

手性配合物模板剂对磷酸锌骨架的手性传递

于吉红* 王宇 施展 徐如人

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

以外消旋的钴胺配合物 $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ 为模板剂, 在水热体系中合成出二种新颖的磷酸锌化合物: $[\text{Co(en)}_3] \cdot [\text{Zn}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $[\text{Co(en)}_3]_2 \cdot [\text{Zn}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}_4]$ (2)。单晶 X-射线衍射结构分析表明, 二种化合物中均含有手性特征的无机结构单元, 手性配合物的对映体在无机主体内被有序地拆分为 Δ 和 Λ 构象。本工作研究了手性金属配合物对无机骨架的手性传递。

关键词: 磷酸锌 金属配合物 水热合成 结构 手性
分类号: O613.62 O614.24*1

由于手性微孔化合物具有规则的孔道和手性结构特征, 它在对映体拆分和手性催化方面具有极其重要的应用。然而, 大多数微孔化合物都不具有手性。目前, 只有少数手性微孔磷酸盐化合物被报道, 如 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_4\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[1], 具有 ABW 和相关骨架结构的磷酸钴^[2], $[\text{CN}_2\text{H}_6]_4[\text{Sn}_6\text{P}_6\text{O}_{24}]$ ^[3], $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][(\text{ZnPO}_4)(\text{HPO}_4)]$ ^[4] 和磷酸镓 ULM-5^[5] 等。由于人们对微孔化合物的晶化机制还没有明确的认识, 从而使得手性的控制尤为困难。最近, 采用手性金属配合物做模板剂, 几种层状磷酸铝化合物被成功地合成出来^[6~7]。实验结果表明, 手性配合物的手性可以传递到无机层结构中。因此, 以手性配合物做模板剂, 提供了定向制备含手性结构特征的无机骨架化合物的一条有效途径。在这里, 我们以外消旋的钴胺配合物 $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ 为模板剂, 在水热体系中成功地合成出二种具有新颖骨架结构的磷酸锌化合物^[8], 并研究了手性配合物对无机骨架的手性传递。这一工作给出了无机骨架与客体金属配合物间的分子识别是如何导致无机骨架保留客体手性特征的一个非常好的实例。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯。

X-射线粉末衍射用德国 Siemens D5005 型 X-射线衍射仪测定; 单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收集。

1.2 化合物的制备

化合物 1 和化合物 2 的起始反应物摩尔配比分别为 $1.0\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.67\text{H}_3\text{PO}_4 : 0.5\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3 : 244\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.0\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 2.0\text{H}_3\text{PO}_4 : 0.5\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3 : 244\text{H}_2\text{O}$ 。

将一定量的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ 和 H_3PO_4 分别加入到水中。将反应混合物搅拌均匀后装入带聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 然后放入烘箱于 140°C 下晶化 26 小时。产物经超声波分离后过滤、洗涤, 并于室温下干燥。在上述条件下合成出的产物为纯相。粉末 X-射线衍射图谱与通过单晶结构数据拟合的图谱是完全吻合的。

1.3 晶体结构的测定

单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收集, 用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)。数据还原在 SAINT 程序上进行^[9]。结构用直接法 SHELXTL-Version 5.1 程序解析^[10]。化合物 1, $[\text{Co(en)}_3] \cdot [\text{Zn}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $M = 1404.5$, 三方晶系, 空间群 $P-31c$, $a = 8.8775(7)\text{\AA}$, $c = 23.775(3)\text{\AA}$, $U = 1622.7(2)\text{\AA}^3$, $T = 293(2)\text{K}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 6.788\text{mm}^{-1}$, $D_c = 2.872\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R(F \text{ 所有数据}) = 0.0423$, $wR(F^2 \text{ 所有数据}) = 0.1089$; 化

收稿日期: 2001-10-08。收修改稿日期: 2001-10-30。

国家自然科学基金资助项目(Nu. 20001003), 国家重点基础研究发展规划项目(Nu. G2000077507)。

* 通讯联系人。E-mail: jthong@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 于吉红, 女, 34 岁, 教授, 博士生导师; 研究方向: 特殊结构微孔晶体的分子设计与定向合成研究。

合物 2, $[\text{Co}(\text{en})_3]_2 \cdot [\text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{24}\text{H}_8]$: $M = 1638.53$, 单斜晶系, 空间群 $C2/c$, $a = 16.623(2) \text{ \AA}$, $b = 30.589(5) \text{ \AA}$, $c = 17.441(2) \text{ \AA}$, $U = 8868(2) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, $Z = 8$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 4.322 \text{ mm}^{-1}$, $D_c = 2.454 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R(F \text{ 所有数据}) = 0.0572$, $wR(F^2 \text{ 所有数据}) = 0.1101$ 。

2 结果与讨论

化合物 1 中每个非对称结构单元中含有结晶学不等价的 Zn 原子 2 个和 P 原子 1 个。图 1 显示了化合物 1 沿 $[010]$ 方向的三维骨架结构。在结构中, Zn

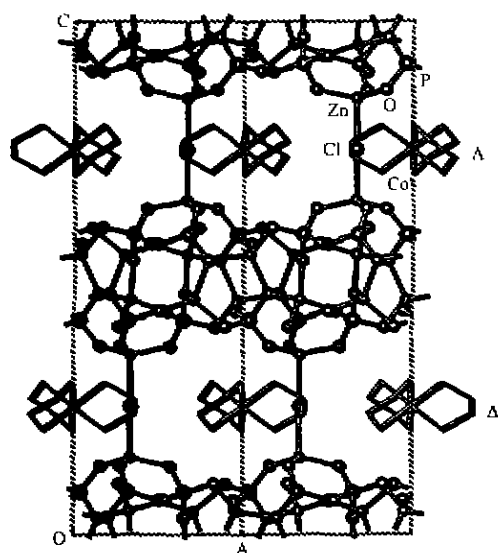


图 1 化合物 1 沿 $[010]$ 方向的骨架结构

Fig. 1 Framework structure of compound 1 viewed along the $[010]$ direction. Δ and Λ stand for the absolute configurations of chiral $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ cations

为中心四面体 (ZnO_4 和 ZnO_3Cl) 与 PO_4 四面体通过桥氧原子和桥氯原子严格交替。沿 $[010]$ 和 $[100]$ 方向存在交叉的 12-元环孔道。该结构也可以被看成是磷酸锌层 (见图 2a) 通过 Cl 桥交联而成。从图 2a 中可以看出, 磷酸锌层以一系列帽状的手性结构基元为特征 (见图 2b)。帽状结构基元具有 C_3 对称性, 它由六个四元环和三个三元环组成, 帽的顶端是 Zn2 原子。值得注意的是, 手性钴胺配合物模板剂的对称性属于 D_3 点群, 而该帽状结构基元具有 C_3 对称性, 它是 D_3 的子群。显然, 手性无机结构基元的对称性与手性模板剂的对称性相关。有趣的是, 与手性配合物的对映体相对映, 在化合物 1 中我们也可以发现手性结构基元的对映体 (图 3)。由此可以说明, 结构中手性结构基元的手性是由手性配合物模板剂传递的。

手性配合物模板剂位于孔道之中。有趣的现象是, 手性配合物的对映体在无机主体内被有序地拆分开来。 Δ 和 Λ 构象的配合物阳离子在磷酸锌层上和层下交替排列 (见图 1)。这体现出无机主体骨架与客体配合物模板剂之间存在着一定的分子识别。我们认为, 正是由于这种分子识别能力, 使得无机主体骨架保留了客体分子的手性特征。

客体模板剂同无机主体骨架间存在着大量的 H 键。图 4 显示了一个模板剂分子与无机主体的 H 键作用。每个胺基至少与骨架中的桥氧形成一个 H 键。我们认为, 手性模板剂对主体骨架的手性传递有可能是通过 H 键表达的。

化合物 2 具有层状结构。每个非对称结构单元含有结晶学不等价的 Zn 原子 6 个和 P 原子 8 个。

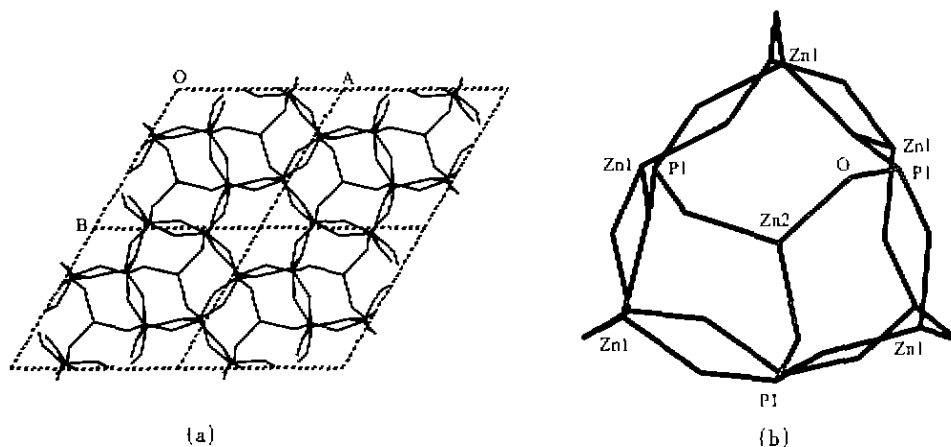


图 2 (a) 化合物 1 中沿 $[001]$ 方向观看的磷酸锌层和 (b) 一个帽状手性结构基元

Fig. 2 (a) Zinc phosphate layer in compound 1 viewed along the $[001]$ direction and (b) a cap-like chiral structural motif

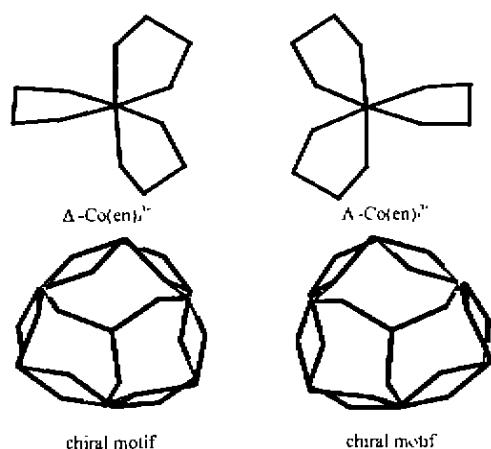


图 3 化合物 1 中手性金属配合物离子的对映体与手性无机结构基元的对映体

Fig. 3 Enantiomers of chiral metal complex cation and the enantiomers of chiral inorganic structural motif in compound 1

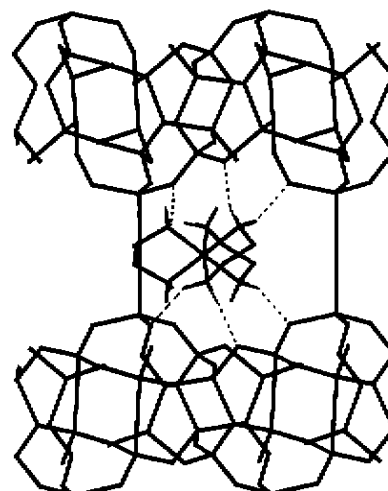
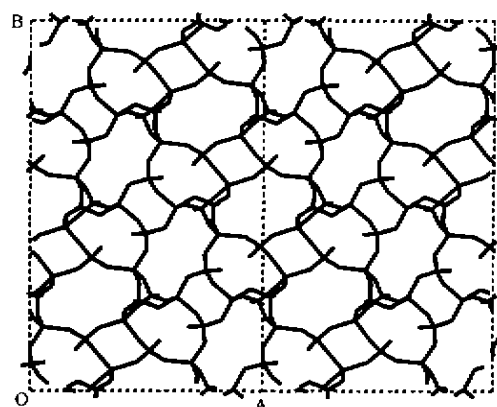
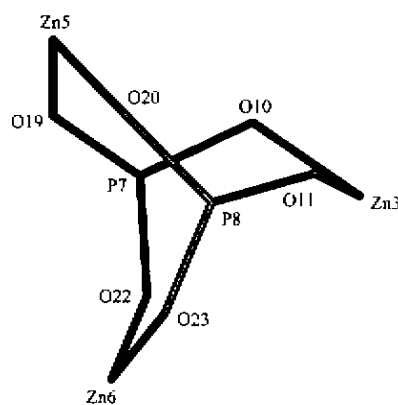


图 4 化合物 1 中手性模板剂阳离子同无机骨架间的氢键作用

Fig. 4 H-bonding interaction between the inorganic framework and the chiral templating cations in compound 1



(a)



(b)

图 5 化合物 2 沿 [001] 方向观看的层状结构和一个含有三个四元环的手性结构基元

Fig. 5 (a) Sheet structure of compound 2 viewed along the [001] direction and (b) a chiral structural motif composed of three four-membered rings

它是由 ZnO_4 四面体和 $\text{PO}_3(\text{OH})$ 四面体通过桥氧原子严格交替构成。图 5a 给出了沿 [001] 方向的无机层结构, 它含有 4-、6-、8- 元环。有趣的是, 该层状结构中也含有一系列手性结构单元(见图 5b), 手性结构基元由三个四元环组成。与外消旋的手性配合物相对映, 在化合物 2 的结构中我们也可以发现手性结构基元的对映体(见图 6)。

图 7 显示了化合物 2 中无机层沿 [001] 方向堆

积的结构。可以看到, 手性配合物的对映体在层间被有序地拆分为 Δ 和 Λ 构象。同化合物 1 一样, 这一现象体现了无机层与客体手性配合物之间存在着分子识别。图 8 显示了一个手性配合物分子同周围的手性无机结构基元的 H 键作用。我们看到, 主客体间的 H 键作用十分有规律, 呈二重轴对称性。这表明无机结构基元的手性是通过客体分子与主体骨架的 H 键作用而传递的。

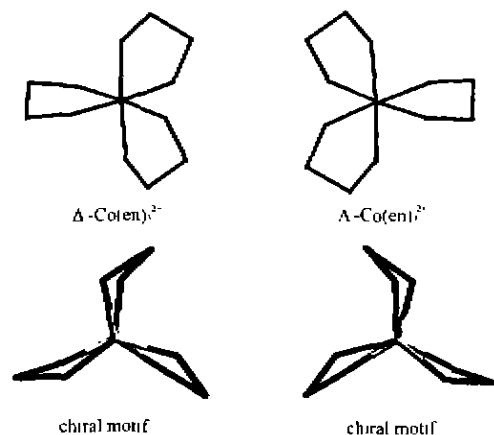


图6 化合物2中手性金属配合物离子的对映体与手性无机结构基元的对映体

Fig. 6 Enantiomers of chiral metal complex cation and the enantiomers of chiral inorganic structural motif in compound 2

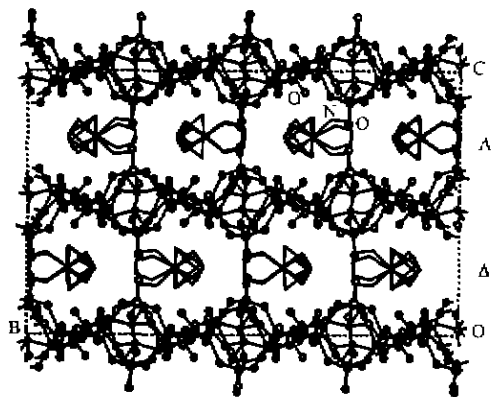


图7 化合物2中无机层沿[001]方向的堆积

Fig. 7 Packing of the inorganic layers along the [001] direction in compound 2

3 结论

以手性钴胺配合物 $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ 为模板剂, 在水热体系中制备出两种磷酸锌化合物。结构研究表明, 手性配合物的手性可以传递到无机骨架结构之中。这种手性传递是由于主客体间的分子识别及 H 键作用。这一工作对于定向合成含手性特征的无机微孔化合物具有重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Sghomian V., Chen Q., Haushalter R. C., Zubietta J., O'Connor C. J. *Science*, **1993**, **259**, 1596.

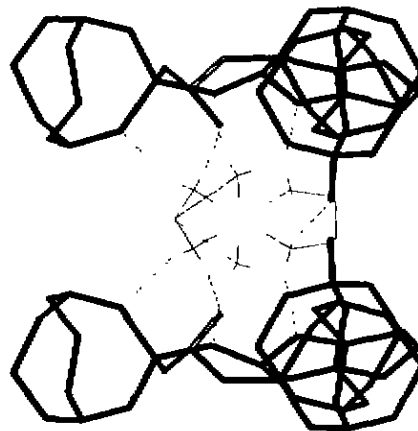


图8 化合物2中手性模板剂阳离子同无机骨架间的氢键作用

Fig. 8 H-bonding interaction between the inorganic network and the chiral templating cations in compound 2

- [2] Feng P., Bu X., Tolbert S. H., Stucky G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 2479.
 [3] Ayyappan S., Bu X., Cheetham A. K., Rao C. N. R. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 3308.
 [4] Neeraj S., Natarajan S., Rao C. N. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 165.
 [5] Morgan K., Gainsford G., Milestone N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 425.
 [6] Francis R. J., O'Brien S., Fogg A. M., Halasyamani P. S., Loiseau D. T., Feréy G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 1002.
 [7] Bruce D. A., Wilkinson A. P., White M. G., Bertrand J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2059.
 [8] Bruce D. A., Wilkinson A. P., White M. G., Bertrand J. A. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **125**, 228.
 [9] Gray M. J., Jasper J. D., Wilkinson A. P. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 976.
 [10] Yu L., Wang Y., Shi Z., Xu R. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 2972.
 [11] *Software Packages SMART and SAINT*, Siemens Analytical X-ray Instrument Inc., Madison, WI, **1996**.
 [12] *SHELXTL, Version 5.1*, Siemens Industrial Automation, Inc., **1997**.

Chiral Transference from the Chiral Metal Complex to the Zinc Phosphates

YU Ji-Hong* WANG Yu SHI Zhan XU Ru-Ren

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Using a racemic mixture of chiral metal complex $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ as a template, two novel zinc phosphates $[\text{Co(en)}_3] \cdot [\text{Zn}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Co(en)}_3]_2 \cdot [\text{Zn}_6\text{P}_6\text{O}_{32}\text{H}_8]$ (2) have been prepared hydrothermally. Single-crystal structural analysis demonstrates that both compounds contain chiral inorganic structural motifs and that the enantiomers of the chiral complex are separated orderly as Δ and Λ configurations in the inorganic host. This work studies the chiral transference from the chiral metal complex to the inorganic framework.

Keywords: zinc phosphates metal complex hydrothermal synthesis structures chiral