

[Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄ 手性配位氮的翻转动力学研究

马桂林*

(苏州大学理学院化学化工系, 苏州 215006)

用高效液相色谱 (HPLC) 法测定了水溶液中碱催化下异构体 (差向立体异构体): $\Delta(S)\Lambda(R)$ 和 $\Delta(R)\Lambda(S)$ - [Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄ (tp: 2-羟基-2,4,6-环庚三烯-1-酮负离子; Me₃-en: N, N, N'-三甲基乙二胺) 手性配位氮的翻转 (差向立体异构化) 速率常数 k_{ep} (34.0°C)。研究结果发现, 碱催化下手性配位氮的翻转作用具有二级反应动力学方程: $v = k_{ep}[\text{配合物}][\text{OH}^-]$, [Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄ 的 k_{ep} 值比 [Co(tp)₂(Me-en)]ClO₄ 的 k_{ep} 值大一个数量级, $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体比 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体具有更大的手性配位氮翻转速率。

关键词: 钴配合物 2-羟基-2,4,6-环庚三烯-1-酮 N, N, N'-三甲基乙二胺
差向立体异构化

分类号: O614.81+2

一些氨基酸根和二级胺 (如: CH₃NHCH₂COO⁻、Me-en、N, N'-Me₂-en) 与三价钴的配合物在水溶液中碱催化下, 可发生手性配位氮原子的翻转 (差向立体异构化) 作用^[1-6], 研究配合物的手性配位氮原子的翻转速率及其影响因素、氮原子的翻转机理对这类配合物非对映异构体的分离提纯, 对映体的光学拆分等均有着极其重要的意义。我们曾合成了同属 CoO₄N₂ 型的配合物: [Co(acac)₂(Me-en or Me₃-en)]ClO₄, Na[Co(ox)₂(Me-en or Me₃-en)] (ox 为草酸根), [Co(Xacac)₂(Me-en or Me-en)]ClO₄ (X = NO₂, Cl, CH₃), [Co(tp)₂(Me-en)]ClO₄ (tp 为环庚三烯酚酮负一价离子), 用离子交换法分离了配合物的 $\Delta(S)\Lambda(R)$ 和 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -非对映异构体, 测定了这些配合物非对映体的手性配位氮原子的翻转速率常数及配合物的差向立体异构化速率常数 (k_{ep}), 发现共存配体比配离子电荷对配位氮原子的翻转速率具有更大的影响, 共存配体 Xacac 中的 X 取代基对配位氮原子的翻转速率有着极其显著的影响^[4-6], 但二级胺分子上取代甲基数的影响尚不大清楚。

本文合成了 [Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄ (tp: 2-羟基-2,4,6-环庚三烯-1-酮负离子; Me₃-en: N, N, N'-三甲基乙二胺) 三元配合物, 用离子交换法分离了该配合物的两对对映体 (即: 非对映异构体, 差向立体异构体): $\Delta(S)\Lambda(R)$ 和 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -[Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄, 用高效液相色谱法测定了在碱催化下这两个异构体之间的差向立体异构化速率常数 k_{ep} 及 $\Delta(S)\Lambda(R)$ 和 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体的手性配位氮的翻转速率常数 k_1 和 k_{-1} , 与 [Co(tp)₂(Me-en)]ClO₄ 等配合物的手性配位氮的翻转速率进行了比较, 讨论了乙二胺上取代甲基数等因素对手性配位氮翻转速率的影响。

1 实验部分

收稿日期 2001-08-07。收修改稿日期: 2001-09-20。

* 通讯联系人。

作者: 马桂林, 男, 52岁, 工学博士, 教授, 研究方向: 功能无机材料, 配位化学。

1.1 试剂和仪器

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{N, N, N}'$ -三甲基乙二胺 ($\text{Me}_3\text{-en}$), KHCO_3 , 30% H_2O_2 , KH_2PO_4 , NaOH , CH_3CN , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$ 等均为分析纯试剂。2-羟基-2,4,6-环庚三烯-1-酮 (Htp) 按文献^[7]类似方法合成。JASCO 高效液相色谱仪, 日立 R-90-HS Fourier 变换核磁共振仪。

1.2 配合物合成

$[\text{Co}(\text{tp})_3]$ 按文献^[8]类似方法合成: 将 15g (0.15mol) KHCO_3 加入到 15mL H_2O 中, 用冰-盐冷却剂将此悬浊液冷却。另将 5g (0.021mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 5mL H_2O 中, 加入 5mL 30% H_2O_2 , 冷却。在磁力搅拌下将此溶液滴加到 KHCO_3 悬浊液中。向此反应混合物中加入 7.7g (0.063mol) 2-羟基-2,4,6-环庚三烯-1-酮 (Htp), 并进行水浴加热和磁力搅拌约 30min。减压过滤得绿色沉淀, 依次用少量水和石油醚洗涤后得到 $[\text{Co}(\text{tp})_3]$ 的绿色粉末晶体。

$\Delta(S)\Lambda(R)$ 和 $\Delta(R)\Lambda(S)$ - $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 非对映异构体的合成、分离和提纯按文献^[9]方法进行。

1.3 异构体空间构型推定

按文献^[9]方法, 分别将 $\Delta(S)\Lambda(R)$ 和 $\Delta(R)\Lambda(S)$ - $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 非对映异构体样品溶于氘代甲醇-氘代盐酸 ($\text{CD}_3\text{OD-DCl}$) 混合溶剂中, 以 TMS 为内标, 测得异构体手性配位氮上的甲基质子 ($-\text{NHCH}_3$) 化学位移为 2.37ppm (3H, d, $J = 6\text{Hz}$) 和 1.75ppm (3H, d, $J = 6\text{Hz}$)。根据图 1 所示的化学模型可知, $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 具有 4 个可能的 $\Delta(S)$ 、 $\Lambda(R)$ 、 $\Delta(R)$ 和 $\Lambda(S)$ -立体异构体。 $\Delta(R)$ 和 $\Lambda(S)$ -异构体的手性配位氮上的甲基位于一个 tp 螯合环的上方, $\Delta(S)$ 和 $\Lambda(R)$ -异构体的手性配位氮上的甲基位于一个 tp 螯合环的侧上方。用文献^[3-5]方法可推定上述异构体的空间构型。当手性配位氮上的甲基位于一个 tp 螯合环的上方时, 由于 tp 螯合环的环电流效应和对外磁场的屏蔽作用使得该甲基的质子 ($-\text{NHCH}_3$) 化学位移移向高场, 故将化学位移为 1.75ppm (3H, d, $J = 6\text{Hz}$) 的异构体推定 $\Delta(R)$ 和 $\Lambda(S)$ 构型。当手性配位氮上的甲基位于一个 tp 螯合环的侧上方时, 由于受到螯合环的去屏蔽作用, 该甲基的质子 ($-\text{NHCH}_3$) 化学位移移向低场, 故将手性配位氮上的甲基质子化学位移为 2.37ppm (3H, d, $J = 6\text{Hz}$) 的异构体推定为 $\Delta(S)$ 和 $\Lambda(R)$ 构型。由于 $\Delta(R)$ 和 $\Lambda(S)$ 异构体, $\Delta(S)$ 和 $\Lambda(R)$ 异构体分别为对映体, 在本实验条件下不能将对映体拆分, 故制得的样品是两对外消旋体晶体: $\Delta(S)\Lambda(R)$ 和 $\Delta(R)\Lambda(S)$ - $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 。

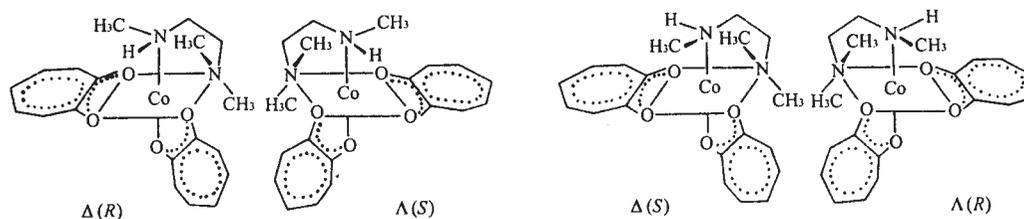


图 1 $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]^+$ 四个可能的立体异构体

Fig. 1 Possible four stereoisomers of $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]^+$

1.4 手性配位氮的翻转速率常数测定

分别将 $\Delta(R)\Lambda(S)$ 和 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体样品溶解于恒温于 34.0°C 下的 KH_2PO_4 - NaOH 缓冲溶液 (pH 范围: 7.3~8.5), 使异构体样品的浓度约为 $2\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。选择 34.0°C 的实验

温度是基于如下两点: (1) 便于与文献报道^[4, 6]的 34.0℃ 下的其它同类型配合物手性配位氮原子的翻转速率常数 (见表 1) 进行比较; (2) 经预备实验证实, 34.0℃ 下配合物手性配位氮原子的翻转速率常数较宜于测定。在 34.0℃ 下, 使待测样品异构化反应一定时间后取出部分反应溶液, 用少量醋酸溶液将反应溶液的 pH 调节为 4 ~ 5, 以阻止样品中手性配位氮的翻转。用高效液相色谱法测定反应溶液中 $\Delta(R)\Lambda(S)$ 和 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体色谱峰面积, 根据色谱峰面积随时间的变化可求得异构体的差向立体异构化速率常数 k_{ep} 和手性配位氮原子的翻转速率常数。高效液相色谱法的实验条件为: 色谱柱: YMC-ODS (ϕ 4.6 × 250mm); 流动相: 5mmol · dm⁻³ CH₃(CH₂)₆SO₃Na 的 39% CH₃CN-61% H₂O 溶液, 流速: 1mL · min⁻¹; 检测波长: 260nm。

2 结果与讨论

2.1 反应动力学方程

水溶液中碱催化下 [Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄ 的手性配位氮原子的翻转作用可用下式表示:



按照文献^[6]方法, 在一定 pH 条件下可将该异构化反应作为准一级 (即: 在保持溶液一定的 pH 时, 该反应对于反应物浓度为一级) 可逆反应处理, 得到如下的动力学方程:

$$-\ln[S_{\infty}^B / (S_{\infty}^A + S_{\infty}^B) - S_t^B / (S_t^A + S_t^B)] = k_{ep(\text{obs})} t + \text{const} \quad (2)$$

式中, S_t^A 、 S_t^B 分别表示 t 时刻 $\Delta(R)\Lambda(S)$ 、 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体色谱峰面积, S_{∞}^A 、 S_{∞}^B 分别表示平衡时 $\Delta(R)\Lambda(S)$ 、 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体色谱峰面积, $k_{ep(\text{obs})}$ 为准一级可逆差向立体异构化反应速率常数。根据式 (2) 的色谱峰面积随时间的变化可测得直线斜率, 即 $k_{ep(\text{obs})}$ 值, 且存在如下关系:

$$k_{ep(\text{obs})} = k_{1(\text{obs})} + k_{-1(\text{obs})} \quad (3)$$

$k_{1(\text{obs})}$ 、 $k_{-1(\text{obs})}$ 分别为手性氮准一级正、逆翻转异构化反应速率常数。

图 2 是以 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体为反应物在 34.0℃、pH = 7.77 条件下测得的色谱随时间的变化。由图 2 可见, 随异构化反应进行, $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体色谱峰面积逐渐减小, 而 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体色谱峰面积逐渐增大, 反应进行约 160 分钟后 $\Delta(R)\Lambda(S)$ 和 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体色谱峰面积的相对比例不再变化, 即: 异构化反应达到平衡状态。

图 3 是以 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体为反应物在 34.0℃、不同 pH 条件下的准一级翻转异构化反应动力学曲线。由图 3 可求得 34.0℃、不同 pH 条件下的直线斜率即 $k_{ep(\text{obs})}$ 值, 且在测定的 pH 范围 (pH = 7.3 ~ 8.5) 内, $k_{ep(\text{obs})} / [\text{OH}^-]$ 的比值基本上为一常数 ($7.0 \times 10^2 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), 即异构化反应 (1) 对于 $[\text{OH}^-]$ 为一级反应。如上所述, 按照文献^[6]方法, 在一定 pH 条件下可将该异构化反应作为一级 (对于反应物浓度) 可逆反应处理, 故异构化反应为二级可逆反应, 二级差

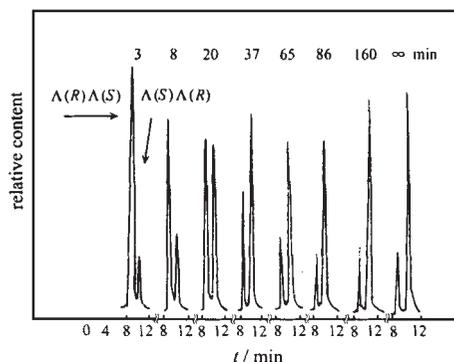


图 2 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -[Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄ 的色谱随反应时间的变化

Fig. 2 Change in chromatography of $\Delta(R)\Lambda(S)$ -[Co(tp)₂(Me₃-en)]ClO₄ with reaction time (pH = 7.77, 34.0℃)

向立体异构化速率常数 $k_{ep} = k_{ep(obs)}/[\text{OH}^-]$ ($= 7.0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。实验结果还表明, 以 $\Delta(S)\Lambda(R)-[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 为起始反应物, 在 34.0°C 、不同 pH 条件下亦可得到相同的 k_{ep} 值 ($7.0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。根据上述实验结果可知, 在水溶液中碱催化下 $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 配合物的手性配位氮具有和 $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$ 等八面体配合物的手性配位氮相同的二级差向立体异构化动力学方程式^[6]:

$$\text{差向立体异构化速率 } v = k_{ep}[\text{配合物}][\text{OH}^-] \quad (4)$$

由于同一溶液具有相同的 pH 值, 以 $[\text{OH}^-]$ 同除式(3)两边的物理量可得下式:

$$k_{ep} = k_1 + k_{-1} \quad (5)$$

$$\text{式(1)的平衡常数 } K_{eq} = k_1/k_{-1} \quad (6)$$

由式(5)和式(6)可求得配合物手性配位氮正、逆翻转反应的二级速率常数 k_1 和 k_{-1} , 结果列于表 1 中。

表 1 配合物的 k_{ep} , K_{eq} 及 k_1 , k_{-1} 值

Table 1 Values of k_{ep} , K_{eq} and k_1 , k_{-1} (34.0°C) of the Complexes (34.0°C)

complex	isomer	$k_{ep}/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	K_{eq}	k_1 or $k_{-1}/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$	$\Delta(R)\Lambda(S)$	7×10^2	4.4	$k_1: 5.7 \times 10^2$
	$\Delta(S)\Lambda(R)$			$k_{-1}: 1.3 \times 10^2$
$[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4^a$	$\Delta(R)\Lambda(S)$	6.3×10	2.2	$k_1: 4.3 \times 10$
	$\Delta(S)\Lambda(R)$			$k_{-1}: 2.0 \times 10$
$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4^b$	$\Delta(R)\Lambda(S)$	1.0	1.9	$k_1: 6.6 \times 10^{-1}$
	$\Delta(S)\Lambda(R)$			$k_{-1}: 3.4 \times 10^{-1}$
$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4^b$	$\Delta(R)\Lambda(S)$	1.3×10^{-1}	1.2	$k_1: 7.1 \times 10^{-2}$
	$\Delta(S)\Lambda(R)$			$k_{-1}: 5.9 \times 10^{-2}$
$\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me}_3\text{-en})]^b$	$\Delta(R)\Lambda(S)$	1.2×10^4	4.7	$k_1: 9.9 \times 10^3$
	$\Delta(S)\Lambda(R)$			$k_{-1}: 2.1 \times 10^3$
$\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me-en})]^b$	$\Delta(R)\Lambda(S)$	8.4×10^2	2.1	$k_1: 5.7 \times 10^2$
	$\Delta(S)\Lambda(R)$			$k_{-1}: 2.7 \times 10^2$

(a): From Ref. [6], (b): From Ref. [4].

2.2 配合物的空间构型对手性氮翻转速率的影响

由表 1 可知, $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体手性氮翻转速率常数 k_1 约为 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体手性氮翻转速率常数 k_{-1} 的 4.4 倍, 这说明异构体的空间构型对手性氮翻转速率有着较显著的影响。这与 $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$ ^[6], $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$ ^[4], $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ ^[4], $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me-en})]$ ^[4], $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me}_3\text{-en})]$ ^[4] 的异构体手性氮翻转速率的变化相类似。这可作如下解释: 要实现手性氮的翻转, 首先必须经过手性氮的脱质子过程(见“手性氮翻转的可能机理”)。从图 1 所示的 $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 的四个立体异构体的空间构型可知, 对于 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体, 与手性氮键合的氢原子位于 tp 螯合环的侧上方, 溶

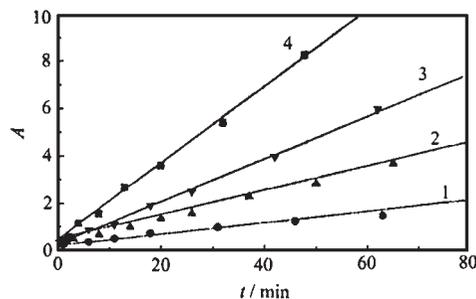


图 3 $\Delta(R)\Lambda(S)-[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 手性氮的准一级翻转动力学曲线

Fig. 3 Change in chromatography of $\Delta(R)\Lambda(S)-[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ with reaction time (34.0°C)

1: pH = 7.32; 2: pH = 7.77;
3: pH = 8.04; 4: pH = 8.48

$$A = -\ln[S_z^B/(S_z^A + S_z^B) - S^B/(S^A + S^B)]$$

液中的 OH^- 离子进攻该氢原子时受到的空间位阻较小, 这可从 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体比 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体具有较大的手性氮的重氢化速率常数得到证实^[9]。 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体较快的脱质子过程有利于加速手性氮的翻转。再从异构体的能量来看, $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体手性氮上的甲基位于一个 tp 螯合环的上方, 由于该甲基与 tp 螯合环之间存在着较大的排斥作用使 $\Delta(R)\Lambda(S)$ -异构体具有比 $\Delta(S)\Lambda(R)$ -异构体更高的能量, 这有利于克服手性氮翻转的活化能而加速其翻转。

2.3 共存配体对手性氮翻转速率的影响

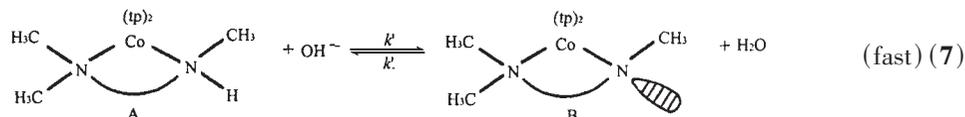
共存配体对手性氮翻转速率有着较大的影响。表 1 数据显示, 对于同属 CoO_4N_2 型的 tp 、 acac 、 ox 配合物, 其手性氮翻转速率大小次序为: $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4 > [\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4 > [\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 。例如, 同属 $\Delta(R)\Lambda(S)$ 构型的 ox 、 tp 、 acac 配合物的 k_1 值分别为 $9.9 \times 10^3 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $5.7 \times 10^2 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $6.6 \times 10^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 的 k_1 值比 $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 的 k_1 值约大 860 倍, 但比 $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me}_3\text{-en})]$ 的 k_1 值约小 17 倍。这与 Me-en 配合物手性氮翻转速率大小次序^[6] $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me-en})] > [\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4 > [\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$ 相同。虽然配离子正电荷数的增多有利于增大手性氮翻转速率^[3,6], 但本研究的实验结果表明, 与配离子电荷的影响相比, 共存配体的影响起着决定性影响。这可能是由于 tp 、 acac 螯合环均具有离域 π 键, 且通过 Co^{3+} 离子向手性氮及手性氮上的氢原子传输电子^[5], 使 tp 、 acac 配合物手性氮上氢原子的电子云密度增大, 从而使这两个配合物的脱质子速率及手性氮翻转速率变小; 又由于 tp 配体不及 acac 配体场强大 (这可从它们的配合物的吸收光谱得到证实), 可见, tp 螯合环不及 acac 螯合环的供电子性强, 这就使得 tp 配合物手性氮及手性氮上的氢原子具有较小的电子云密度, 因而其手性氮具有比 acac 配合物手性氮更大的翻转速率。

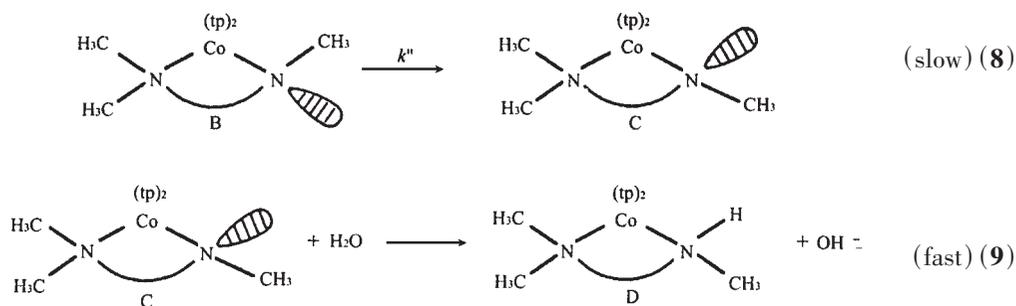
2.4 乙二胺的取代甲基数对手性氮翻转速率的影响

比较相同构型的配合物, $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 手性氮翻转速率常数约为 $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$ 手性氮翻转速率常数的 6 ~ 13 倍, acac 及 ox 配合物亦有类似的变化规律 (表 1)。这表明乙二胺的取代甲基数对手性氮翻转速率亦有着显著的影响。这可能是 $\text{Me}_3\text{-en}$ 和 Me-en 同时以手性氮原子和非手性氮原子与 Co^{3+} 形成配位键的强度不同所致^[9]。对于 $\text{Me}_3\text{-en}$ 配合物, 与非手性氮键合的两个 $-\text{CH}_3$ 基因存在较大的空间位阻, 使该非手性氮与 Co^{3+} 的配位键强度减弱, 而手性氮与 Co^{3+} 的配位键强度增强, 从而使手性氮上的氢原子的电子云密度减小, 故相应有较大的质子交换速率^[9] 及较大的手性氮翻转速率。而对于 Me-en 配合物, 非手性氮不存在 $-\text{CH}_3$ 基的空间位阻, 可以推知该非手性氮与 Co^{3+} 的配位键强度要大于 $\text{Me}_3\text{-en}$ 配合物中非手性氮与 Co^{3+} 的配位键强度, 手性氮与 Co^{3+} 的配位键强度要小于 $\text{Me}_3\text{-en}$ 配合物中的手性氮与 Co^{3+} 的配位键强度, 手性氮上的氢原子相应有较大的电子云密度、较小的质子交换速率^[9] 及较小的手性氮翻转速率。

2.5 手性氮翻转的可能机理

实验测得 $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ 在水溶液中碱催化下手性氮的翻转为二级反应。根据这一实验结果提出其手性氮翻转反应的可能机理, 可由如下三个步骤组成:





原料配合物 A 在 OH^- 离子作用下产生中间体 B 的反应 (7) 为快反应, 中间体 B 发生手性氮翻转生成中间体 C 的反应 (8) 是慢反应, 是整个手性氮翻转反应的定速步骤。可以预料, 反应 (8) 应经过一个脱质子氮的 sp^2 杂化过渡态 (未画出, 请参阅文献^[81])。反应 (9) 是快反应, 由中间体 C 的质子化而生成产物 D。假设中间体 B 的浓度保持恒定, 则可进行如下稳态近似处理:

$$\text{中间体 B 的生成速率为: } d[\text{B}]/dt = k'[\text{A}][\text{OH}^-] - k_{-}'[\text{B}] - k''[\text{B}] \quad (10)$$

$$\text{由于 } d[\text{B}]/dt = 0, \text{ 由式 (10) 可得: } [\text{B}] = [k' / (k_{-}' + k'')][\text{A}][\text{OH}^-] \quad (11)$$

手性氮翻转的差向立体异构化速率:

$$v = k''([\text{B}] = [k' k'' / (k_{-}' + k'')][\text{A}][\text{OH}^-] = k_{\text{ep}}[\text{A}][\text{OH}^-] \quad (12)$$

$$\text{式中 } k_{\text{ep}} = k' k'' / (k_{-}' + k'')$$

由此可见, 由稳态近似法得到的手性氮翻转的差向立体异构化动力学方程 (12) 具有与实验得到的式 (4) 相同的二级反应速率方程形式。

参 考 文 献

- [1] Halpern B., Sargeson A. M., Turnbull K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, **89**, 825.
- [2] Buckinbham D. A., Marzilli L. G., Sargeson A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, **89**, 825.
- [3] Kojima M., Hibino T., Ouyang Y., Fujita J. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, **1**, 117.
- [4] Ma Guilin, Kojima M., Fujita J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, **62**, 1053.
- [5] Ma Guilin, Kojima M., Fujita J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, **62**, 2547.
- [6] MA Gui-Lin (马桂林), HUANG Ming-Chang (黄明昌) *Huaxue Xuebao (Chinese Acta Chimica Sinica)*, **1992**, **50**, 262.
- [7] Minns R. A. *Org. Synth.*, **1977**, **57**, 117.
- [8] Shibata M. *Nippon Kagaku Zasshi*, **1966**, **87**, 771.
- [9] MA Gui-Lin (马桂林), XU Yi-Ming (许宜铭) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese University)*, **1992**, **13**(3), 288.

Kinetic Study on Inversion at Chiral Nitrogen Center of $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$

MA Gui-Lin

(*Department of Chemistry, Faculty of Science, Suzhou University, Suzhou 215006*)

The rates of OH^- -catalyzed inversion (epimerization, k_{ep}) at the chiral coordinated amine nitrogen atom of the isomers (epimers): $\Delta(S)\Lambda(R)$ and $\Delta(R)\Lambda(S)$ - $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ (tp = univalent anion of tropolone; $\text{Me}_3\text{-en} = \text{N, N, N}'$ -trimethylethylenediamine) in aqueous solution have been measured at 34.0°C by HPLC method, and the results were compared with those of related complexes. It was found that the kinetic equation of inversion (epimerization) gave the second-order form: $v = k_{\text{ep}}[\text{complex}][\text{OH}^-]$, the k_{ep} value for $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ was ca. one order magnitude as large as that for $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$, and that the $\Delta(R)\Lambda(S)$ -isomer of $[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{Me}_3\text{-en})]\text{ClO}_4$ has the larger value of inversion rate constant than $\Delta(S)\Lambda(R)$ -isomer.

Keywords: cobalt complex tropolone N, N, N'-trimethylethylenediamine
epimerization