

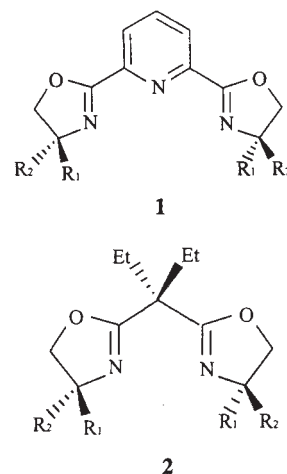
## 手性二噁唑啉吡啶铁和镍配合物的制备与表征

靳立人\* 郑剑峰 黄世俊 黄培强

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 二噁唑啉 二噁唑啉吡啶 二噁唑啉吡啶铁配合物 二噁唑啉吡啶镍配合物  
分类号: O614.81+1 O614.81+3

手性催化剂的催化不对称合成是获得光活性手性化合物的重要手段之一。作为不对称催化反应研究中的一个关键因素是合成手性配体和手性催化剂。在大量的手性配体的制备和不对称催化筛选中发现手性二噁唑啉是一类具有高催化不对称诱导活性的手性配体。由于这类化合物易于制备, 原料来源丰富(主要原料各种  $\beta$ -氨基醇可以由氨基酸还原制得), 近十多年来, 各种不对称的手性二噁唑啉制备及其金属配合物的不对称催化反应有大量的报道<sup>[1]</sup>。随着手性二噁唑啉金属配合物催化的工业应用的考虑, 相对较高的催化剂-底物的比例(通常物质的量比为 1% ~ 10%)限制了其产业化应用。为了便于催化剂的分离和回收, 近年来, 有关非均相手性二噁唑啉金属配合物催化剂及其不对称催化活性的研究引起极大的关注<sup>[2]</sup>。手性二噁唑啉作为配体已成功用于许多不对称催化反应, 包括: 环丙烷化反应<sup>[3]</sup>, 狄尔斯-阿耳达反应<sup>[4]</sup>, 烯丙位烃化反应<sup>[5]</sup>, 偶联反应<sup>[6]</sup>, 重排反应<sup>[7]</sup>, 加成反应<sup>[8]</sup>等。与手性二噁唑啉配体构成的催化体系中, 过渡金属: 铜、铁、镍、钌、铑、钐、钛、锌等被用于不对称催化反应的尝试, 并显示具有良好的不对称催化功能。已报道的大量的二噁唑啉金属配合物的不对称催化反应研究中, 通常采用的方法是将金属与手性二噁唑啉按一定比例混合构成的催化体系进行不对称催化反应的探索, 有关二噁唑啉金属配合物的分离、结构分析相对报道较少。本文选择了三齿型的二噁唑啉吡啶(1)和二齿型的二噁唑啉(2)两类手性配体, 用镍、铁两种



金属, 研究了二噁唑啉金属配合物的稳定性和配合物结构特性。

## 1 实验部分

分析测试仪器: 熔点用 Yanaco MP-500 显微熔点测定仪。红外光谱用 Nicolet Avatar 360 FT-IR 傅立叶红外分光光度计或 Shimadzu IR-408 红外分光光度计, 波数 ( $\nu$ ) 单位为 ( $\text{cm}^{-1}$ )。紫外光谱 (UV) 用 DU-7400 紫外光谱仪。核磁共振谱使用 Varian unity + 500 或 Varian unity + 300, 内标为四甲基硅烷。质谱使用 Finnigan Mat-GCQ (直接进样), 或 Hewlett-Packard 5889A, ESI 电离, 在离子源 200 $^{\circ}\text{C}$  下测定, 用质荷比 ( $m/z$ ) 和相对强度 (%) 表示。旋光用 Perkin-Elmer 341 微量旋光仪测定。元素分析用 EA1110 型 CHNS-O 元素分析仪测定。光电能谱用

收稿日期: 2003-04-10。收修改稿日期: 2003-06-09。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29772029), 福建省自然科学基金资助项目 (No. C991002) 和教育部骨干教师基金资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: lirenjinxm@hotmail.com

第一作者: 靳立人, 46 岁, 博士, 教授; 研究方向: 有机金属络合物及其不对称催化。

Varian CARY 50 Bio 光电能谱仪测定。

### 1.1 2,6-二(4R-苯基-4,5-二氢咪唑)吡啶氯化镍(3a)

2,6-二(4R-苯基-4,5-二氢咪唑)吡啶(0.037 g, 0.1 mmol, 1 eq)与六水合氯化镍(0.023 g, 0.1 mmol, 1 eq)混合于瓶中。氮气保护,加无水乙醇 3 mL,加热回流 2 h。生成蓝色悬浊液。浓缩至干。得到 50 mg 蓝色固体。收率 100%。m. p. 280°C(分解)。 $[\alpha]^{20}_D = +44.3$ (C = 1.03, CH<sub>3</sub>OH)。UV(nm): 264, 315。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3028w, 2894ww, 1651s, 1568s, 1452m, 1354m, 1308m, 1240m, 1163s, 983s, 749m, 700s。MS(ESI): 427([(11a)·Ni]<sup>+</sup>, 12), 462([(11a)·NiCl]<sup>+</sup>, 47), 831([(11a)<sub>2</sub>·NiCl]<sup>+</sup>, 100), 959([(11a)<sub>2</sub>·Ni<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10)。MS<sub>2</sub>(ESI): 498(MH<sup>+</sup>)。元素分析(%)按 C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·NiCl<sub>2</sub>(499.04)计算值: C, 55.4, H, 3.84, N, 8.42; 实验值: C, 55.2, H, 4.03, N, 8.47。

### 1.2 2,6-二(4R-苯基-4,5-二氢咪唑)吡啶氯化亚铁(4a)

2,6-二(4R-苯基-4,5-二氢咪唑)吡啶(74 mg, 0.2 mmol, 1 eq)与四水合氯化亚铁(40 mg, 0.2 mmol, 1 eq)置于瓶中。氮气保护,加无水乙醇 3 mL。加热回流 2 h。冷却。抽滤。干燥。得到 59 mg 紫红色粉末(结晶 I)。将滤液浓缩至干,得到 39 mg 紫红色固体(结晶 II)。结晶 I 和结晶 II 经鉴定系同样化合物。总收率 99%。m. p. 215°C(分解)。UV(nm): 253, 298。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3073w, 3032w, 1641m, 1622w, 1574, 1396s, 1272m, 1200m, 974w, 930m, 748m, 703m。MS(ESI): 425([(11a)·Fe]<sup>+</sup>, 75), 460([(11a)·FeCl]<sup>+</sup>, 48), 775(100), 829([(11a)<sub>2</sub>·FeCl]<sup>+</sup>, 78), 955([(11a)<sub>2</sub>·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5)。MS<sub>2</sub>(ESI): 496(MH<sup>+</sup>)。元素分析(%)按 C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·FeCl<sub>2</sub>(496.18)计算值: C, 55.68, H, 3.86, N, 8.47; 实验值: C, 55.49, H, 3.76, N, 8.32。

同样方法制得如下配合物:

### 1.3 2,6-二(4S-苄基-4,5-二氢咪唑)吡啶氯化镍(3b)

黄绿色固体。收率 97%。m. p. 250°C(分解)。 $[\alpha]^{20}_D = +26.0$ (C = 0.76, CH<sub>3</sub>OH)。UV(nm): 266, 316。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3363m, 1652m, 1635w, 1584s, 1489w, 1397s, 1278m, 1203m, 970w, 937m, 750m, 704m。MS(ESI): 427(100), 490([(11e)·NiCl]<sup>+</sup>,

10), 887([(11e)<sub>2</sub>·NiCl]<sup>+</sup>, 27), 1015([(11e)<sub>2</sub>·Ni<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2)。MS<sub>2</sub>(ESI): 525(MH<sup>+</sup>)。元素分析(%)按 C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·NiCl<sub>2</sub>(527.07)计算值: C, 56.97, H, 4.40, N, 7.97; 实验值: C, 56.79, H, 4.53, N, 7.89。

### 1.4 2,6-二(4S-苄基-4,5-二氢咪唑)吡啶氯化亚铁(4b)

紫红色固体。收率 99%。m. p. 229°C(分解)。UV(nm): 272。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3081w, 3028w, 2925w, 1643w, 1624w, 1574s, 1400s, 1281m, 1201w, 976w, 940m, 830w, 747w, 699w。MS(ESI): 488([(11e)·FeCl]<sup>+</sup>, 12), 831(100), 885([(11e)<sub>2</sub>·FeCl]<sup>+</sup>, 23), 955([(11e)<sub>2</sub>·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 3)。MS<sub>2</sub>(ESI): 456(MH<sup>+</sup>)。元素分析(%)按 C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·FeCl<sub>2</sub>(524.22)计算值: C, 57.28, H, 4.42, N, 8.02; 实验值: C, 57.39, H, 4.51, N, 7.90。

### 1.5 2,6-二(4S-异丁基-4,5-二氢咪唑)吡啶氯化镍(3c)

蓝色固体。收率 93%。m. p. 185°C(分解)。 $[\alpha]^{20}_D = +69.9$ (C = 0.34, CH<sub>3</sub>OH)。UV(nm): 267, 311。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2957s, 2929m, 1647w, 1629w, 1579s, 1396s, 1274m, 1200w, 970w, 930w, 754w, 671w。MS(ESI): 359(100), 422([(11f)·NiCl]<sup>+</sup>, 34), 751([(11f)<sub>2</sub>·NiCl]<sup>+</sup>, 78), 879([(11f)<sub>2</sub>·Ni<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 4)。MS<sub>2</sub>(ESI): 456(MH<sup>+</sup>)。元素分析(%)按 C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·NiCl<sub>2</sub>(459.03)计算值: C, 49.71, H, 5.92, N, 9.15; 实验值: C, 49.79, H, 6.08, N, 9.03。

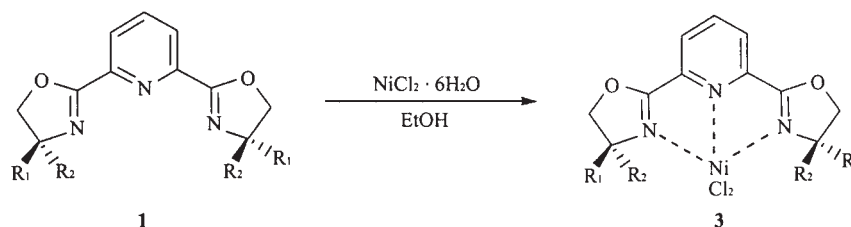
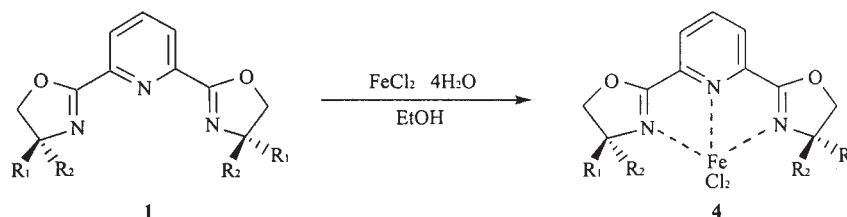
### 1.6 2,6-二(4S-异丁基-4,5-二氢咪唑)吡啶氯化亚铁(4c)

紫红色固体。收率 96%。m. p. 174°C(分解)。UV(nm): 269, 345。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2957s, 2931m, 2867m, 1650m, 1578s, 1386s, 1266w, 1198w, 967w, 928m, 836w, 754w, 672w。MS(ESI): 359, (100), 385([(11f)·Fe]<sup>+</sup>, 5), 420([(11f)·FeCl]<sup>+</sup>, 53), 749([(11f)<sub>2</sub>·FeCl]<sup>+</sup>, 56), 876([(11f)<sub>2</sub>·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 8)。MS<sub>2</sub>(ESI): 456(MH<sup>+</sup>)。元素分析(%)按 C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·FeCl<sub>2</sub>(456.18)计算值: C, 50.03, H, 5.97, N, 9.21; 实验值: C, 50.09, H, 6.04, N, 9.19。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二咪唑啉吡啶铁和镍配合物的制备

水合氯化镍与配体 **1** 在无水乙醇溶剂中加热回流,反应液由水合氯化镍溶液的绿色转变成浅蓝

(1a:  $R_1 = H, R_2 = Ph$ ; 1b:  $R_1 = Bn, R_2 = H$ ; 1c:  $R_1 = i-Bu, R_2 = H$ )

色。抽滤析出的固体或减压浓缩蒸去溶剂得到配合物 3。氯化镍配合物 3 易溶于甲醇, 溶于乙醇, 不溶于乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲烷、丙酮、苯等溶剂。硅胶薄层层析鉴定, 甲醇为展开剂, 显示在在原点附近的一长条形展开带。中性氧化铝薄层层析, 甲醇为展开剂, 结果与硅胶薄层层析相同。配合物 3 的熔点(分解)明显高于相应的配体的熔点。

同法合成氯化亚铁类配合物 4。水合氯化亚铁与配体在无水乙醇溶剂中加热反应, 反应液由水合氯化亚铁溶液的浅绿色转变成紫红色。硅胶薄层层析鉴定(展开剂: 甲醇)和中性氧化铝薄层层析鉴定(展开剂: 甲醇), 结果与氯化镍配合物现象相同。溶解性能也基本相同。氯化亚铁配合物 4 的熔点(分解)明显高于相应的配体的熔点。

配合物的稳定性观察: 所合成的配合物干燥密封保存。在溶液状态, 如氯化镍配合物 3a( $R_1 = H, R_2 = Ph$ )的甲醇溶液, 室温 4d 开始变质。氯化亚铁配

合物 4a( $R_1 = H, R_2 = Ph$ )的甲醇溶液, 室温 10d 开始变质, 在  $-20^{\circ}\text{C}$  可以保存 40d。

尝试用二齿型的二噁唑啉配体 2 与氯化镍或氯化亚铁反应, 制备相应的配合物。结果并没有形成稳定的配合物。反应液颜色没有明显改变。用硅胶薄层层析鉴定可以检出大量配体存在。

## 2.2 二噁唑啉吡啶铁和镍配合物的结构表征

三种三齿型的二噁唑啉吡啶配体分别与氯化镍或氯化亚铁制得 6 个配合物。用红外光谱, 紫外光谱、质谱和光电能谱分析和元素分析进行结构分析。

紫外光谱分析: 当配体与镍或铁离子形成金属配合物后, 紫外吸收均向长波方向移动, 摩尔吸光系数变小(表 1)。

红外光谱分析: Segl'a 曾经报道<sup>[9]</sup>单噁唑啉吡啶氯化镍配合物红外光谱吸收峰数据。噁唑啉的  $\nu_{C-N}$  为  $1360\text{cm}^{-1}$ , 当与金属配位后,  $\nu_{C-N}$  向高波数

表 1 二噁唑啉吡啶及其配合物的紫外光谱数据比较

Table 1 UV Data of Bis(oxazolinylpyridine) and Nickel (II) and Iron (II) Complexes

compound	wavelength/nm	molar absorption coefficient $/( \times 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} )$	wavelength/nm	molar absorption coefficient $/( \times 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} )$
1a	241	14.02	283	10.73
3a(1a + NiCl <sub>2</sub> )	264	9.65	315	2.62
4a(1a + FeCl <sub>2</sub> )	253	9.17	298	3.96
1b	246	11.82	284	10.09
3b(1b + NiCl <sub>2</sub> )	266	11.01	316	3.16
4b*(1b + FeCl <sub>2</sub> )	272	—	—	—
1c	243	1.04	284	7.92
3c(1c + NiCl <sub>2</sub> )	267	6.66	311	1.97
4c(1c + FeCl <sub>2</sub> )	269	9.09	345	3.87

表 2 二噁唑啉吡啶及其配合物的主要红外光谱数据比较

Table 2 IR data of Bis(oxazolinyipyridine) and Nickel (II) and Iron (II) Complexes

	stretching vibration between carbon and nitrogen		stretching vibration of ring	
	$\nu(\text{C}=\text{N}-)$	$\nu(\text{C}-\text{N} =)$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	
<b>1a</b>	1651s	1354m	1240m	1163s
<b>3a(1a + NiCl<sub>2</sub>)</b>	1647w 1627w	1397s	1271m	1202m
<b>4a(1a + FeCl<sub>2</sub>)</b>	1640m 1622w	1396s	1272m	1200m
<b>1b</b>	1658m 1636s	1361w	1242m	1165m
<b>3b(1b + NiCl<sub>2</sub>)</b>	1652w 1635w	1397s	1278m	1203m
<b>4b(1b + FeCl<sub>2</sub>)</b>	1643w 1624w	1400s	1281m	1201m
<b>1c</b>	1660s	1365w	1234m	1159m
<b>3c(1c + NiCl<sub>2</sub>)</b>	1647w 1629w	1396s	1274m	1200m
<b>4c(1c + FeCl<sub>2</sub>)</b>	1650bm	1387s	1266m	1198m

位移至  $1396\text{cm}^{-1}$ 。而 1-2 位碳氧键与 3-4 位碳氧键键力都变大。键力常数  $K$  升高从而使其配合物相应吸收峰向高频长波数方向位移。 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  的吸收经过金属与氮配位后, 略向低波数位移, 尤其特征的是强度显著减弱。

可能配体与金属形成配合物后, 噁唑啉环上 2-3 位碳氮键由于双键被削弱, 吸收峰强度变弱。本文所合成的配合物的红外光谱分析显示与配体的红外光谱也有同样的显著变化。各组主要红外光谱数据比较见表 2。

质谱分析 (ESI): 经过质谱分析, 一级谱均没有找到分子离子峰, 氯化镍或氯化亚铁的配合物均存在 (P 为配体)  $[\text{P} \cdot \text{Ni}]^+$ 、 $[\text{P} \cdot \text{NiCl}]^+$ 、 $[\text{P}_2 \cdot \text{NiCl}]^+$ 、 $[\text{P}_2 \cdot \text{Ni}_2\text{Cl}_3]^+$ 、 $[\text{P} \cdot \text{Fe}]^+$ 、 $[\text{P} \cdot \text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{P}_2 \cdot \text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{P}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_3]^+$  质荷比数的峰。这些现象与文献<sup>[10]</sup> 报道的单噁唑啉吡啶镍配合物质谱结果相同。二级质谱 (MS2) 可检测到这些金属配合物的  $\text{MH}^+$  离子峰。

光电子能谱分析: 镍的  $2p_{2/3}$  的 BEs 为 854

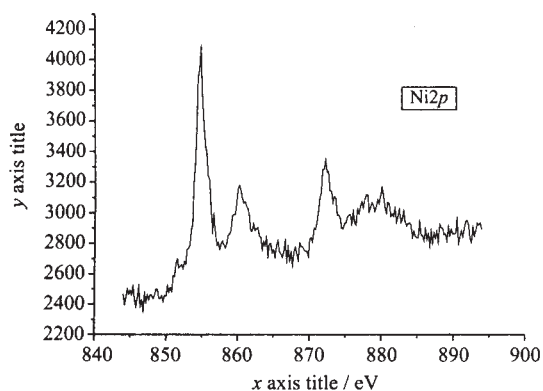


图 1 镍(II)配合物 3b 的光电子能谱  
Fig. 1 XPS of Nickel (II) complex 3b

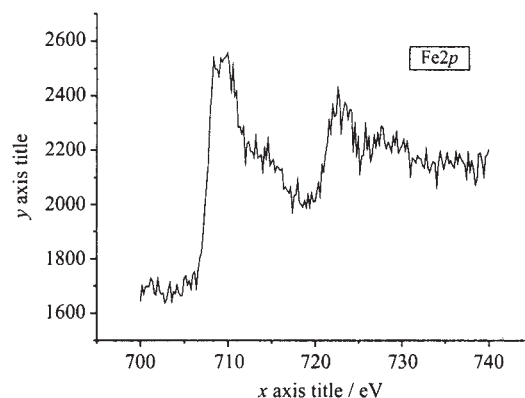


图 2 铁(II)配合物 4a 的光电子能谱  
Fig. 2 XPS of Iron (II) complex 4a

eV。铁的  $2p_{2/3}$  的 BEs 为 710eV。

比旋度测定: 测定氯化镍或氯化亚铁配合物的比旋度发现: 氯化镍配合物用钠灯可测得比旋度数据 (见实验部分); 氯化亚铁配合物用钠灯和汞灯测试, 由于颜色太深, 无法测试。

## 参 考 文 献

- [1] Ghosh A. K., Mathivanan P., Cappiello J. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, *9*, 1.
- [2] Rechavi D., Lemaire M. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3467.
- [3] (a) Burguete M. I., Fraile J. M., Garcia J. I. et al *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8893;  
(b) Ostergaard N., Jensen J. F., Tanner D. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 6083.
- [4] Park J. K., Kim S. W., Hyeon T. et al *Tetrahedron: Asymmetry*, **2001**, *12*, 2931.
- [5] Pericas M. A., Puigjaner C., Riera A. et al *Chem-Eur. J.*, **2002**, *8*, 4164.

- [6] McManus H. A., Guiry P. J. *J. Org. Chem.*, **2002**, **67**, 4259.  
8566.
- [7] Ammar H. B., Le Notre J., Salem M. et al *J. Organomet. Chem.*, **2002**, **662**, 63.
- [8] Schirmer M., Seitz M., Kaiser A. et al *Org. Lett.*, **2001**, **3**, 901.
- [9] Segl'a P. Jamnicky M. *Inorganica Chimica Acta*, **1993**, **205**, 221
- [10] Lloyd-Jones G. C., Butts C. P. *Tetrahedron*, **1998**, **54**, 901.

## Preparation and Characterization of Chiral Bis(oxazolinyipyridine) Nickel (II) and Iron (II) Complexes

JIN Li-Ren\* ZHENG Jian-Feng HUANG Shi-Jun HUANG Pei-Qiang  
(Department of Chemistry., Xiamen University. Xiamen 361005)

Tridentate bis(oxazolinyipyridine) (**1**) reacted with nickel chloride or ferrous chloride in anhydrous ethanol to form bis(oxazolinyipyridine) Nickel (II) and Iron (II) complexes. The stable solid complexes were characterized with IR, UV, MS, XPS and elemental analysis. No stable complexes were formed with bidentate bis(oxazoline) (**2**) instead of bis(oxazolinyipyridine).

**Keywords:** bis(oxazoline) bis(oxazolinyipyridine) bis(oxazolinyipyridine)nickel complex  
bis(oxazolinyipyridine)iron complex