



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103804429 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201410088346. 1

审查员 张洁

(22) 申请日 2014. 03. 12

(73) 专利权人 罗梅

地址 230009 安徽省合肥市合肥工业大学南区 151 信箱合肥市屯溪路 193 号

(72) 发明人 罗梅

(51) Int. Cl.

C07F 15/06(2006. 01)

C07C 205/04(2006. 01)

C07C 201/06(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102936204 A, 2013. 02. 20,

CN 102718783 A, 2012. 10. 10,

CN 103467311 A, 2013. 12. 25,

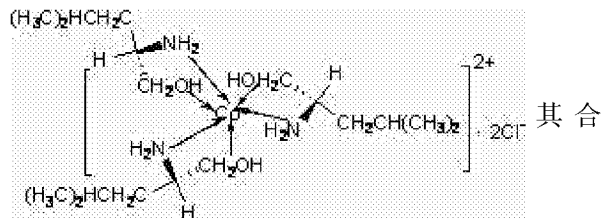
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种手性亮氨酸钴配合物

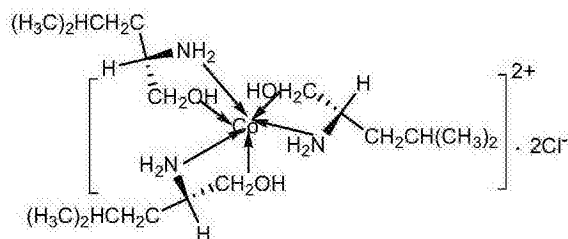
(57) 摘要

一种手性钴配合物, 其化学式如下:



成方法是用 50mol% 六水合氯化钴做催化剂, 2- 氰基苯甲腈 50mmol, L- 亮氨酸 11. 5g, 用 50mL 氯苯做溶剂, 回流反应 72 小时, 静置 3 天后, 得单晶二氯化三 [(R)- 亮氨酸] 钴配合物, 用石油醚充分冲洗 3-4 次, 真空干燥 30min, 得到较纯的目标产物。该配合物在苯甲醛的亨利反应中显示了一定的催化性能。

1. 一种手性钴配合物,其化学式如下:



(I)。

2. 权利要求 1 所述的配合物 (I), 在 293(2)k 温度下, 在牛津 X- 射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 MoK α 射线, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, 以 $\omega-\theta$ 扫描方式收集衍射数据, 其特征在于晶体属斜方晶系, 空间群 P2(1)2(1)2(1), $a=11.1937(14) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$; $b=14.862(2) \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ$; $c=15.885(3) \text{ \AA}$, $\gamma=90^\circ$ 。

3. 权利要求 1 所述的配合物 (I) 的合成方法, 包括合成和分离, 所述的合成用 50mol% 六水合氯化钴做催化剂, 2- 氰基苯甲腈 50mmol, L- 亮氨酸 11.5g, 用 50mL 氯苯做溶剂, 回流反应 72 小时, 静置 3 天后, 得单晶二氯化三 [(R)- 亮氨酸] 钴配合物。

一种手性亮氨酸钴配合物

[0001] 一、技术领域

[0002] 本发明涉及一种新化合物及其制备方法,特别涉及一种钴化合物及其制备方法,确切地说是一种手性 L-亮氨酸氯化钴配合物的制备及合成方法。

[0003] 二、背景技术

[0004] 手性氨基醇铜配合物是重要的催化剂和医药化工产品,其作为催化剂手性氨基醇铜配合物是重要的催化剂和医药化工产品,其作为催化剂在二乙基锌与苯甲醛对映选择性加成反应等反应中有较好的催化效果。【1-3】

[0005] 参考文献:

[0006] 手性氨基醇钴配合物是重要的催化剂和医药化工产品,其作为催化剂在不对称 Henry 反应,二乙基锌与苯甲醛对映选择性加成反应等反应中有较好的催化效果。【1-6】

[0007] 参考文献:

[0008] 1. Asymmetric hydrogenation catalyzed by bis(dimethylglyoximate)cobalt(II)-achiral base complex and chiral amino alcohol conjugated systems. Oxidoreductase model with enantioselectivity, Ohgo, Yoshiaki; Natori, Yukikazu; Takeuchi, Seiji; Yoshimura, Juji, Chemistry Letters (1974), (11), 1327-30.

[0009] Synthesis, structure and acid-base properties of cobalt(III) complexes with aminoalcohols tepanenko, O. N.; Reiter, L. G. Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition), (1992), 58(12), 1047-54.

[0010] 3. Cobalt(III) mono- and trinuclear complexes with O,N-chelating aminoalcohols apanadze, T. Sh.; Gulya, A. P.; Novotortsev, V. M.; Ellert, O. G.; Shcherbakov, V. M.; Kokunov, Yu. V.; Bushaev, Yu. A. Koordinatsionnaya Khimiya (1991), 17(7), 934-40.

[0011] 4. Magnetic properties of cobalt complexes with amino alcohols, Evreev, V. N.; Bogdanov, A. P. 13 Vses. Chugaev. Soveshch. po Khimii Kompleks. Soedin., 1978 (1978), 137.

[0012] 5. Synthesis, stereochemistry, and reactions of cobalt(III) complexes with amino alcohol ligands

[0013] Okamoto, Martha S. No Corporate Source data available | (1974), 146 pp.

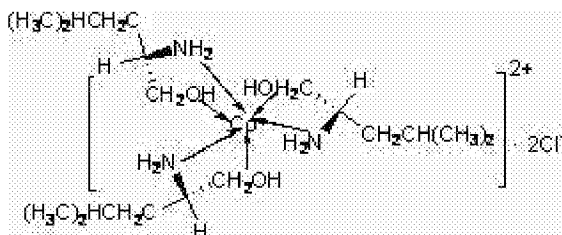
[0014] 6. Synthesis and properties of isomeric tris(N-[2-hydroxyethyl]ethylenediamine)cobalt(III) and tris(N-[2-hydroxypropyl]ethylenediamine)cobalt(III) chlorides, arpeiskaya, E. I.; Kukushkin, Yu. N.; Trofimov, V. A.; Yakovlev, I. P., Zhurnal Neorganicheskoi Khimii (1971), 16(7), 1960-4.

[0015] 三、发明内容

[0016] 本发明旨在提供手性 三 [(S)-亮氨酸] 氯化钴配合物。所要解决的技术问题是进一步合成得到目标产物。

[0017] 本发明所称的手性化合物的制备是由 2-氰基苯甲腈与 L-亮氨酸及六水合氯化钴作用,由以下化学式所示的化合物:

[0018]



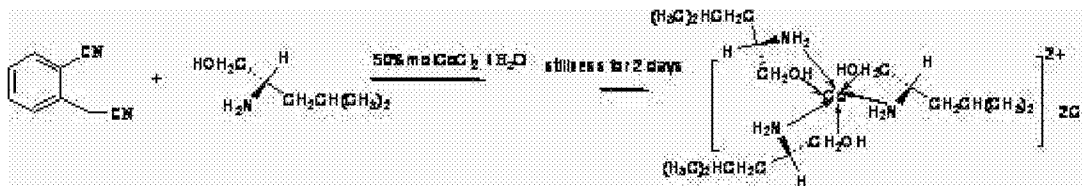
[0019] (I)。

[0020] 化学名称:三[(S)-亮氨酸]氯化钴配合物,简称配合物(I)。该配合物在苯甲醛的亨利反应中显示了较好的催化性能,其转化率达 45.4%。

[0021] 本合成方法包括合成和分离,所述的合成用 50 mol% 六水合氯化钴做催化剂,2-氰基苯甲腈 50 mmol, L-亮氨酸 11.5 g,用 50mL 氯苯做溶剂,回流反应 72 小时,静置 3 天后,得单晶二氯化三[(R)-亮氨酸]钴配合物,用石油醚充分冲洗 3-4 次,真空干燥 30min,得到较纯的目标产物。

[0022] 合成反应如下:

[0023]



[0024] 本合成方法一步得到目标产物,工艺简单,操作方便。

[0025] 四、附图说明

[0026] 图 1 是手性三[(S)-亮氨酸]氯化钴配合物的单晶 X-衍射图。

[0027] 五、具体实施方式

[0028] 手性三[(S)-亮氨酸]氯化亚铜配合物的制备:

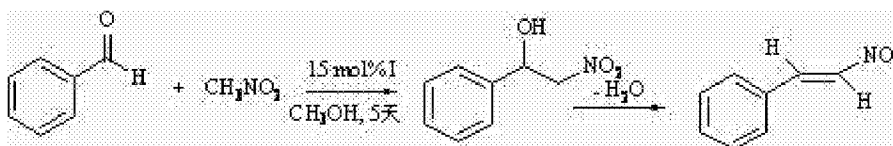
[0029] 称取 3.8337ml(0.03mol)L-亮氨酸和 1.7048g(0.01mol)二水合氯化铜放入 100ml 圆底烧瓶中,在加入 30ml 甲醇做反应溶剂,加热回流搅拌 48h。反应结束后立即用锥形瓶热过滤,旋干部分液体,常温下静置,两天后出现蓝色的晶体。对产物用石油醚和正己烷冲洗 3 次,真空干燥 30min 后的目标产物,产率为 73%。熔点为 164-166° C; $[\alpha]_D^{25} = -415.9^\circ$ ($c = 0.033$, CH₃OH), 元素分析(C₁₈H₄₅CoN₃O₃Cl₂),理论值为 C:45.95%; H:9.00%; N:8.93%。实测值 C:45.85%; H:8.61%; N:8.74%。3146, 2958, 2565, 1590, 1492, 1469, 1389, 1369, 1160, 1119, 1079, 1027, 986, 887, 723, 681, 639, 593。

[0030] 化合物的晶体数据:

[0031] 经验式	C ₁₈ H ₄₅ N ₃ O ₃ Cl ₂ Co
[0032] 分子量	481.40
[0033] 温度	140 (2) K
[0034] 波长	0.71073 Å
[0035] 晶系, 空间群	单斜晶系, P2(1)2(1)2(1)

[0036]	晶胞参数	a = 11.1937(19) Å	alpha = 90deg.
[0037]		b = 14.862(3) Å	beta = 90deg.
[0038]		c = 15.885(3) Å	gamma = 90deg.
[0039]	体积	2642.7 (8) Å ³	
[0040]	电荷密度	4, 1.210 Mg/m ³	
[0041]	吸收校正参数	0.871 mm ⁻¹	
[0042]	单胞内的电子数目	1036	
[0043]	晶体大小	0.35x 0.29x 0.22 mm	
[0044]	Theta 角的范围	1.88 to 30.84	
[0045]	HKL 的指标收集范围	-16<=h<=15, -21<=k<17, -22<=l<=22	
[0046]	收集 / 独立衍射数据	27119/ 8230 [R(int) = 0.0945]	
[0047]	theta = 30.5 的数据完整度	99.3 %	
[0048]	吸收校正的方法	多层扫描	
[0049]	精修使用的方法	F ² 的矩阵最小二乘法	
[0050]	数据数目 / 使用限制的数目 / 参数数目	8230/0/254	
[0051]	精修使用的方法	0.958	
[0052]	衍射点的一致性因子	R1 = 0.0504, wR2= 0.1055	
[0053]	可观察衍射的吻合因子	R1 = 0.0783, wR2 = 0.1190	
[0054]	绝对构型参数	0.009 (16)	
[0055]	差值傅里叶图上的最大峰顶和峰谷	0.729 and -0.618 e. Å ⁻³	
[0056]	晶体典型的键长数据 :		
[0057]	Co(1)-N(1)	2.111(3)	
[0058]	Co(1)-N(3)	2.120(2)	
[0059]	Co(1)-N(2)	2.123(2)	
[0060]	Co(1)-O(3)	2.132(2)	
[0061]	Co(1)-O(2)	2.138(2)	
[0062]	Co(1)-O(1)	2.149(2)	
[0063]	晶体典型的键角数据		
[0064]	N(1)-Co(1)-N(3)	96.86(10)	
[0065]	N(1)-Co(1)-N(2)	96.12(10)	
[0066]	N(3)-Co(1)-N(2)	97.35(9)	
[0067]	N(1)-Co(1)-O(3)	171.23(9)	
[0068]	N(3)-Co(1)-O(3)	79.64(9)	
[0069]	N(2)-Co(1)-O(3)	92.31(10)	
[0070]	N(1)-Co(1)-O(2)	92.38(9)	
[0071]	N(3)-Co(1)-O(2)	170.66(9)	
[0072]	N(2)-Co(1)-O(2)	80.28(9)	
[0073]	O(3)-Co(1)-O(2)	91.40(8)	
[0074]	N(1)-Co(1)-O(1)	79.47(10)	

- [0075] N(3)-Co(1)-O(1) 91.30(9)
 [0076] N(2)-Co(1)-O(1) 170.73(9)
 [0077] O(3)-Co(1)-O(1) 92.51(9)
 [0078] O(2)-Co(1)-O(1) 91.70(9)
 [0079] C(2)-N(1)-Co(1) 109.2(2)
 [0080] (三)、亨利反应应用
 [0081] (E)- β -硝基苯乙烯的制备
 [0082]



[0083] 取 0.15mmol 的配合物催化剂(I) 催化用量为 20% 于 25mL 的小烧瓶中, 加入 2 毫升无水甲醇溶液, 然后, 向上述溶液中加入 0.1mL 的苯甲醛与 0.5mL 的硝基甲烷, 常温搅拌, 反应 6 小时, 进行核磁分析, 转化率: 45.4%。¹HNMR (300MHz, CDCl₃), 8.00 (d, J=23Hz, 1H), 7.47 ~ 7.63 (m, 6H)。

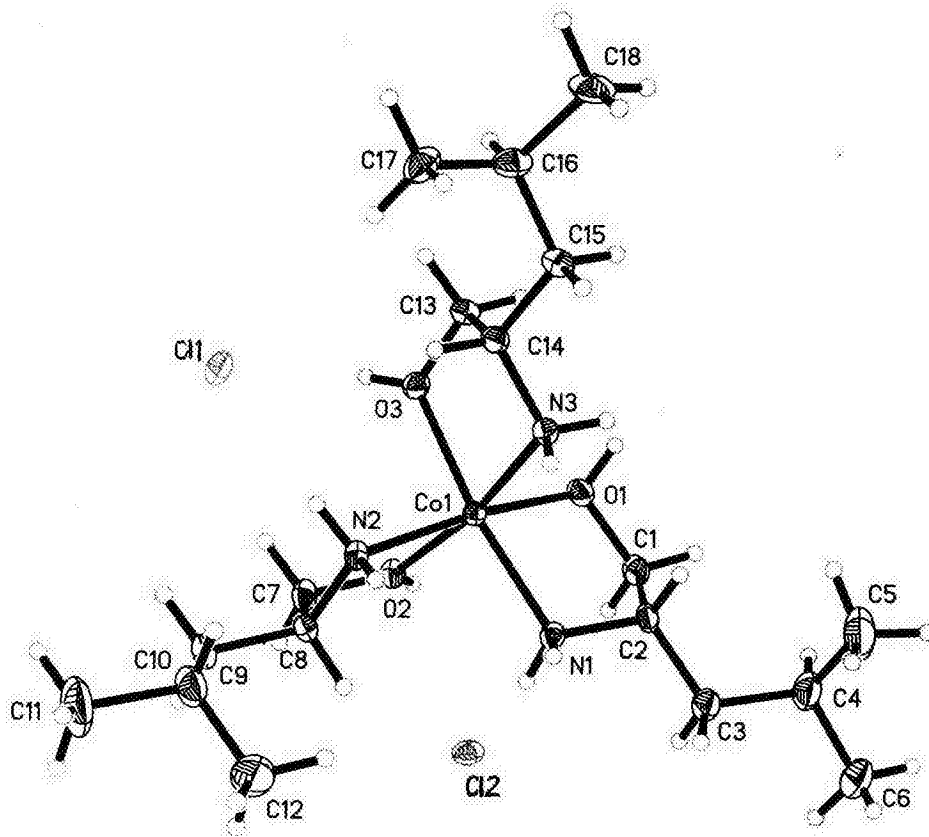


图 1