

中性配合物 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 mer- 和 $\text{fac-}[\text{Cr}(\text{bza})_3]$ 的光学拆分

李德良 俞鼎琼 徐志固*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

本文用新方法合成了 $\text{Cr}(\text{bza})_3$, 改进了其 mer- 、 fac- 异构体的分离方法; 增大了 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的化学拆分量(1.5g)。试制了 DBT (二苯甲酰-*d*-酒石酸)吸附型手性固定相(CSP), 并成功地用于色谱拆分标题配合物的对映体, $\text{mer-}[\text{Cr}(\text{bza})_3]$ 的部分拆分是首次发现的, 其他配合物的拆分结果均优于文献方法。根据 $\text{mer-}[\text{Cr}(\text{bza})_3]$ 拆分流出液前、后组分的 CD 光谱, 指定了其对应体绝对构型。还讨论了 DBT 吸附型 CSP 的拆分效能和色谱特性。

关键词: 中性配合物 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ mer- 和 $\text{fac-}[\text{Cr}(\text{bza})_3]$ 手性固定相(CSP) 色谱拆分

中性配合物由于不能与拆分剂形成非对映异构体盐, 而不能用化学方法对其进行光学拆分, 色谱法被认为是拆分该类配合物最有效的方法。手性流动相色谱和手性固定相(CSP)色谱是两种最基本的拆分方法, 由于 CSP 色谱法纯化步骤简单、拆分效率高、拆分量较大、重复性好, 越来越广泛地用于中性配合物的光学拆分。按拆分剂与固定载体结合方式的不同, 手性固定相分为共价键合型、离子键合型和吸附型三种。因氨基酸类中性配合物一般是水溶性, 所以对其光学异构体的色谱拆分研究较多。对只溶于有机溶剂(如芳烃)的乙酰丙酮系列中性配合物 $\text{M}(\text{pd})_3$, 其光学拆分显得更难。

早期用在 $\text{M}(\text{pd})_3$ 色谱拆分的固定相材料主要是 *D*-石英和 *D*(+)-乳糖, Sievers^[1]用 *D*-石英部分拆分了 $\text{Cr}(\text{hfac})_3$ [Hhfac =六氟乙酰丙酮], Fay 用 *D*(+)-乳糖先后部分拆分了 $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 及 fac- 和 $\text{mer-Co}(\text{bza})_3$ ^[2,3], 认为拆分是通过不对称吸附进行的, 但未探索不对称吸附的化学本质。用 $\Lambda\text{-M}(\text{phen})_3^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Rh 、 Ru) 吸附在 SP-Sephadex-C25 的柱子提高了拆分 $\text{M}(\text{pd})_3$ 的效率(20%)^[4], 但操作条件较苛刻, 不易奏效。以 (+)-PTrMA(聚 α -甲基丙烯酸-三苯甲醇酯)作固定相, CH_3OH -水作淋洗剂, OKamoto^[5]用 HPLC 法完全拆分了 $\text{M}(\text{acac})_3$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr), 但这种材料难于制得且拆分量很小(毫克级)。令人高兴的是, Drake^[6]以 DBT 为拆分剂用化学法拆分了量大于 1 克的 $\text{Co}(\text{acac})_3$, 但他试图用 $\text{DBT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DBT 吸附在 Al_2O_3 上)作固定相拆分 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 时没有成功。本文是用 DBT 为拆分剂对 $\text{Cr}(\text{pd})_3$ 进行化学拆分和色谱拆分的进一步研究结果。

本文于1990年12月5日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通信联系人。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

试剂 合成及测定中所用试剂除特殊标明外, 都是分析纯, 水是二次蒸馏水。

仪器 测定钠光 589nm 下旋光度是用上海物理光学仪器厂生产的 WZZ-1 型旋光仪; CD 谱用 Cary 61 型自动记录分光偏振仪; 吸收光谱用岛津 UV-240 自动记录分光光度计; 熔点测定用 WL-1 显微熔点测定仪; 恒温装置用 HH-S11-2 电热恒温水浴锅。

二. 拆分剂、配合物及手性固定相的制备

拆分剂 DBT 按文献^[7]方法合成。产物的 m.p.、产率和比旋光度与文献值^[7]一致。DBT 不溶于水、苯、甲苯和环己烷而易溶于乙醇及 CHCl_3 等, 实验发现 DBT 在 110℃ 仍然不发生分解。

$\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的合成 按文献^[8]进行。取 7.0g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 40ml 热水中, 加入 50ml 乙酰丙酮, 搅匀后置于沸腾的水浴上搅拌 5 分钟, 冷却即析出紫色结晶。产物的 m.p.、产率、元素分析和紫外可见光谱均与文献值^[8]一致。

$\text{Cr}(\text{bza})_3$ 的合成及其几何异构体的分离

将 5.7g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 70ml 水中, 加入 Hbza(苯甲酰丙酮)固体 20g, 置于蒸汽浴上搅拌 2.5 小时(由于 Hbza 固体不溶于水, 故反应时间比合成 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 要长)。冷却即看到草绿色固体析出。快速色谱(Al_2O_3 柱, 甲苯淋洗)分离除去未反应的 Hbza, 蒸干流出液后得 15.6g 产物。

取产物 0.2g 溶于 6ml 甲苯, 将它负载在 $1.8 \times 28\text{cm}$ 的硅胶(200 目)柱上, 用甲苯以 1ml/3 分钟的流速淋洗, 分别收集清楚分开的两个带。产物 fac- 和 $\text{mer-}[\text{Cr}(\text{bza})_3]$ 的熔点为 196℃ 和 236℃ 与文献^[2]值 195.5℃ 及 235℃ 一致。其 UV-可见光谱(图 1) 也与文献^[2]一致。

手性固定相的制备 称取 200-260 目的硅胶 70g 于 250ml 烧杯中, 加入含 15g DBT 的丙酮溶液 200ml, 浸泡 1 小时后于通风橱中自然蒸干; 将负载了 DBT 的硅胶移进 250ml 三颈瓶中, 加入 100ml 甲苯, 回流 2 小时。再将回流装置改为蒸馏装置, 蒸馏至馏液透明为止, 冷却至室温即得 DBT 吸附型 CSP。

三. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{bza})_3$ 的光学拆分

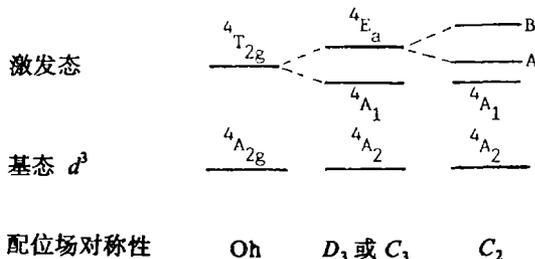
$\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的化学拆分 参照文献^[6]。将 1.5g $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 和 4.5g DBT(经研细)投入装有 50ml 苯-100ml 环己烷混合溶剂的磨口三角烧瓶中, 在室温下用磁力搅拌器搅拌 20 小时, 再静置 40 小时, 此时可看到瓶内上层是红色透明液体, 下层是紫色泥状沉积物, 将上层透明液小心倒出, 于通风橱中自然蒸干得 (+)- $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 720mg。下层沉积物先用 5ml 苯洗涤两次以除去残留的少量 (+)- $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 然后将其溶于 50ml CHCl_3 中, 用 $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液萃取 DBT 7 次, 每次 25ml, 直至水相的旋光度值趋于 0 (~0.01)。在通风橱中将氯仿挥发干得 (-)- $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 晶体 700mg。

$\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的色谱拆分 将含 142.6mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的 5ml 甲苯溶液负载在 $2.3 \times 40\text{cm}$ 的 CSP 色谱柱上, 用甲苯淋洗, 流速为 1ml/3min, 五天后发现紫红色带到达柱底, 拉长为两头浓中间淡的紫红带, 分批收集(每份 10ml) 直至紫红带消失, 先在 560nm 测每份收集液的吸光值, 然后测定 589nm 下的旋光度, 最后测前、后组分的 CD 谱。

$\text{fac-}[\text{Cr}(\text{bza})_3]$ 和 $\text{mer-}[\text{Cr}(\text{bza})_3]$ 的色谱拆分采用了相同的操作。

结果与讨论

一. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{fac-mer-Cr}(\text{bza})_3$ 的吸收光谱示于图 1。三个配合物在可见区的峰形相近, 均由 $[\text{Cr}(\text{O})_6]$ 的 $d-d$ 跃迁产生的。三者的对称性分别为 D_3 、 C_3 和准 C_2 。在 O_h 场下, d^3 离子在可见区的自旋允许跃迁 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, 在 D_3 、 C_3 对称场中, T_{2g} 分裂为 $A_1 + E_g$; 在 C_2 对称场中, 二重简并的 E_g 还可能进一步分裂(如下图所示)。



$\text{Cr}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{bza})_3$ 在可见区只有一个峰(560~563nm), 可指定为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4E_g$, 由相应 CD 谱可知, 因为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$ 的跃迁几率较小。

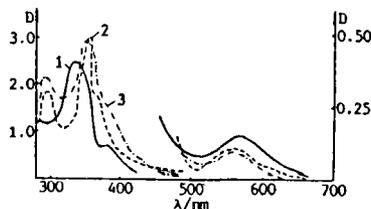
图 1 $\text{Cr}(\text{pd})_3$ 的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of $\text{Cr}(\text{pd})_3$

1. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (—);
2. $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ (—);
3. $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$ (- · - · -)

note: when $\lambda > 500\text{nm}$, scale of D is 0.5;

$\lambda < 500\text{nm}$, scale of D is 3.0.



根据吸收光谱与 CD 谱谱峰的对应关系, 可以把 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 fac- 及 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 分别在 540、535 和 538nm 的 CD 谱峰指定为 ${}^4A_2 \rightarrow E_g$ (见图 2、3、4) 而在 615nm 附近的 CD 小峰指定为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$ 的跃迁, 这是我们用 CD 谱法对 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 对映体作构型指定的依据。

二. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$ 和 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 色谱拆分的淋洗曲线及其前后组分的 CD 谱分别示于图 2、图 3 和图 4。显然, 所取得的都是部分拆分的。按照文献^[5], 因图 2b 中的后

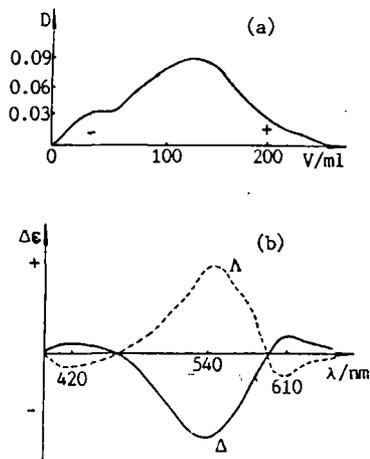
图 2 (a) $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的拆分淋洗曲线;(b) 拆分 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 流出液前、后组分的 CD 谱

Fig.2 (a) Elution curve of resolution of $\text{Cr}(\text{acac})_3$

$\lambda = 560\text{nm}$, elution agent—toluene

(b) CD spectra of resolved enantiomers of $\text{Cr}(\text{acac})_3$

— front eluate, — later eluate



组分在 589nm 下的旋光度为+号, 根据表 1 结果, 应具有 Λ 构型; 而前组分 $(-)_589\text{-Cr}(\text{acac})_3$ 为 Δ 构型。因图 3b 中的前组分 $[\alpha]_{589}$ 为负值, 根据文献⁽²⁾ 可指定为 $\Delta(-)_589\text{-fac-Cr}(\text{bza})_3$, 后组分则为 $\Lambda(+)_589\text{-fac-Cr}(\text{bza})_3$ 。

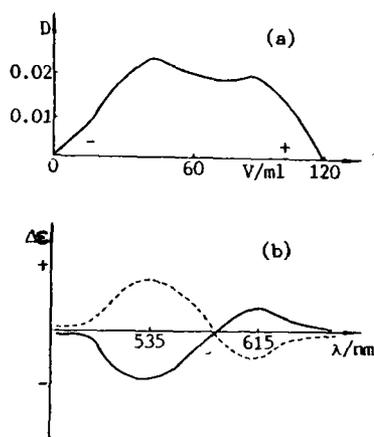


图 3 (a) 拆分 $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$ 的淋洗曲线;
(b) 拆分 $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$ 流出液前、后组分的 CD 谱

Fig.3 (a) Elution curve of resolution of $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$ column size: $1.5 \times 35\text{cm}$; elution agent: toluene
(b) CD spectra of the resolved enantiomers of $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$
——front eluate, ——later eluate

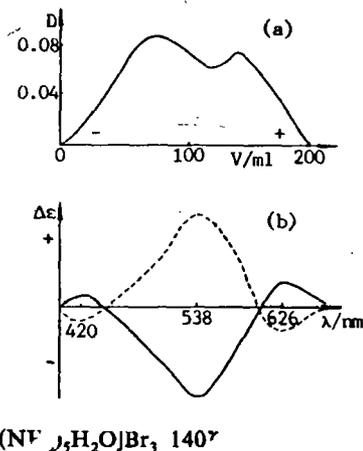


图 4 (a) 拆分 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 的淋洗曲线
(b) 拆分 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 洗出液前、后组分的 CD 谱

Fig.4 (a) Elution curve of resolution of $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ column size: $1.8 \times 35\text{cm}$, elution agent-toluene
(b) CD spectra of resolved enantiomers of $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$
——front eluate, ——later eluate

从图 4b 可以看出, $[\alpha]_{589}$ 为负值的前组分其 CD 谱的峰值在 $\lambda=538\text{nm}$ 处为负号, 在 $\lambda=625\text{nm}$ 处为正号, 这与图 3b 中 $\Delta\text{-fac-Cr}(\text{bza})_3$ 的 CD 谱峰值的符号完全相同, 根据经验规则可以把 $(-)_589\text{-mer-Cr}(\text{bza})_3$ 指定为 Δ 构型, 把后组分 $(+)_589\text{-mer-Cr}(\text{bza})_3$ 指定为 Λ 构型。三色谱拆分 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 fac- 及 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 的条件和结果示于表 1。

表 1 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 fac- 及 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 的色谱拆分条件和结果

Table 1 Conditions and Results of Chromatographic Resolution of $\text{Cr}(\text{acac})_3$, fac- and $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$

complexes	column size	loaded weight mg	retention time hr	configuration and $[\text{M}]_D^{20^\circ\text{C}}$	
				front eluate	later eluate
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	$2.3 \times 40\text{cm}$	142.6	180	$\Delta, (-759^\circ)$	$\Lambda, (+160^\circ)$
$\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$	$1.8 \times 35\text{cm}$	55	54	$\Delta, (-10010, 6^\circ)$	$\Lambda, (+9362.4^\circ)$
$\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$	$1.8 \times 35\text{cm}$	39	70	$\Delta, (-8397^\circ)$	$\Lambda, (+2589^\circ)$
$\text{fac-Cr}(\text{bza})_3^*$	$3 \times 227\text{cm}$	181	30	$\Lambda, (+550^\circ)$	$\Delta, (-520^\circ)$

* The results according ref.[2] using $D-(+)\text{-lactose}$ as chiral stationary phase.

从表 1 可以看出, DBT 吸附型 CSP 与 Λ -构型 $\text{Cr}(\text{pd})_3$ 的作用总是比 $\Delta\text{-Cr}(\text{pd})_3$ 强些。从 $[\text{M}]_D^{20^\circ\text{C}}$ 值可明显看出 DBT 吸附型 CSP 拆分性能远高于文献报道的 $D-(+)\text{-乳糖}$ 固定相。

从表 1 中的保留时间可看出, 其顺序为 $\text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{fac-Cr}(\text{bza})_3 > \text{mer-Cr}(\text{bza})_3$, 即 CSP 上 DBT 与 $\text{Cr}(\text{pd})_3$ 相互作用强度的顺序为 $\text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{fac-Cr}(\text{bza})_3 > \text{mer-Cr}(\text{bza})_3$. 这与三个配合物的偶极矩大小顺序是不一致的. 说明色谱分离主要不是由于分子偶极矩大小引起的, 此外, 我们还看到 $\text{mer-Cr}(\text{bza})_3$ 的拆分结果比 $\text{fac-Cr}(\text{bza})_3$ 的要好一些.

参 考 文 献

- [1] Sievers, R.E. et al., *Inorg. Chem.*, **1**, 966(1962).
- [2] Fay, R.C. et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 348(1964).
- [3] Fay, R.C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7056(1970).
- [4] Yamagishi, A. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1168, 1128(1981).
- [5] Okamoto, Y. et al., *Chem. Lett.*, 1121-24(1983).
- [6] Drake, A.F. et al., *Polyhedron*, **2**(6), 537(1983).
- [7] Butler, C.L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2605(1933).
- [8] Sharma, R.P. et al., *Polyhedron*, **5**(3), 667(1986).

OPTICAL RESOLUTION OF NEUTRAL COMPLEXES

 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, mer- AND fac- $\text{Cr}(\text{bza})_3$

Li Deliang Yu Dingqiong Xu Zhigu

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

The new method for synthesis of $\text{Cr}(\text{bza})_3$ (bza = benzoyl acetate) is used, the separation of its mer- and fac-isomer is improved, and the amount of the chemical resolution of $\text{Cr}(\text{acac})_3$ has been increased to 1.5g. the chiral stationary phase of DBT (dibenzoyl tartaric acid) adsorbed type is prepared, and has been successfully used to resolution of the title complexes, the partial resolution of mer- $\text{Cr}(\text{bza})_3$ is firstly found in literature, the results of resolution of the other title complexes are better than the early method⁽²⁾. Based on the CD spectra of the front and the later eluates of mer- $\text{Cr}(\text{bza})_3$, the absolute configuration of its enantiomers is designated. And the effectiveness and characteristic of the DBT-adsorbed CSP for chromatographic resolution are discussed also.

Keywords: neutral complexes $\text{Cr}(\text{acac})_3$, mer- and fac- $\text{Cr}(\text{bza})_3$,
chiral stationary phase chromatographic resolution