(5) 270-275

第 5 判 1997 年 9 月 Vol. 13, No. 3 sept., 1997

顺式二(乙二胺)二硝基合钴(Ⅱ)酒石酸锑盐晶体结构

0614.812 和分子的绝对构型

10614.121 刘小兰·刘延秋 周卫红 定瑾晖

(天津师范大学晶体化学研究所,天津 300074)

顺武二(二二胺)二硝基合钴(1)酒石酸锑盐, J-cw-[Co(en), (NO₂),],-d-[Sb₂(C₁H₂O₆),]・ CH₁O,是由酒石酸锑鉀对外消旋混合物 cs-[Co(en), (NO₂),]CI 进行拆分的产物。标题化合物 (Sb₂Co₂C₁N₁, O₂H₃,)的晶体结构由衍射方法确定。晶体学参数为:正交晶系,空间群 P2₁2₁, $a = 10, 0.33(5), 5 = 13, 203(2), c = 25, 928(7)(Å), <math>V = 3434(2)Å^3, Z = 4, Mr = 1114, 06, Dr = 2, 156Mgm⁻¹, <math>\mu = 21, 07 \text{ mm}^{-1}, F(000) = 2208, R = 0, 072, Rw = 0, 084.$

结构表明,分子由 2 个 Co(II)配离子和一个酒石酸锑阴离子及两个水分子组成,阴离子为一双 校整合离子,Sb 原子,对孤对电子与其周围四个配位氧原子形成变形三角双锥结构。通过 Co 和 Sb 掉子对 CuKa 射线的反常散射效应确定了分子的绝对构型。二个 Co(I)离子均为 J 构型,酒石酸锑 阴离子 与 E 构唱,结构分析表明,标题化合物中三点接触离子对在手性识别中起重要作用。

拆分		酒石	酸锑		
关键词:	钴	递	晶体结构	绝对构型	

○ 反 A. Werner 应用(士)酒石酸盐分离外消旋 Co(Ⅱ)和乙二胺的配合物证实了后者的光 年上主及八面体构型"以来,人们对探讨酒石酸系列的手性拆分剂对外消旋体[M(en)₂][∞]类型八面体配合物进行拆分的机理颇感兴趣^[2,1],拆分结果均得到"A-d"构型的产物,并认为结构 中写在前"面面紧密接触"为手性识别重要特征。

为于进一步运过手性识别的空间结构特征及其机理,我们选用(R,R)-[Sb₂(C₄H₂O₆)₂]。 H₂O 作为拆分试剂对外消旋 es-[Co(en)₂(NO₂)₂]Cl 配合物进行拆分,得到了拆分产物。本文 报道了一种拆分产物的晶体结构和分子的绝对构型,并讨论了手性识别的结构机制。

1 实验部分

根据文献^{LT}的方法合成标题化合物,在水溶液中重结晶得浅黄色透明柱状晶体。选择尺寸 为 0.3 0.3 mm⁻⁻的单晶用于衍射实验。采用 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪,石墨单色 器、CuAnd射线、ui-24 扫描方式,在室温下由 25 个衍射点(18°<26<30°)、经最小二乘方法确定 了晶胞参数,在 26≤150°范围内收集强度数据共收集独立衍射点 4007 个,经 LP 因子校正,但 未信吸收校正,其中 />3π(J)者共 1301 个用于结构的解析和修正。

・正讯兴系人。

[·] 应稿日期:1956-09-16。 收修改稿日期:1997-01-24。

大串市教委重点学科资助项目。

第一作者,刘小兰,女,53岁,教授,硕士生导师;研究方向;物理化学和分子设计,

Ŀ.

5

分子结构由 Patterson-Fourier 合成法解出,结构经全矩阵最小二乘法修正,四个重原于采用各向异性热参数,其余 50 个非氢原子和全部氢原子采用各向同性热参数,最终偏离因子 R=0.072, $R_w=0.0847$ 。最后差值电子密度图上最高峰为 0.921e⁻²,应用 PDP 11/34 计算机和 SDP 系统(1982)进行计算,原子散射因子取自国际晶体学表 N (1974)。

表1列出非氢原子的分数坐标和等价各向同性热参数,表2为有关键长和键角值,图1为 分子结构透视图。标题化合物的分子为手性分子,空间排列为空间群 $P2_12_12_1$,根据结构中重原 子 Co和 Sb对 CuKa射线较显著的反常散射效应按文献[5]所述方法确定了分子绝对构型。计 算用结构模型选自表1中的数据,Sb和 Co原子的反常散射因子取自文献¹⁶,表3列出了部分 衍射对的 $|F_0|$ 和 $|F_0|$ 数值。表3表明表1所表示的结构模型为分子的绝对构型。其中:Co(1)配 离子为 $d(\lambda\lambda)$ 构型;Co(2)配离子为 $d(\lambda\lambda)$ 构型;酒石酸锑阴离子为(R,R)构型,标题化合物的 分子式应表示为; $d-cw-[Co(en)_2(NO_2)_0]_0(R,R)-[Sb_2(C_1H_2O_6)_2], 2H_2O_0$

表 1 原子分数坐标和等价各向	1同性热参数
-----------------	--------

Table 1	Atomic	Coordinates	and	Equivalent	Isotropic	Ther	mal	Parameters
---------	--------	-------------	-----	------------	-----------	------	-----	------------

atoms	z	¥	\$	B(eq.)	atoms	r	у	:	<i>B(</i> eq.)
Sb(1)	0.4513:47	0.3520(3)	0.0458(1)	1.37(4)	Sb(2)	0.5987(3)	0.4275(3)	0.2309(1)	1 19:41
Co(1)	0.8000(8)	0.6068(6)	-0.0128(3)	1, 2(1)	Co(2)	0.0642(7)	0.3230(5)	0 2655(3)	1.1(1)
0(11)	0.666(3)	0.338(3)	0.045(1)	2.6(7)*	O(12)	0. 484(4)	0.258(3)	0 104(1)	2.2(7):
O(13)	0.486(3)	0.479(2)	0.083(1)	1.0(6)*	O(14)	0.258(4)	0.372131	0.084(1)	2.3.7.1
O(21)	0.491(4)	0.284(3)	0.233(1)	3.1(8)*	O(22)	0.691(3)	0.354(3)	0.177(1)	1.4(5)
O(23)	0.427(3)	0.455(2)	0.196(1)	0.9(5)*	O(24)	0.659(3)	0.559(2)	0.183(1)	0 8:5)*
O(101)	0.240(7)	0 489(5)	0.962(2)	8.(2)	O(102)	0.025(4)	0.348(3)	0.019(1)	4.0(9)*
0(1)	0.500(4)	0.129(3)	0.201(1)	3.6(9)"	O(2)	0.557(5)	0.683(3)	0.139(1)	3 :(8)
O(3)	0.833(3)	0.250(2)	0.080(1)	1.2(6)"	0(4)	0.155(4)	0.473(3)	0.138(1)	2.5(7)
O(141)	0.550(4)	0.516(3)	-0.030(1)	3.3(8)•	0(142)	0.563(5)	0.667(3)	-0.063(1)	4.2(9)
0(151)	0.702(4)	0.771(3)	0.038(1)	3.1(8)*	O(152)	0.833(3)	0.810(3)	-0.021(1)	1.9(6)*
O(221)-	-0.012(4)	0.142(3)	0.308(1)	3.5(8)*	O(222)-	-0.161(5)	0.214(4)	0.262(2)	5:11*
O(241)-	-0.115(4)	0.423(4)	0.327(1)	4.5191	O(242)-	-0.114:4)	0.483(3)	0.259(2)	1(1)*
N(11)	0.979(4)	0.611(3)	0.016(1)	1.4(7)*	N(12)	0.821(4)	0.461(3)	-0.033:2)	2.1(9)
N(13)	0.860(3)	0.646(3)	-0.079(1)	0.9(6)•	N(14)	0.617(5)	0.594(3) -	-0.037(C)	2 9091
N(15)	0.771(4)	0.753(3)	0.005(1)	1.5(7)*	N(16)	0.751(5)	0.571(4)	0.058(2)	3 3(9) -
N(21)	0.201(4)	0.232(3)	0.241(1)	1.4(7)	N(22)-	-0.055(5)	0.212(3)	0.282(1)	1 9/212
N(23)	0.124(5)	0.320(4)	0.334(2)	3(1)*	N(24) -	-0.073(4)	0.406(3)	0.287(1)	1 4:801
N(25)	0.191(4)	0.443(3)	0.251(1)	I.9(8)•	N(26)	0.002(5)	0.317(4)	0.193(2)	4.1)*
C(1)	0.719(7)	0.257(5)	0.075(2)	4(1)*	C(2)	0.630(5)	0.230(5)	0.112(2)	2(.)*
C(3)	0.661(6)	0.242(5)	0.168(2)	2(1)'	C(4)	0.552(5)	0.209(3)	0.206(1)	1 3(8)
C(5)	0.263(5)	0.438(4)	0.113(2)	2.2(9)	C(6)	0.382(5)	0.522(4)	0.112(2)	1 4:811
C(7)	0.414(4)	0.547(3)	0.166(1)	0.9(7)	C(8)	0.552(5)	0.602(3)	Ŭ. 163(1)	1 1(8)*
C:111)	0.983(5)	0.616(4)	0.073(2)	2(1)*	C(121)	0.825(5)	0.467(4) -	- 0. 094(2)	1 6(9).
C(131)	0.922(4)	0.563(3)	-0.107:1)	0.8(7)*	C(161)	0.867(4)	0.549(3)	0.090(J)	0.978)
C(211)	0.209(5)	0.210(4)	0.184(2)	1.7(9)*	C(231)	0.248(6)	0.385(4)	0.342(2)	3(1)
C(251)	0.227(6)	0.484(3)	0.306(2)	2(1)	C(261)	0.059(5)	0.237(3)	0.169(1)	0.6(6)

A

a

表 2 部分键长(A)和键角	(゜)
----------------	-----

Table 2 Selected Bond Distances in Amstroms and Bond Angles in Degrees

Take a selected bond instances in rangeround and bond fringes in postere												
Sb(1)-O(11)	2.162(12)	Sb(1)-O()	2)	1.985(12)	Sb(1)-O(13)	1.972(10)	Sb(1)-O(14)	2.189(12)				
Sb(2)-O(21)	2.189(13)	Sb(2)-O(3	(2)	1.939(10)	Sb(2)-O(23)	1.981(10)	Sb(2)-O(24)	2.217(11)				
Co(1)-N(11)	1.950(12)	Co(1)-N(1	2)	2.01(2)	Co(1)-N(13)	1.896(12)	Co(1)-N(14)	1.95(2)				
Co(1)-N(15)	2.00(2)	Co(1)-N()	(6)	1.95(2)	Co(2)-N(21)	1.930(14)	Co(2)-N(22)	1.94(2)				
Co(2)-N(23)	1.87(2)	Co(2)-N(3	(4)	1,839(14)	Co(2)-N(25)	2.07(2)	Co(2)-N(26)	1.99(2)				
O(1))-Sb(1)-(O(12) 77	.7(5)	0(11)	-Sb(])-O(13)	84. D(5)	O(11)-Sb	(])-0(14)	153.3(5)				
D)]2>-\$6(1)(0(13) 97	. 3(5)	0(12)	-Sb(1)-O(14)	183.0(5)	O(13)-Sbi	(1)-0(14)	80.3(4)				
O(21)-Sb(2) (O(22) 79	6151	0(21)	-Sb(2)-O(23)	74.7(4)	O(21)-Sb	(2)-0(24)	145.8(5)				
O(22)-Sb(2) (O(23) 99	8(4)	0(22)	-Sb(2)-O(24)	81.7(5)	O(23)-Sb	(2)-0(24)	80.6(4)				
N(11)-Co(1)-	N(12) 91	.9(5)	N(11)	-Co(1)-N(13)	93. 0(5)	N(11)-Co	(1)-N(14)	175.1(5)				
N(11)-Ca(1)-J	N(15) 91	.0(5)	N(11)	-Co(1)-N(16)	83.0(5)	N(12)-Co	(1)-N(13)	89.3(7)				
N(12)-Co(1)-J	N(14) 85	.9(7)	N(12)	-Co(1)-N(15)	177.0(7)	N(12)-Co	(1)-N(16)	92.3(7)				
N(13)-Coi1)-l	N(14) 91	.4(6)	N(13)	-Co(1)-N(15)	89.6(6)	N(13)-Co	(1)-N(16)	175.7(7)				
N(14)-Co(1)-l	N(15) 91	.3(7)	N) 14)	-Co(1)-N(16)	92.7(7)	N(15)-Co	(1)-N(16)	89.0(8)				
N(2))-Co(2)-I	N(22) 92	.6(6) 1	N(21)	-Co(2)-N(23)	93.9(8)	N(21)-Co	(2)-N(24)	176.6(7)				
N(21) Co(2)-	N+25) 88	.9(7)	N(21)	-Co(2)-N(26)	83.3(7)	N(22)-Co	(2)-N(23)	88.2(8)				
N(22)-Co(2)-I	N(24) 85	. 276) 1	N(22)	-Co(2)-N(25)	177.5(5)	N(22)-Co	(2)-N(26)	89. 4(8)				
N(23)-Co(2)-I	N(24) 88	.6(8)	N123)	-Co(2)-N(25)	89.6(7)	N(23)-Col	2)-N(26)	176.3(9)				
N(24)-Co(2)-J	N(25) 93	.4(7)	N(24)	-Co(2)-N(26)	94.1(7)	N(25)-Co((2)-N(26)	92.8(8)				



图! 标题化合物分子结构透视图

Fig. 1 Perspective drawing of the title compound

• 273 •

表 3 确定分子绝对构型所选用的部分 | F. | 和 | F. | 数值

Table 3	Some Values of	F.	and	Fe	for Determining	Molecular	Absolute	Cofiguration
---------	----------------	----	-----	----	-----------------	-----------	----------	--------------

												_							
н	K	L	F.	Fe	H	ĸ	L	P.	Fc	Н	K	L	P.	Fc	Н	ĸ	L	F.	P .
1	1	6	156.2	222.1	9	3	4	57.5	86.5	1	3	6	182.6	252.6	9	1	4	52.5	60.1
1	-1	-6	153.9	219.3	9	-3	-4	62.8	89.7	1	-3	-6	176.5	240.8	9	-1	- 4	6U. 1	83.5
1	6	3	216.8	255.0	8	1	5	94. I	137.0	2	3	5	174.9	262.3	7	9	3	78.8	120.6
1	—b	-3	225.5	267.4	8	-1	-5	93. 2	120.0	-2	-2	-5	180.2	262.6	-7	-9	— З	87 0	124 0
3	2	9	161.2	269.7	3	2	13	153.	230. 9	7	2	11	73.2	122.3	3	5	۱	173	207 6
- 3	-2	<u> </u>	168.4	271.0	3	-2	-13	165.	237.5	- 7	-2	-11	87.3	123.1	- 3	-5	- 1	196.	230. 9
7	I	10	72.1	106.8	3	5	2	182.	222.7	6	9	2	76.9	114.6	3	4	7	100.	133-1
7	-1	-10	81 3	116.3	3	-5	-2	191.	232.5	-6	-9	-2	82.5	119.2	-3	- 4	-7	98.2	124.4
2	8	2	63.0	897	3	5	1	79.9	99.3	2	7	6	60.4	78.2	2	7	3	67 3	93 4
2	- 8	-2	52.9	74.9	- 2	-5	-1	89. 2	105.4	-2	-7	-6	70.5	87.6	-2	-7	-3	61.9	88.1

结果与讨论 2

化合物的分子由两个 d-cres-[Co(en):(NO2):]: 配离子和一个(R,R)-[Sb2(C,H2Os):]2H2O 阴离子组成。晶胞中含有四个分子。

2.1 酒石酸锑阴离子 Sb₂(C₄H₂O₄);-

酒石酸锑阴离子是一个双核螯合离子,每一个锑原子与二个酒石酸半支的2个羟基氧和 2个羧基氧配位形成二个五元环螯合环。Sb原子与四个配位氧原子连同 Sb上的孤对电子构成 一个严重变形的三角双锥结构。轴向 SbO 平均键长 2.189(2) Å,长于赤道上的 Sb-O 平均键长 1.969(11) Å。这种轴向一赤道面键长的差异是三角双锥几何构型的普遍特性,这也可以解释 为电子对排斥所致。同时赤道平面上 O-Sb-O 键角平均值为 98.55(5)。轴向 O-Sb-O 平均值为 149.55(5)°。以上所列键长和键角值与化合物 dl-(NH,)2[Sb2(TART)2]·4H2O^[7].K2[Sb2(dtart), • 3H₂O^[s]和 dorA-[Co(C₂H₈N₂)₂(C₂H₄NO₂)][Sb₂(C₄H₂O₆)₂] • 4H₂O 中所对应值一致「2.04 Å](赤道面),2.15Å(轴向),98°(赤道面),149°(轴向);1.99Å,2.15Å,97°,150°,1.949Å, 2.160 Å, 100.65°, 150.8°或 1.978 Å, 2.162 Å, 100.1°, 149.2°。综上所述, 轴向和赤道面键长的 差异及赤道和轴向 O-Sb-O 键角偏 120°和 180°较大,均可解释为原子电子对排斥的结果。

2.2 顺式二(乙二胺)二硝基合钴(I)阳离子, cis-[Co(en)₂(NO₂)₂]+

分子中含有两个独立的化学组成相同的 Co(II) 配离子, Co 原子与来自二个乙二胺的四个 氦原子和来自硝基的二个氦原子配位形成八面体结构。二个 Co(Ⅲ)阳离子中的有关平均键长 和键角为:Co-N 1.96Å,N-C 1.484Å;环内 N-Co-N 86.3°,环外 N-Co-N 93.0°,这些数值能很 好地与文献值[™]相符。可以看出由于乙二胺与 Co(II)的螯合作用使 Co 的配位八面体(CoN₆) 产生严重的变形。两个 Co(11) 阳离子均为 1 构型, 但两者的乙二胺环的构象不同。Co(1) 配离 子中两个乙二胺环采取(^{J,J})构象,扭曲角 N(12)-C(121)-C(131)-N(13)为 55.8°,N(11)-C (111)-C(161)-N(16)为15.4°; 而Co(2)配离子中的二个乙二胺环的构象为(id), i 构象中的扭 曲角 N(23)-C(231)-C(251)-N(25)为 50.7%。 4 构象中的扭曲角 N(21)-C(211)-C(261)-N(26) 为一38.3°。与文献[10]相比,和配离子中各有一个乙二胺环的扭曲角变小,这可能是由于阴阳 离子以及水分子间的相互作用引起的。

2.3 氢键

Co(1)配离子中一个乙二胺环上的一个 N 原子与阴离子上三个氧原子(一个酒石酸上的 羟基氧和另一个酒石酸上的羧基氧及间位手性碳上的羟基氧)以氢键相联系:N(16)…O(11) 3.21Å,N(16)…O(2) 3.23Å,N(16)…O(13) 2.99Å。

Co(2) 配离子中两个乙二胺环上的三个 N 原子与阴离子上四个氧原子(一个酒石酸上的 羧基氧和邻位手性碳上的羟基氧,另一个酒石酸上的羧基氧和间位不对称碳上的羟基氧) 形成 较强氢键:N(21)…O(21) 2.99 Å,N(25)…O(4) 2.98 Å,N(25)…O(23) 2.77 Å,N(26)…O (22) 3.19 Å。

由于两个 Co(II) 配离子与阴离子间的氢键作用不同使它们各自以在能量上合理的构象 [Co(1) 中乙二胺为(λλ), Co(2) 中为(λδ)] 形式存在。

结构中一个水分子的氧原子 O(101) 几乎独立于整个分子之外,而另一个水分子中的氧原子 O(102)与阴阳离子的氢键作用较强:O(102)…N(12) 2.87 Å,O(102)…O(14) 2.90 Å,O (102)…O(13) 2.80 Å,这样通过氢键作用加强了阳离子和阴离子之间的联系。两个水分子之间也存在弱的氢键。同时每一个分子的 N(23),N(21),N(13),O(2),O(14),O(24)通过弱的氢键与周围不同的分子相联系,形成一个"网状"结构,在"网状"结构中存在某些"S"形通道,围成通道的四个分子是由二次螺旋轴联系起来的。

2.4 手性识别

通过以上对氢键的分析可看出在标题化合物的手性识别中"三点接触"的离子对起重要作用,而不同于文献^[2,3]中报道的"面-面离子对"或"面-面紧密接触"。构型为4的Co(2)阳离子与(R,R)构型的酒石酸锑阴离子形成的"三点接触"离子对为阳离子中二个乙二胺环上的3个N原子和阴离子中的两个酒石酸根上各一个羧基氧原子及一个手性碳上的羟基氧原子以氢键相接;而构型为4的Co(1)阳离子与(R,R)构型的酒石酸锑阴离子间未形成"三点接触"的离子对,在Co(1)阳离子和阴离子之间还存在两个结晶水分子,它们的存在使得Co(1)阳离子与阴离子间的氢键数目比Co(2)阳离子的少,且强度也弱。估计二个结晶水在手性识别中可能起了某种作用。

参考文献

- [2] Kushi, Y.; Kuramoto, M.; Yoneda, H.; Chem. Lett. ,1976, 339-342.
- [3] Tada, T. ; Kushi, Y. ; Yoneda, H. Chem. Lett. , 1977, 379-382.
- [4] Rochow, E. G. hurganic syntheses, 0, 160-161.
- [5] Bijvoet, J. M. ; Peerdeman. A. F. ; Van Bommel, A. J. m Nature (London) 1951, 188,271.
- [6] Lonsdale, K. International Tables for Crystallography, Vol. 4, 1952, 213-216.
- [7] Kiosse, G. A.; Golovastikov, N. I.; Belov, N. V. Somet Phys. Doklady, 1964, 9, 198.
- [8] Mu, Hsiangchi; Ko Hseuh Tung Pao, 1988, 17, 502.
- [9] Duesier, E. N., Raymond, K. N. hwrg. Chem., 1971, 10, 1486-1492.
- [10] Bernal, I. Inorganica Chimica Acta, 1985.96,99-110.

^[1] Werner. A. Ber. 1912,45,121.

维普资讯 http://www.cqvip.com

STRUCTURE AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF \triangle -CIS-BIS(ETHYLENEDIAMINE) DINITRO COBALT(\blacksquare) DI- \lceil (R,R)-TARTRATO(4-)-DIAMTIMONATE \rceil DIHYDRATE

Liu Xiaolan Liu Yanqiu Zhou Weihong Ding Jinhui Miao Fangming (Institute of Chemical Crystallography, Tuanjin Normal University, Tiangin 300074)

A new complex, 1-cis-bis(ethylenediamine)dinitro cobalt(1) di- μ -[(R,R)-tartrato(4-)-diantimonate dihydrate, 1-cis-[Co(en)₂(NO₂)₂]₂-d-[Sb₂(C₄H₂O₆)₂] · 2H₂O, was obtained when racemic mixture cis-[Co(en)₂(NO₂)₂]Cl was resolved with di- μ -[(R,R)-tartrato(4-)]-diantimonate(1). The structure of the title compound has been determined by X-ray diffraction methods with the cell parameters as follows: orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, a=10, 033(5), b=13, 203(2), c=25. 928(7)Å, V=3434(2)Å³, Z=4. The structure was solved by Patterson-Fourier syntheses methods and refined by full-matrix least-squares with anisotropic thermal parameters for Co and Sb atoms, isotropic thermal parameters for remaining non-hydrogen atoms and all hydrogen atoms to converge to R=0, 072.

The structure shows that the molecule consists of two $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ cations, one $[Sb_2(tart)_2]^{2-}$ anion and two water molecules. The CoN₆ core differs significantly from octahedral geometry due to the strain of compression of the ethylenediamine bite. Sb atom coordinated to four oxygen atoms forms a distorted trigonal bipyramidconfiguration together with the lone electron pairs on the Sb atom.

Bases on the anomalous scattering effects to Co and Sb atoms to $CuK\alpha$ radiation, the absolute configuration of the title complex was assigned. The special arrangement of the cations and anions in the crystal structure shows that "three point contacts" between cations and anions plays an important role in chiral recognition.

Keywords:	Co	Sb	crystal structure	absolute configuration
-----------	----	----	-------------------	------------------------