

## 研究简报

[Co(amp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]体系中两对称异构体的 2D NMR 研究张建新<sup>1</sup> 郭辉瑞<sup>2</sup> 陶朱<sup>\*2</sup> 祝黔江<sup>2</sup> 罗绪强<sup>2</sup>(<sup>1</sup>贵州省天然产物重点化学实验室; <sup>2</sup>贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)关键词: 钴(II)配合物 对称异构体 二维核磁共振  
分类号: O614.81+2

作为一种有效的结构解析方法, 二维核磁共振(2D NMR)技术已广泛地用于表征有机化合物的结构及构象、生物大分子与小分子的相互作用等领域的研究<sup>[1-3]</sup>。用于配合物异构体指认的研究报道相对较少<sup>[4-6]</sup>。对于配合物, 通常采用单晶-X衍射测定进行其结构解析, 但对于体系中异构体较多或不能得到适于晶体结构测定的单晶的配合物, 单晶-X衍射法因价格较贵或无法测定而受到限制。本文报道了利用二维核磁共振技术, 特别是 NOESY 谱, 对 [Co(amp)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] 配合物阳离子中两个配位氯离子处于对位的两个对称异构体 *trans* 1 和 *trans* 2 的指认(amp = 2-氨基甲基吡啶, 参见图 1)。

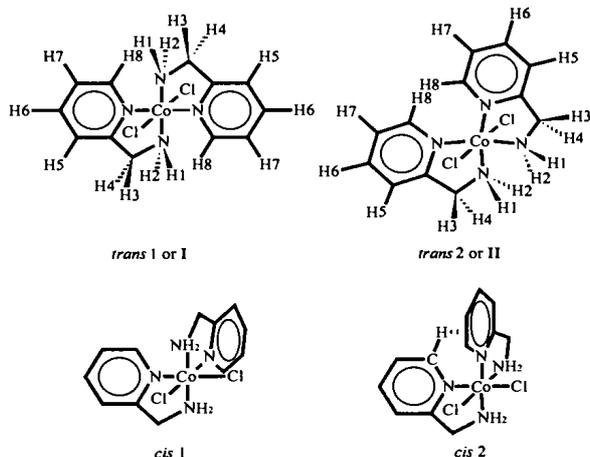


图 1 [Co(amp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]体系中四个可能的几何异构体

Fig. 1 Four possible geometric isomers for [Co(amp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] system

收稿日期: 2002-03-06。收修改稿日期: 2002-04-16。

贵州省重点实验室基金项目, 贵州省省长基金。

\* 通讯联系人。E-mail: gzutao@263.net

第一作者: 张建新, 男, 45岁, 副研究员; 研究方向: NMR 谱学研究。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器和试剂

实验中所用试剂均为化学纯以上级别, 二元胺(amp)从百灵威公司购得。紫外可见光谱在岛津 UV-265 上测定。<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR、使用脉冲梯度场(PFG)的二维核磁共振谱 gCOSY 及 NOESY 在 VARIAN INOVA-400 上测定, DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂, Me<sub>2</sub>SO-d<sub>6</sub> 七重峰的中间峰 (<sup>13</sup>C, δ = 39.5; <sup>1</sup>H, δ = 2.49) 为内标。样品浓度: 20 ~ 30mg 样品溶于 0.5mL Me<sub>2</sub>SO-d<sub>6</sub>。脉冲梯度场双量子滤波的 DQF-COSY 测定参数: 弛豫时间 1.000s, 采样时间 0.269s, F1 及 F2 维谱宽均为 3800Hz, 累加次数 4 次, F1 维采样点数 2 × 256, FT 尺度 1024 × 1024。NOESY 测定参数: 弛豫时间 1.000s, 混合时间 0.200s, 采样时间 0.269s, F1 及 F2 维谱宽均为 3800Hz, 累加次数 32 次, 采样点数 2 × 400。FT 尺度 1024 × 2048。配合物异构体分离采用柱层析法, 阳离子交换树脂为 Dowex 50Wx 2(H<sup>+</sup>型, 200 ~ 400mesh; 从百灵威公司购得)。层析柱直径 6.5cm; 长 85cm。

1.2 [Co(amp)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]配合物的合成与分离

往含有 CoCl<sub>2</sub> 9.00g、高氯酸钠(为结晶剂) 7.5g 的 60mL 溶液中通入空气, 然后滴加 50mL 含 amp 6.30g(58.6mmol) 的溶液, 此过程中不断有褐色沉淀析出。滴加完毕后继续通空气 3h, 然后在冷藏室静置过夜。将结晶抽滤滤出, 所得结晶溶于过量浓盐酸 150mL, 在 90℃ 的水浴中加热分解, 溶液为褐色,

旋转蒸发浓缩, 将浓缩液吸附到 Dowex 50Wx 2(H<sup>+</sup>型, 200~400mesh)层析柱, 2mol·dm<sup>-3</sup> 盐酸为淋洗液, 收集得到第一带紫红色 (*trans* 1 = I), 第二带黄色 (*trans* 2 = II) 及第三带褐色 (为一多种物质的混合物, 目前还不能有效地分离), 分别浓缩后用 1.5mol·dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>(结晶剂)结晶。

## 2 结果和讨论

### 2.1 异构体的部分元素分析

两对称异构体 I 和 II 的 C, H, N 用 Carbo Erba 1106 型元素分析仪测定, 其 ZnCl<sub>4</sub> 盐实验值分别为: C, 32.99; H, 3.75; N, 12.24%; 31.66; H, 3.78; N, 12.14%; 按 [Co(amp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] (*M<sub>r</sub>* = 899.42) 分子式计算值为: C, 32.05; H, 3.59; N, 12.46%。

### 2.2 异构体的核磁共振碳谱

理论上该体系应有四个几何异构体 (参见图 1)。对于两个非对称异构体 *cis* 1 和 *cis* 2 (配合物阳离子中两个配位氯离子处于邻位), 由于配合物阳离子中无对称元素, 配体中个原子化学环境各不相同, 对应的 <sup>13</sup>C NMR 谱应显示出 12 个碳原子的共振峰。另外, 在异构体 (*cis* 2) 中存在 C-H... $\pi$  结构<sup>[7, 8]</sup>, 相应 <sup>1</sup>H NMR 谱中此质子的化学位移将向高场移动, 因此应能比较容易地区分它们。对于两个对称异构体 (I 和 II; 配合物阳离子中两个配位氯离

子处于对位), 其配合物阳离子均存在对称中心, 对应的 <sup>13</sup>C NMR 谱应显示出 6 个碳原子的共振峰。因此, 根据 <sup>13</sup>C NMR 谱容易识别非对称或对称异构体 (参见图 2)。如图 2 所示, 在相应的 <sup>13</sup>C NMR 谱, 仅能观察到两组各六个化学位移对应不相同的碳共振峰, 它们可能是体系中两个对称的异构体。

### 2.3 两对称异构体的二维核磁共振谱及其识别

对于两个对称异构体, 诸如元素分析、红外及紫外、质谱等方法很难有效指认它们。即便 <sup>13</sup>C 或 <sup>1</sup>H NMR 谱乃至键相关的二维核磁共振谱 (如 COSY) 也仅能反应出它们是不同的配合物以及提供指认一维谱中共振峰与相应原子关系的信息。

从图 1 已标记各质子的配离子结构示意图可知, 在异构体 I 和 II 中, 通过键相关的质子间相互关系是相同的, 都存在二元胺氨基上两个不等价的质子 H1/H2 (它们相互间亦相关) 与甲基上两个不等价的质子 H3/H4 (它们相互间亦相关) 间的键相关性, 吡啶环上质子 H5 与 H6、H6 与 H7、H7 与 H8 的键相关性, 由于质子 H3/H4 与 H5 相隔四个键, 一般观察不到它们的相关性 (注, 远程键相关谱仍可观察到), 差别仅在于各相应质子的化学位移不同。

但这些质子通过空间的相关性则有所不同, 如在异构体 I 中, 质子 H8 与氨基质子 H1/H2 在一相邻很近的空间区域, 在空间相关的 NOESY 谱中应观

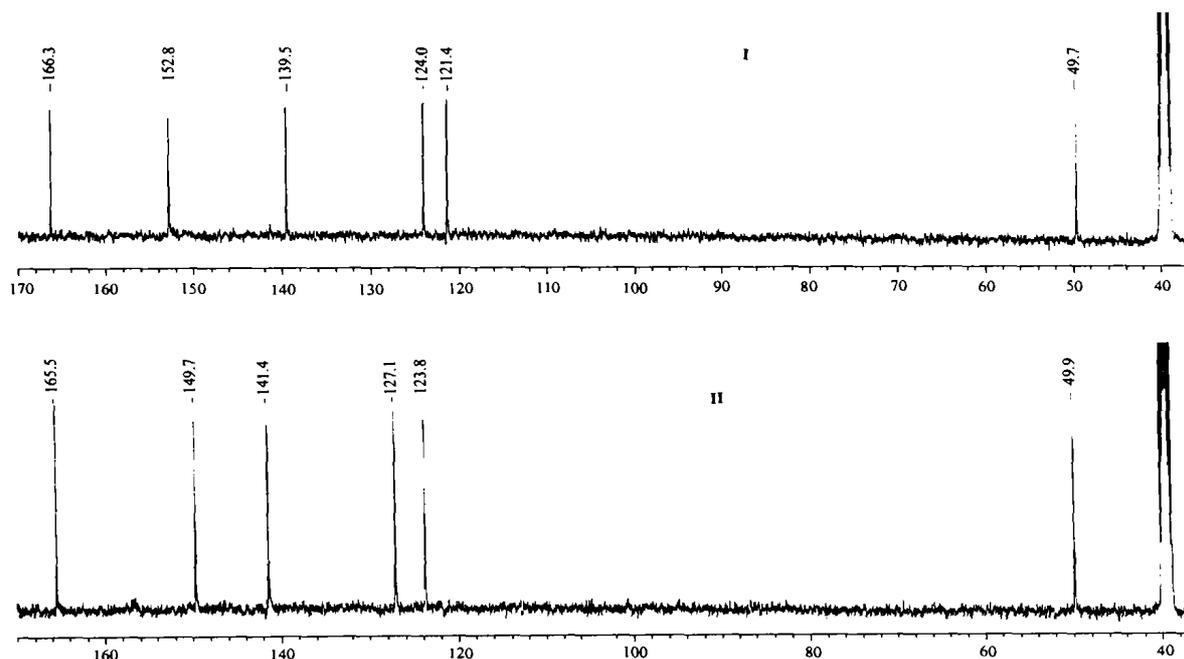


图 2 配合物 I 和 II 的 <sup>13</sup>C 核磁共振谱

Fig. 2 <sup>13</sup>C NMR spectra of the complexes I and II

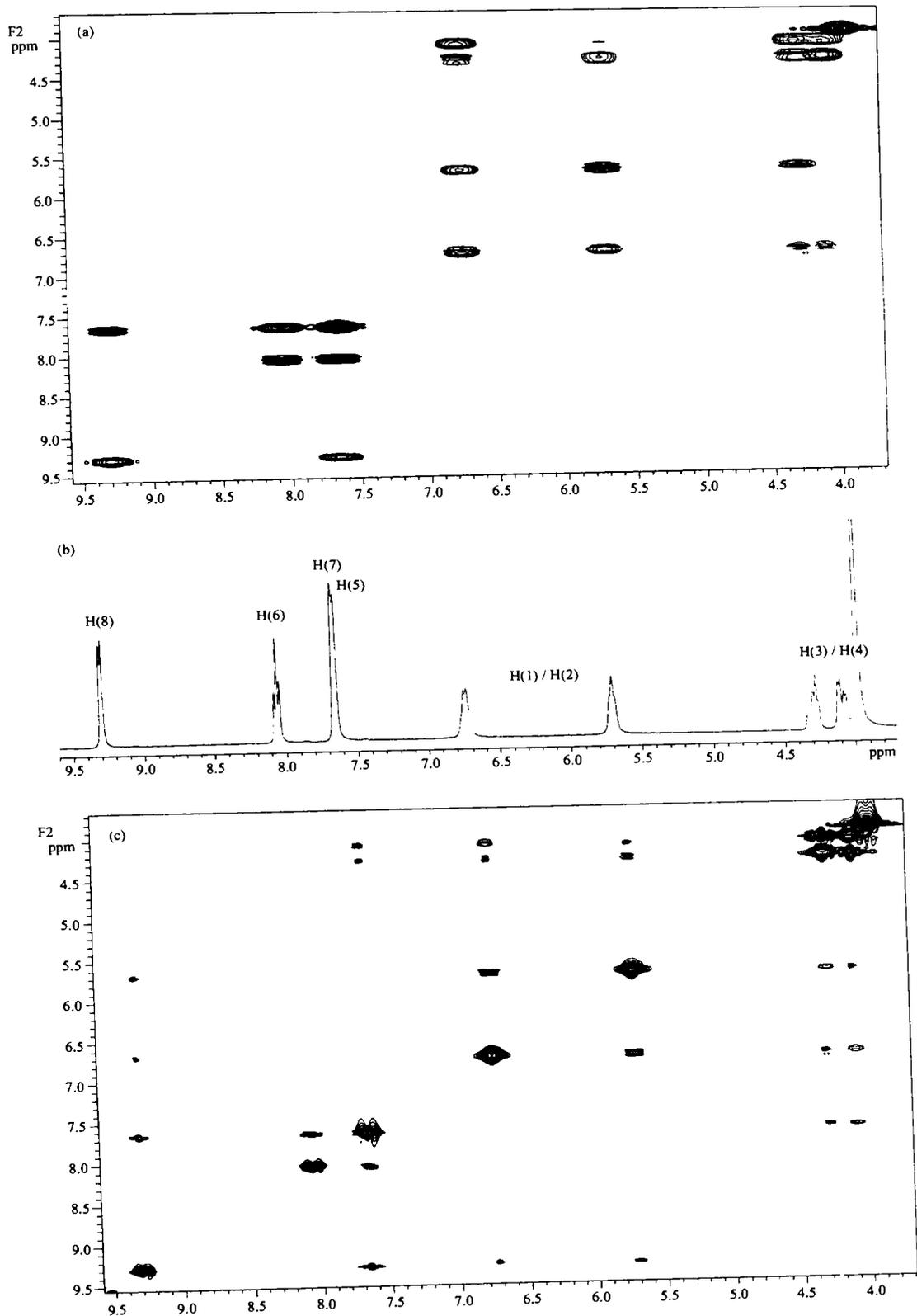


图 3 异构体 I 的 (a)gCOSY、(b) $^1\text{H}$  和 (c)NOESY 核磁共振谱  
Fig. 3 (a)gCOSY, (b) $^1\text{H}$  and (c)NOESY NMR spectra of the isomer I

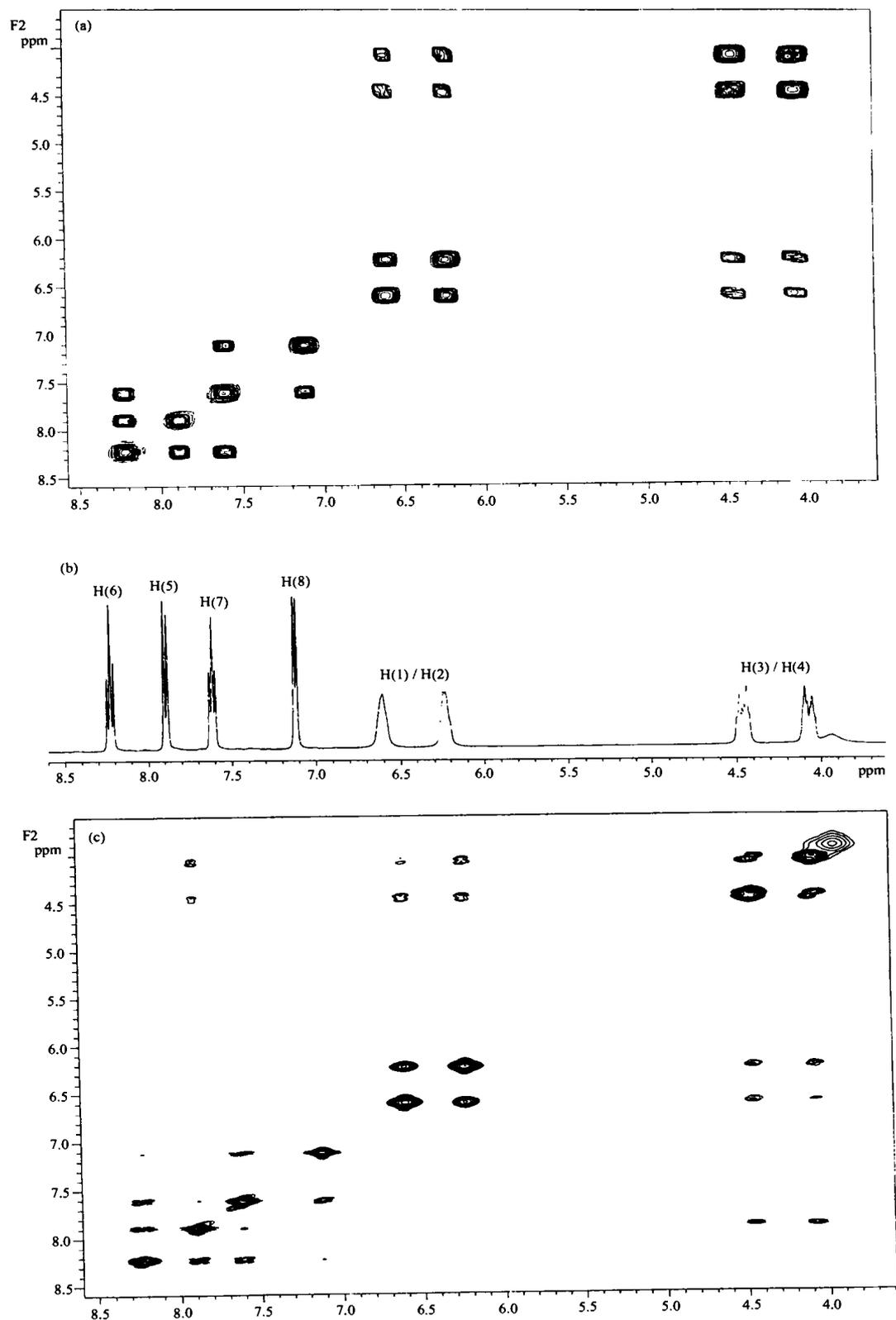


图 4 异构体 II 的 (a)gCOSY、(b) $^1\text{H}$  和 (c)NOESY 核磁共振谱  
Fig. 4 (a)gCOSY、(b) $^1\text{H}$  and (c) NOESY NMR spectra of the isomer II

察到它们的交叉峰,而这种空间相关性在异构体 II 中是不存在的。利用这一差别可容易地将异构体 I 和 II 加以区别。当然,在异构体 II 中,两个二元胺中的两个质子 H8 之间、两对 H1/H2 之间一定也存在通过空间的相关性,但它们相应等同出现在同一化学位移上,因此,NOESY 谱中观察不到它们的交叉峰。下面参照相应的二维谱图及氢谱,进行与特征相关性有关质子 H1、H2 及 H8 的指认,以便确认异构体。

每一个异构体的 NMR 谱图按 gCOSY、 $^1\text{H}$  NMR、NOESY 顺序排列。由  $^1\text{H}$  NMR 谱可知配合物中质子群分布的大体情况,参见图 3(b) 及图 4(b)。一般地说,amp 亚甲基上质子峰位于  $\delta = 4.0 \sim 4.5$ , 氨基的质子峰位于  $\delta = 4.5 \sim 6.8$ , 吡啶环上质子峰则在  $\delta = 7.0 \sim 9.5$  区域里。

对于异构体 I, 在图 3(a) 中观察到点 ( $\delta = 5.70, 6.74$ ) 或 ( $\delta = 6.74, 5.70$ ) 处的交叉峰表明了键相关的 H1 与 H2, 它们与 H3/H4 (高场方向的质子) 有交叉峰 ( $\delta = 4.10/4.29, 5.70/6.74$ ) 或 ( $\delta = 5.70/6.74, 4.10/4.29$ ), 而与吡啶环质子不相关。吡啶环上质子 H5 与 H6、H6 与 H7 (注: H5 与 H7 化学位移几乎重合)、H7 与 H8 的键相关性则由点 ( $\delta = 7.66, 8.06$ ) 或 ( $\delta = 8.06, 7.66$ ); ( $\delta = 8.06, 7.66$ ) 或 ( $\delta = 7.66, 8.06$ ); ( $\delta = 7.66, 9.29$ ) 或 ( $\delta = 9.29, 7.66$ ) 处的交叉峰反映出来; 二重峰对应于 H5 或 H8, 三重峰对应于 H6 或 H7, 只要确认其中任意一个质子, 就能完全归属这四个质子。但 DQF-COSY 还不能分辨它们。同理, 由图 4(a) 可知, 异构体 II 中 H1 与 H2 的交叉峰位于点 ( $\delta = 6.23, 6.62$ ) 或 ( $\delta = 6.62, 6.23$ ) 处; 它们与 H3/H4 的交叉峰出现在点 ( $\delta = 4.08/4.45, 6.23/6.62$ ) 或 ( $\delta = 6.62/6.23, 4.08/4.45$ ) 处。吡啶环质子群 H5、H6、H7 与 H8 的键相关性仅能表明它们相应化学位移依次为  $\delta = 7.12, 7.61, 8.23, 7.87$  或  $7.87, 8.23, 7.61, 7.12$ 。

从图 1 表示的结构示意图可知, 质子 H5 与 H3/H4 相距较近, 应具有空间相关性。它们在 NOESY 谱中的交叉峰的指认将是归属吡啶环上的各个质子的关键。在图 3(c) 中可观察到点 ( $\delta = 7.66, 4.10/4.29$ ) 或 ( $\delta = 4.10/4.29, 7.66$ ) 的交叉峰, 这意味着质子 H5 的化学位移在  $\delta = 7.66$  处, 另一对应质子 H8 的二重共振峰位于  $\delta = 9.29$  处。同

时在图 3(c) 中还可观察到点 ( $\delta = 9.29, 5.70/6.74$ ) 或 ( $\delta = 5.70/6.74, 9.29$ ) 处的交叉峰, 即质子 H8 与 H1/H2 通过空间相关, 这恰是异构体 (*trans* 1) 的特征空间相关性, 表明异构体 I 对应于图 1 中的异构体 (*trans* 1)。再看图 4(c), 点 ( $\delta = 7.87, 4.08/4.45$ ) 或 ( $\delta = 4.08/4.45, 7.87$ ) 处的交叉峰即归属了质子 H5, 因而质子 H8 的化学位移  $\delta = 7.12$ , 它与质子 H1/H2 并无空间相关性。这进一步支持了异构体 I 对应于图 1 中的异构体 *trans* 1 的结论, 同时也确认了异构体 II 应该对应于图 1 中的异构体 *trans* 2。

以上我们主要利用空间相关性的二维核磁共振谱 NOESY 解析了所得到的两个配合物可能是  $[\text{Co}(\text{amp})_2(\text{Cl})_2]_2[\text{ZnCl}_4]$  体系中两个对称异构体 I 和 II, 表明二维核磁共振技术可用于完成某些配合物及其异构体的指认, 这对我们对各异构体性质以及相互转化的研究是十分重要的。

## 参 考 文 献

- [1] States D. J., Haberkorn R. A., Ruben D. J. *J. Magn. Reson.*, **1982**, **48**, 286.
- [2] Aue W. P., Barthblidi E., Ernst E. E. *J. Chem. Phys.*, **1976**, **64**, 2229.
- [3] Grisinger C., Sorensen O. W., Ernst R. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 7227.
- [4] ZHU Qian-Jiang (祝黔江), TAO Zhu (陶 朱), ZHANG Jian-Xin (张建新), XU Yuan-Zhi (徐元植) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2000**, **58**(11), 1434.
- [5] ZHU Qian-Jiang (祝黔江), TAO Zhu (陶 朱), XUE Sai-Feng (薛赛凤), LUO Xu-Qiang (罗绪强), ZHANG Guang-Yi (张广义) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(1), 70.
- [6] YUAN Xun-Mo (袁勋模), ZHU Qian-Jiang (祝黔江), TAO Zhu (陶 朱), ZHANG Jian-Xin (张建新) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(1), 121.
- [7] LUO Xu-Qiang (罗绪强), TAO Zhu (陶 朱), XUE Sai-Feng (薛赛凤), ZHU Qian-Jiang (祝黔江), ZHANG Guang-Yi (张广义), ZHOU Zhong-Yuan (周忠远), ZHOU Xiang-Ge (周向葛) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, **18**(3), 259.
- [8] GUO Hui-Rui (郭辉瑞), TAO Zhu (陶 朱), ZHU Qian-Jiang (祝黔江), XUE Sai-Feng (薛赛凤) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, **18**(5), 435.

**Study on 2D NMR Spectra of Two Symmetrical Isomers in  $[\text{Co}(\text{amp})_2\text{Cl}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$  System**ZHANG Jian-Xin<sup>1</sup> GUO Hui-Ru<sup>2</sup> TAO Zhu<sup>\*·2</sup> ZHU Qian-Jiang<sup>2</sup> LUO Xu-Qiang<sup>2</sup><sup>(1</sup> Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province, Guiyang 550025)<sup>(2</sup> Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

The two symmetrical isomers in  $[\text{Co}(\text{amp})_2\text{Cl}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$  (amp = 2-(Aminomethyl)pyridine) system were synthesized by general oxidation method and were separated by chromatography and recrystallization method. Their configurations were assigned by using 2D NMR techniques, particularly the NOESY NMR spectra. Solvent used was  $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$  with the central peak of the  $\text{CD}_3$  septet as the reference ( $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$  39.37;  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  2.49 relative to  $\text{SiMe}_4$ ). Cation exchange media used was Dowex 50Wx 2 ( $\text{H}^+$  form, 200 ~ 400mesh; Biorad).

**Keywords:** Co(III) complexes    symmetrical isomer    2D NMR spectra