Delta(\text{RR})\Lambda(\text{SS})$ 异构体。 $\Delta(\text{SS})\Lambda(\text{RR})$ 异构体的两个甲基分别位于两个草酸根螯合环的侧上方,处于草酸根螯合环的去屏蔽区,甲基质子化学位移应出现在低场,故将甲基质子化学位移出现在低场 ($\delta = 2.20\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$) 的异构体推定为 $\Delta(\text{SS})\Lambda(\text{RR})$ 异构体。而对于 $\Delta(\text{SR})\Lambda(\text{RS})$ 异构体,两个甲基分别位于一个草酸根螯合环上方和另一个草酸根螯合环侧上方,其甲基质子化学位移应分别出现在高场和低场,故将甲基质子化学位移分别出现在高场($\delta = 1.80\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$)和低场($\delta = 2.23\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$)的异构体推定为 $\Delta(\text{SR})\Lambda(\text{RS})$ 异构体。

三.异构体的电子光谱

各对映体在 210–700nm 波长范围内的电子光谱吸收峰波数 (ν_{max})和摩尔消光系数 ϵ 的对数 ($\log\epsilon$) 列于表2。

表2 Na[Co(OX)₂(N,N'-Me₂cn)]的¹H NMR 化学位移,电子光谱和平衡生成率数据

Table 2 ¹H NMR Chemical Shifts, Electronic Spectra and Distributions of

Isomers a Equilibrium for Na[Co(OX)₂(N,N'-Me₂cn)]

isomer	¹ H NMR(-CH ₃) ^{a)}	$\nu_{\text{max}} / 10^3\text{cm}^{-1}(\log\epsilon)^{\text{b)}$	relative ^{c)} abundance(%)
$\Delta(\text{SS})\Lambda(\text{RR})$	$\delta = 2.20\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$	18.18(2.12) 25.71(2.32) 42.02(4.42)	58
$\Delta(\text{SR})\Lambda(\text{RS})$	$\delta = 2.23\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$ $\delta = 1.80\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$	18.15(2.11) 25.64(2.31) 41.84(4.41)	33
$\Delta(\text{RR})\Lambda(\text{SS})$	$\delta = 1.84\text{ppm}$, d, $J = 6\text{Hz}$	18.12(2.10) 25.64(2.31) 41.84(4.41)	9

a) solvent: D₂O-DCI(pH = 2); b) solvent: 0.01 mol · l⁻¹HCl; c) 34.0°C

根据吸收峰的位置和强度,可将 $18 \times 10^3\text{cm}^{-1}$, $25 \times 10^3\text{cm}^{-1}$ 附近的谱峰标识为 $d-d$ 跃迁吸收, $4.2 \times 10^3\text{cm}^{-1}$ 附近的谱峰标识为 LMCT 吸收。对于 Co³⁺(d^6 电子组态) 的八面体配合物,高自旋配合物极少,Co³⁺ 只有与 F⁻ 离子等弱场配体才能形成高自旋配合物,且 $d-d$ 跃迁吸收峰在 $11000-15000\text{cm}^{-1}$ 范围中^[6],故可认为 Na[Co(OX)₂(N,N'-Me₂cn)] 为低自旋配合物。根据 d^6 组态低自旋配合物的 Tanabe-Sugano 图^[7] 和电子跃迁选择定则,可分别将 $18 \times 10^3\text{cm}^{-1}$, $25 \times 10^3\text{cm}^{-1}$ 附近的 $d-d$ 吸收峰标识为 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ 跃迁吸收。

由表2亦可知,异构体不对称配位氮上的甲基空间取向不同,N,N'-Me₂cn 的配体场强度亦稍有差异。随 $\Delta(\text{SS})\Lambda(\text{RR})$, $\Delta(\text{SR})\Lambda(\text{RS})$ 和 $\Delta(\text{RR})\Lambda(\text{SS})$ 空间构型次序,异构体的第一、第二 $d-d$ 跃迁吸收峰均发生红移。这是由于不对称配位氮上的甲基取向不同空间位阻效应不同的缘故。如上所述,对于 $\Delta(\text{SS})\Lambda(\text{RR})$ 异构体,两个甲基均分别位于草酸根螯合环侧上方,甲基与草酸根螯合环之间的立体排斥作用最小,N,N'-Me₂cn 表现出最大的配体场强度。对于 $\Delta(\text{RR})\Lambda(\text{SS})$ 异构体,两个甲基均分别位于草酸根螯合环上方,与草酸根螯合环之间的排列作用最大,相应具有最小的配体场强度,而 $\Delta(\text{SR})\Lambda(\text{RS})$ 异构体的 N,N'-Me₂cn 的配体场强度介于上述两者之间。

四.异构体的平衡生成率

在一定 pH 值的水溶液中,由于 OH⁻ 离子的催化作用,不对称配位氮可发生翻转,从而使含有不对称配位氮的不对称配合物发生异构化作用^[8]。通过实验发现,异构化速度随水溶

液 pH 值增大而加快。当 pH 值大于 10 时，异构化比较显著。以某一对对映体晶体溶于 pH = 10 的 Na₂CO₃ 水溶液中，因不对称配位氮的翻转而转化为其他对映体。一定温度下，当异构化反应达到平衡后，各异构体的百分含量即为其平衡生成率。其异构化作用可用下式表示：



异构化反应机理如图 3 所示。由图 3 可见，配合物 A 在 OH⁻ 离子作用下生成脱质子体 B。脱质子体 B 的不对称配位氮可经过三种不同形式的构型翻转：某一个氮原子发生构型翻转或两个氮原子同时发生构型翻转，分别生成脱质子体 C、D、E，经结合水中的 H⁺ 离子后生成异构体 F、G、H。其中 E 与 B 构型完全相同，H 与 A 构型亦完全相同，故某一配合物 A 经异构化后，生成 Δ(SS)Λ(RR)、Δ(SR)Λ(RS) 和 Δ(RR)Λ(SS) 这三对对映体的混合物。

在一定温度下，以任意一对对映体为异构化起始反应物，均可得到与表 2 所示的同一平衡生成率结果。

由表 2 可知，平衡生成率因异构体空间构型不同而有较大差异。这种差异决定于甲基与草酸根螯合环之间的排斥作用，排斥作用越小越有利于相应异构体的生成。如前所述，这种排斥作用的次序为：Δ(SS)Λ(RR) < Δ(SR)Λ(RS) < Δ(RR)Λ(SS)，故平衡生成率有相反的次序。

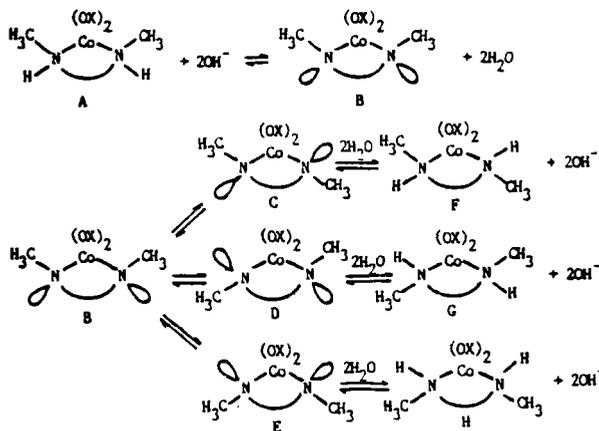


图 3 [Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]⁻ 的不对称氮翻转异构化反应机理
 Fig.3 Mechanism for reversible isomerization at the chiral nitrogen center
 of [Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]⁻

参 考 文 献

- [1] 徐志固, 现代配位化学, 化学工业出版社, 217 页(1987).
[2] 上野景平, キレート化学(5) 错体化学实验法[1], 南江堂, 504 页(1975).
[3] Nakajima, K. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2620(1990).
[4] 马桂林、许宜铭, 扬州师院学报(自然科学版), **10**(4), 41(1990).
[5] 马桂林、许宜铭, 扬州师院学报(自然科学版), **11**(2), 40(1991).
[6] 上野景平, キレート化学(1) 构造篇[1], 南江堂, 167 页(1976).
[7] 上野景平, キレート化学(1) 构造篇[1], 南江堂, 515 页(1976).
[8] Kojima, M. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **117**, 1(1986).

STUDY ON SYNTHESIS, SEPARATION OF ISOMERS,
STERIC STRUCTURE AND CHARACTERIZATION
FOR Na[Co(OX)₂(N,N'-Me₂en)]

Ma Guilin Xu Wenqin Zhou Jiayin Ling Xiuhua

(Department of Chemistry, Yanzhou Teacher's College, Yangzhou 225002)

The complex of sodium bis(oxalato) (N,N'-dimethylethylenediamine) cobalt(III) has been synthesized. It belongs to the ternary and asymmetric octahedral complex with three chiral atomic centers. And three possible racemic pairs of the complex, $\Delta(SS)\Lambda(RR)$, $\Delta(SR)\Lambda(RS)$ and $\Delta(RR)\Lambda(SS)$ -isomer, were separated by ion exchange method. the steric structure of the isomers were characterized by ¹H NMR method. The isomer distribution at equilibrium were determined by high performance liquid chromatographic method. The relative value is : $\Delta(SS)\Lambda(RR)$: $\Delta(SR)\Lambda(RS)$: $\Delta(RR)\Lambda(SS)$ = 58 : 33 : 9(34.0°C). The wave number of *d-d* absorption peaks decreased in the order of $\Delta(SS)\Lambda(RR) > \Delta(SR)\Lambda(RS) > \Delta(RR)\Lambda(SS)$.

Keywords: cobalt complex N,N'-dimethylethylenediamine isomer asymmetric complex