

研究简报

氯化环戊二烯三羰基钼(钨)与 β -环糊精超分子化合物的合成和表征

张有明* 魏太保

(西北师范大学化学系, 兰州 730070)

关键词: 羰基过渡金属配合物 β -环糊精 超分子
分类号: O611.6 O641.3

环糊精(CD)是葡萄糖单元以 α -1, 4糖苷键连接起来的环状分子, 由于其具有截锥状的疏水空腔和亲水的外壁, 能够与有机和无机分子形成主客体超分子化合物, 作为优良的酶模型和分子受体已成为化学和生物化学领域的一个研究热点。有机过渡金属化合物作为均相催化剂在提高有机反应活性和选择性等方面具有明显的作用, 该类化合物与CD形成超分子后, 由于该超分子体系增加了疏水空腔, 有更好的催化效果, 因而受到人们的关注。Breslow等^[1]报道了二茂铁衍生物可加快环糊精酰化速度, 并且假设主客体间形成了包合物作为中间体; Harada等合成了二茂铁衍生物^[2]及三羰基取代苯铬^[3]衍生物与环糊精形成的固体包合物, 并且用紫外及圆二色谱讨论了包结形式。宋乐新等^[4]报道了环戊二烯三羰基钨固体包合物的合成、表征, 并且用核磁共振谱推导了包合反应的平衡常数。罗来斌^[5-7]等报道了烷基钴卟吩辅酶 B₁₂ 模型化合物与CD形成超分子化合物的合成和表征并测定了几种超分子的晶体结构。而含有 C-Mo(W)键的有机金属化合物与环糊精作用形成超分子的研究尚未见报道。本文首次合成了氯化环戊二烯三羰基钼(钨)与 β -环糊精超分子固体化合物。并用元素分析、红外光谱、差热-热重分析, 薄层分析及X-射线粉末衍射分析对包合物进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

收稿日期: 2002-03-20。收修改稿日期: 2002-05-16。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971026); 西北师大知识与科技创新工程项目(No. 02-18)。

* 通讯联系人。E-mail: kyc@nwnu.edu.cn

第一作者: 张有明, 男, 39岁, 硕士, 教授; 研究方向: 配位化学及功能有机化合物合成。

β -CD(上海化学试剂公司)经水重结晶两次, 于真空 80℃干燥至恒重后使用, 氯化环戊二烯三羰基钼(钨)参考文献^[8, 9]合成。其余试剂均为分析纯; PE-2400型元素分析仪; 8410型ICP发射光谱仪测定金属含量; Alpha Centauri FT型红外光谱仪, DT-40型热分析仪; D/max-III C型X-射线衍射仪; DE-OL-DX90核磁共振仪。

1.2 $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}/\beta\text{-CD}$ 的合成^[4]

方法A: 将 $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 的 THF 溶液在搅拌下缓慢地加入环糊精饱和水溶液, N₂ 气保护下反应 8 小时。方法B: 将研细的 $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 晶体在搅拌下缓慢地加入环糊精的饱和水溶液(50℃), N₂ 气保护下反应 8 小时。溶液变为橙红色, 静置, 抽滤, 分别用水和 THF 洗涤三次以上, 以除去未反应的原料, 再用水重结晶, 真空干燥, 得黄色晶体, $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Cl}/\beta\text{-CD}$ 类似上述方法制得, 亦为黄色晶体。

2 结果与讨论

表1列出了包合物的制备方法和元素分析结果。

从表1结果可以看出, 方法B的产率比方法A的高, 主客体的投料比影响其产率, 元素分析结果($\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{O}_{38}\text{ClMo}$ 计算值为: C% = 42.43, H% = 5.34, Mo% = 6.78; $\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{O}_{38}\text{ClW}$ 的计算值为: C% = 39.94, H% = 5.03, W% = 12.23)表明无论投料比如何, 均得到 1:1 的包合物, 这符合 C. P. K 分子模型。用硅胶 G254 板, 使用正丙醇: 水: 乙酸乙酯:

表 1 超分子包合物的制备和元素分析数据

Table 1 Preparation of Supramolecular Inclusion Compounds and Data of Elemental Analysis

guest	molar ratio of CD: Guest	method	yield/%	found/%			CD: Guest
				C	H	M	
CpMo(CO) ₃ Cl	1:1	A	47	42.28	5.40	6.59	1:1
	2:1	B	55	42.35	5.43	6.63	1:1
	1:2	A	60	42.37	5.39	6.58	1:1
	1:1	B	71	42.53	5.21	6.69	1:1
CpW(CO) ₃ Cl	1:1	A	46	39.85	4.98	12.17	1:1
	2:1	B	53	39.78	5.14	12.09	1:1
	1:2	A	60	39.86	5.18	12.18	1:1
	1:1	B	70	40.03	5.09	12.20	1:1

氨水 = 6:3:2:1 (体积比) 展开, β -CD 的 R_f 为 0.18, CpMo(CO)₃Cl/ β -CD 和 CpW(CO)₃Cl/ β -CD 包合物仅形成一个色斑 (碘蒸汽显色) R_f 分别为 0.26 和 0.28。元素分析和 TLC 结果表明, 主客体确已发生了相互作用而形成了超分子化合物。包合物的红外光谱与 β -CD 客体及主客体混合物有明显不同, 形成包合物后, 客体环戊二烯基的振动吸收峰变宽, 峰强度减弱, 但吸收峰位移不大, 在反应前后 C-Mo(W) 和 Cl-Mo(W) 键吸收峰位置没有变化。值得注意的是羰基的红外光谱亦基本没有变化, 可推测环戊二烯可能进入环糊精内腔形成包合物。

从 β -CD、CpW(CO)₃Cl/ β -CD、CpW(CO)₃Cl 及主-客体混合物的 X-射线粉末衍射结果可以得出, 包合物的特征谱线衍射位置与相应的主客体以及主客体混合物差异很大, 如 CpW(CO)₃Cl 的最强峰和次强峰分别出现在 2θ 为 14.70° 和 15.10° 处, β -CD 的两个强峰分别出现在 2θ 为 12.46° 和 18.74° 处, 在混合物中上述特征衍射峰均在相应位置出现, 只是强度有不同程度的变化; 而包合物具有一定无定形体的性质, 只出现六个衍射峰, 其 2θ 分别为 5.94°、9.21°、13.39°、15.20° (次强峰)、17.66° (最强峰)、20.15° 处。上述结果再次说明所得产物为包合物而非混合物。

差热-热重分析结果表明, 包合物的热稳定性比相应主客体大, β -CD 在约 310°C 分解, CpMo(CO)₃Cl 和 CpW(CO)₃Cl 分别在 145°C 和 160°C 熔化并分解。而相应的包合物分解温度分别为 321°C 和 327°C。

从 ¹H NMR 谱图可知, 两种包结物谱图相似, 由于客体对环糊精内侧氢原子的屏蔽作用, 使得 3-H 和 5-H 向高场移动, 化学位移分别由环糊精的 3.93 和 3.84ppm 变为在 CpW(CO)₃Cl/ β -CD 中的 3.86

和 3.80ppm, 并且 3-H 比 5-H 化学位移迁移值大, 由于 3-H 和 5-H 分别靠近 CD 空腔的较大和较小开口端, 它们包结客体时引起的微扰程度与其氢核的相对位置有很大关系, 一般若客体从较大开口端进入 CD 空腔, 则包结后 3-H 的化学位移值比 5-H 出现更大程度的向高场漂移, 故可推测客体环戊二烯基可能是从仲羟基 (开口大的一端) 进入主体空腔^[10]。在 CpW(CO)₃Cl 中, 1, 3-环戊二烯基的 C1、C3、C4、C5 质子化学位移出现在 6.09ppm, C2 质子化学位移分裂为两重峰, 出现在 3.43 和 2.49ppm, 在 CpW(CO)₃Cl/ β -CD 中, 前述三个峰均移向低场^[5, 6], 化学位移分别出现在 6.18、3.50 和 2.55ppm, 这是由于客体微环境介电性质改变, 以及诱导偶极之间的相互作用所致。包合物可能结构见图 1。

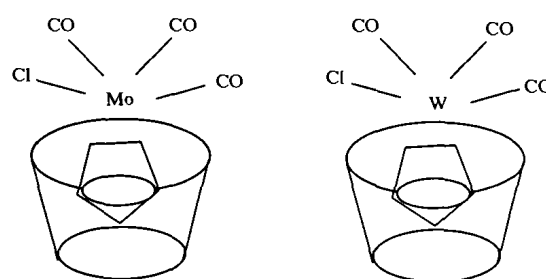


图 1 超分子的可能结构

Fig. 1 Possible structures of the supramolecule

参 考 文 献

- [1] Breslow R., Trainor G., Ueno A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2739.
- [2] Harada A., Takahashi S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 645.
- [3] Harada A., Saeki K., Takahashi S. *Chem. Lett.*, **1985**, 1157.
- [4] SONG Le-Xin, MENG Qing-Jin, YOU Xiao-Zeng *Chinese*

Journal of Chemistry, **1995**, *13*(4), 311.

[5] XIANG Ping(向平), LUO Lai-Bin(罗来斌), CHEN Ying(陈瑛), CHEN Hui-Lan(陈慧兰) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chemical Journal of Chinese Universities), **1997**, *18*(11), 1753.

[6] LUO Lai-Bin, CHEN Hui-Lai, TANG Wen-Xia et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4425.

[7] LUO Lai-Bin, CHEN Ping, CHEN Hui-Lan *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*(24), 6147.

[8] Piper T. S., Wilkinson G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, *3*, 104.

[9] CHEN Shou-Shan(陈寿山), ZHANG Zheng-Zhi(张正之), WHANG Xu-Kun(王序昆) et al *Handbook of Organometallic Compounds Syntheses* (金属有机化合物合成手册), Beijing: Chemical Industry Press, **1986**, p221 ~ 230.

[10] Nishijo J., Yasuda M., Nagai M. et al *Chem. Pharm. Bull.*, **1992**, *40*, 2591.

Syntheses and Characterization of Chloro-Cyclopentadienyl-Tricarbonyl-Molybdenum (Tungsten) / β -CD Supramolecules

ZHANG You-Ming* WEI Tai-Bao

(Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Two new kinds of supramolecular inclusion compound of β -cyclodextrin(host) and chloro-cyclopentadienyl-tricarbonyl-molybdenum(tungsten) (guest) have been prepared and characterized by using the chemical elemental analyses, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, powder X-ray diffractometry and thin-layer chromatography(TLC). The results show that β -CD formed one-to-one compounds with guest and the cyclopentadienyl group of guest may be included into the hydrophobic cavity of β -CD. Differential thermal analyses reveal that after formation of the supramolecular inclusion compounds, thermal stability of the host and guest molecules increased.

Keywords: carbonyl transition-metal complexes β -cyclodextrin supramolecule