

新型金属轮烷自组装体系的表征及配位平衡研究

何旭阳 李 婧 高 燕 陈慧兰*

(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

由 cucurbituril 和精胺盐酸盐生成的类轮烷, 与水合烷基钴胍发生自组装反应后, 在水溶液中形成了一种新型的金属轮烷。本文通过 ^1H NMR, ESI-MS, UV-vis 方法进行了表征并对该金属轮烷生成的配位反应进行了热力学研究。

关键词: 金属轮烷 南瓜状化合物 烷基钴胍 自组装 配位平衡
分类号: O614

近年来随着超分子化学的飞速发展, 自组装、自组织及自复制现象已成为新的研究热点, 而且通过这些过程形成的轮烷、索烃等超分子实体也为在纳米和分子尺度上设计和构筑新型的分子器件提供了广阔的应用前景^[1]。轮烷是一种超分子组装体, 它由大环状主体, 链状客体以及客体两端的塞子(stopper)组成。可作为大环状主体的天然及人工化合物主要包括环糊精, 冠醚, 环酚等^[2]; 而客体分子的选择则主要取决于是否能满足结构和键合的需要, 即大环状主体与链状客体应通过非共价键作用结合在一起。通常情况下, 客体两端的 stopper 由一些体积较大的有机分子构成以防轮烷分子整体解离。但近年来也出现了一些由过渡金属配合物作轮烷 stopper 的例子^[3-5]。在这些金属轮烷中, 链状客体分子两端的 N 或 S 原子与配合物中的金属原子发生配位作用。显然, 以过渡金属配合物作为轮烷 stopper 不仅满足了构筑轮烷分子的结构需要, 而且赋予了轮烷新的光、电、磁性质。近年来已有不少成功合成金属轮烷的报导, 例如: 一种以 α -或 β -环糊精为主体的金属轮烷就是 μ -(α , ω -二氨基烷烃)作为客体分子穿入环糊精并与二氯二乙二胺合钴进行配位而合成的^[4]; 还有以 α , ω -二(4, 4'-联吡啶)基烷烃作为客体分子穿入 α -环糊精后与五氰基水合高铁酸盐配位而形成的金属轮烷^[5]等等。

具有高度对称性的大环状六聚体 cucurbituril

(简称 CB[6]) 是一种新颖的南瓜状笼型化合物(由于其重复结构单元的不同, 还存在五聚体, 七聚体, 八聚体等, 本文只涉及六聚体), 它对于烷基胺分子有着很强的结合力^[6]。由于 CB[6]易于合成, 结构对称而且适于包结客体分子, 它很快成为合成轮烷和聚轮烷主体的首选分子之一。韩国化学家 Kim 已合成了一系列的以 CB[6]为主体的聚轮烷^[7-9]和两种分子项链^[10, 11]; 不仅如此, 以 CB[6]为主体的分子开关以及荧光分子开关也已有报导^[12, 13]。然而, 关于金属轮烷的报导中却很少见到以金属有机化合物作为 stopper 的轮烷或聚轮烷。

本文报导了一种以 CB[6]为主体, 精胺盐酸盐(简称 Sp)为客体, 各种水合烷基钴胍为 stopper 的金属轮烷, 其中水合烷基钴胍含金属-有机键, 在生物无机化学研究中常常作为辅酶 B₁₂ 的模型化合物^[14]。本文用 ^1H NMR, ESI-MS 和对这种新型金属轮烷进行了表征, 并通过 UV-vis 方法测定了配位平衡常数和反应的热力学参数。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用药品除另有说明外皆为分析纯。CB[6]和水合烷基钴胍分别根据 Kim^[15] 和 Schrauzer^[16] 方法制备。精胺盐酸盐是 Fluka 公司的产品。

收稿日期: 2002-10-18。收修改稿日期: 2002-12-03。

国家自然科学基金资助项目(No. 20071017)和博士点基金资助(No. 2000028401)。

* 通讯联系人。E-mail: hlchen@nju.edu.cn

第一作者: 何旭阳, 女, 26岁, 硕士生; 研究方向: 超分子化学。

1.2 仪器和方法

实验所用测量仪器为 Bruker AM 300MHz 核磁共振波谱仪; LCQ-Finnigan 电喷雾质谱仪; Shimadzu UV-3100 紫外-可见光谱仪。

1.3 样品制备

1.3.1 核磁样品的制备

先用 0.1mL D₂O 将 3.72mg(0.01mmol) 精胺盐酸盐溶解, 然后加入 10mg(0.01mmol) CB[6], 搅拌使之全溶。加入 NaOD 溶液将 pH 值调节至 7~8。再加入含 6.4mg(0.02mmol) CH₃Co(Hdmg)₂H₂O 的 D₂O 溶液 0.3mL 搅拌 0.5h。

1.3.2 质谱样品和紫外样品的制备

与核磁样品相同方法制备, 只须将 D₂O 或 NaOD 换成 H₂O 或 NaOH。

2 结果与讨论

根据文献^[6], 精胺盐酸盐 2 易于穿入 cucurbituril 1 的环中形成类轮烷 3。因此, 首先我们配制类轮烷 3 的溶液, 然后加入烷基钴胍, 使之与精胺盐酸盐末端的 N 原子配位生成新型的金属轮烷。¹H NMR 研究(见图 1a~c)指出, 在形成类轮烷 3 之后, CB[6] 的 Ha 和 Hb 的信号分别向低场移动了 0.03 和 0.07ppm, 但 Hc 的信号却向高场移动了 0.16ppm, 因而造成了 Hb 与 Hc 信号的部分重叠。精胺盐酸盐中的 H_{5,6} 信号由于穿入 CB[6] 的环中受到屏蔽效应而明显地向高场移动了 1.2ppm 并且峰形变宽。H_{4,7} 基于同样的原因也向高场移动了 0.80ppm。这说明 H_{5,6,4,7} 都位于 CB[6] 环中。未穿入环中的 H_{1,10;2,9;3,8} 向低场移动 0.24~0.28ppm, 这是因为在 2 穿入 1 后, 它们处于去屏蔽区。

当类轮烷溶液中(pH=7.5)加入水合烷基钴胍形成金属轮烷后, 核磁图谱又发生了一些变化。以 R=甲基为例: cucurbituril 1 的 NMR 信号几乎没有变化, 然而精胺盐酸盐 2 的信号却进一步分裂, 由于溶液中存在着平衡以及部分质子被 12 个胍甲基信号所掩盖而变得更加复杂(见图 1e)。其中大部分信号移向高场可能是由于在形成轮烷后增加了共轭的钴胍环。至于水合甲基钴胍的信号, 基本上都略微移向高场。其中胍环上的甲基 H 稍稍向高场移动了 0.03ppm, 而直接与钴原子相连的轴向烷基上的 α-H 则向高场移动了 0.05ppm。这说明在水合烷基钴胍中的 H₂O 配体被精胺盐酸盐长链末端的 NH₂

基团取代后, 烷基上的 α-C 原子与钴原子之间的电子云密度有所增加。

由于一维核磁图谱不能完全指认, 我们还测定了二维 H-H COSY 图谱(图 2), 由相邻质子的偶合作用, 可对形成金属轮烷后穿入 CB[6] 的精胺质子作出部分归属。图中标 * 号的峰是未配位的水合甲基钴胍的信号峰, 标' 号的峰是类轮烷的峰, 未标 * 号和' 号的峰是金属轮烷的峰。

这样的取代和配位反应在 UV-vis 光谱中也能观察到: 原来水合甲基钴胍的水溶液在 384 和 441nm 处有两个吸收峰。当加入类轮烷 3 的水溶液之后, 随着类轮烷浓度的增加, 384nm 处的吸收峰强度增加而 441nm 处的吸收峰强度减小至最后消失, 而且整体吸收发生蓝移, 即向短波方向分别移动至 375nm 和 433nm。这说明在水合烷基钴胍中的配体 H₂O 被 NH₂ 取代之后, 由于 N 原子的给电子能力较强, 致使 Co-C 电荷转移能增大, 所以谱峰蓝移, 这与 NMR 的结果是一致的。通过 UV-vis 光谱不仅可以定性观察到配位反应的发生, 而且可以定量测定该反应的平衡性质和热力学常数^[17]。对于 CB[6] 和 Sp 经自组装形成类轮烷后与水合甲基钴胍在水溶液中进行的配位反应: pseudorotaxane + 2CH₃Co(Hdmg)₂H₂O $\xrightleftharpoons{K_T}$ metallo-rotaxane + 2H₂O 可先求出各个反应温度的平衡常数 K(T) (278K: 1.88 × 10³; 283 K: 1.68 × 10³; 288K: 1.36 × 10³; 293K: 1.16 × 10³; 298K: 1.02 × 10³; 303K: 8.78 × 10²), 再以 Rln K ~ 1/T 作图, 所得到的反应焓变为 -21.6kJ · mol⁻¹, 熵变为 -14.8J · mol⁻¹ · K⁻¹。显然, 形成金属轮烷是放热反应, 温度越低越有利于金属轮烷的生成。但我们未能在低温溶液中分离出金属轮烷。为了研究影响金属轮烷生成的因素, 我们通过改变反应物的浓度配比来观察 500M ¹H NMR 谱中甲基钴胍的轴向甲基峰面积的比值(见图 3), 并得到了定量结果(见表 1)。

由此可见, 同一浓度配比的溶液体系中, 甲基峰面积比值随温度的升高而降低, 即温度越高则生成的金属轮烷越少, 这与我们计算出的反应焓变数据 ΔH < 0 是一致的。而同一温度下的溶液体系中, 甲基峰面积比值随摩尔浓度比值的升高而增加, 即浓度比值越大则生成的金属轮烷越多。不仅如此, 比较降低温度和增加浓度比值对于生成金属轮烷的影响, 我们发现增加浓度比值的促进作用更为显著。这

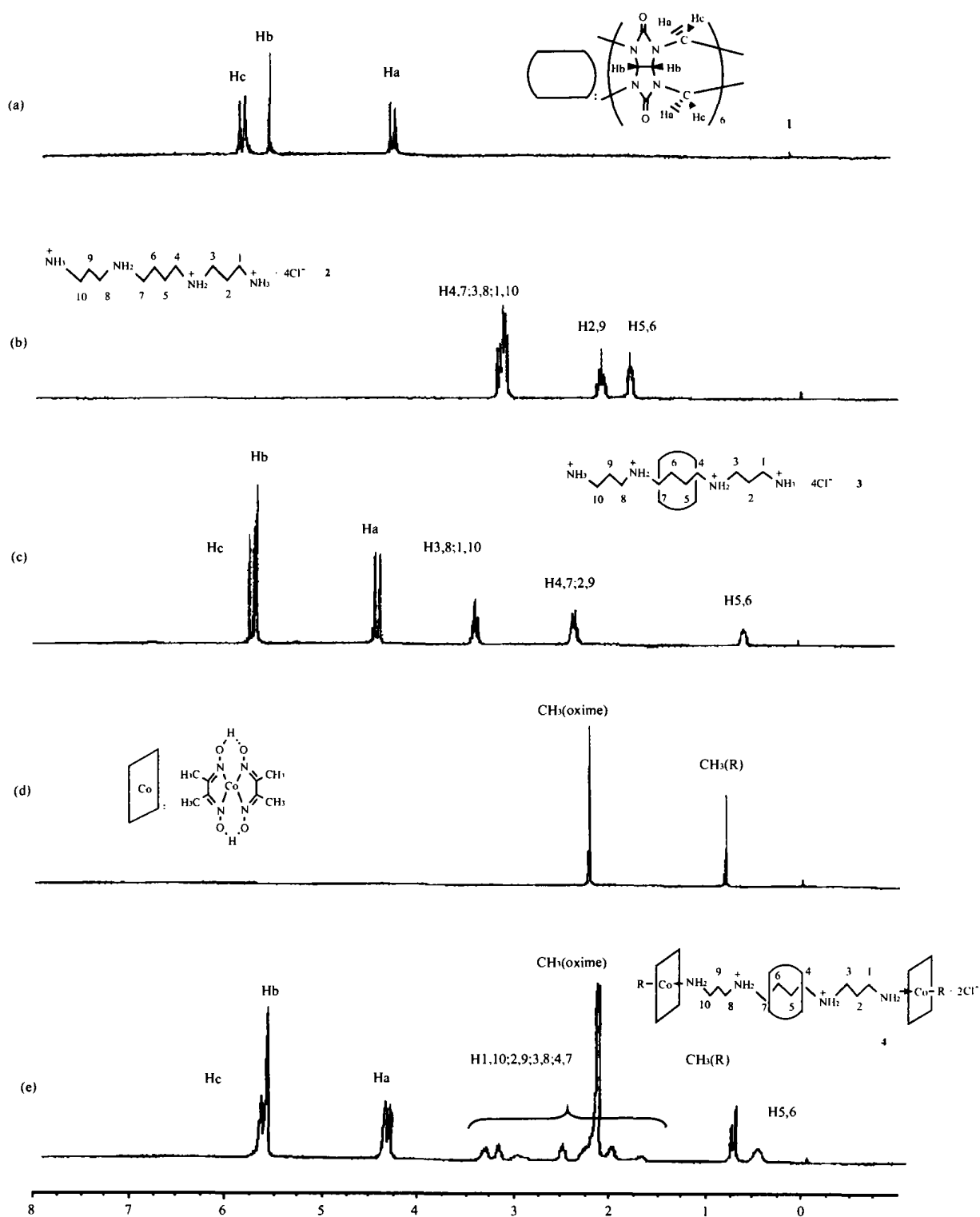
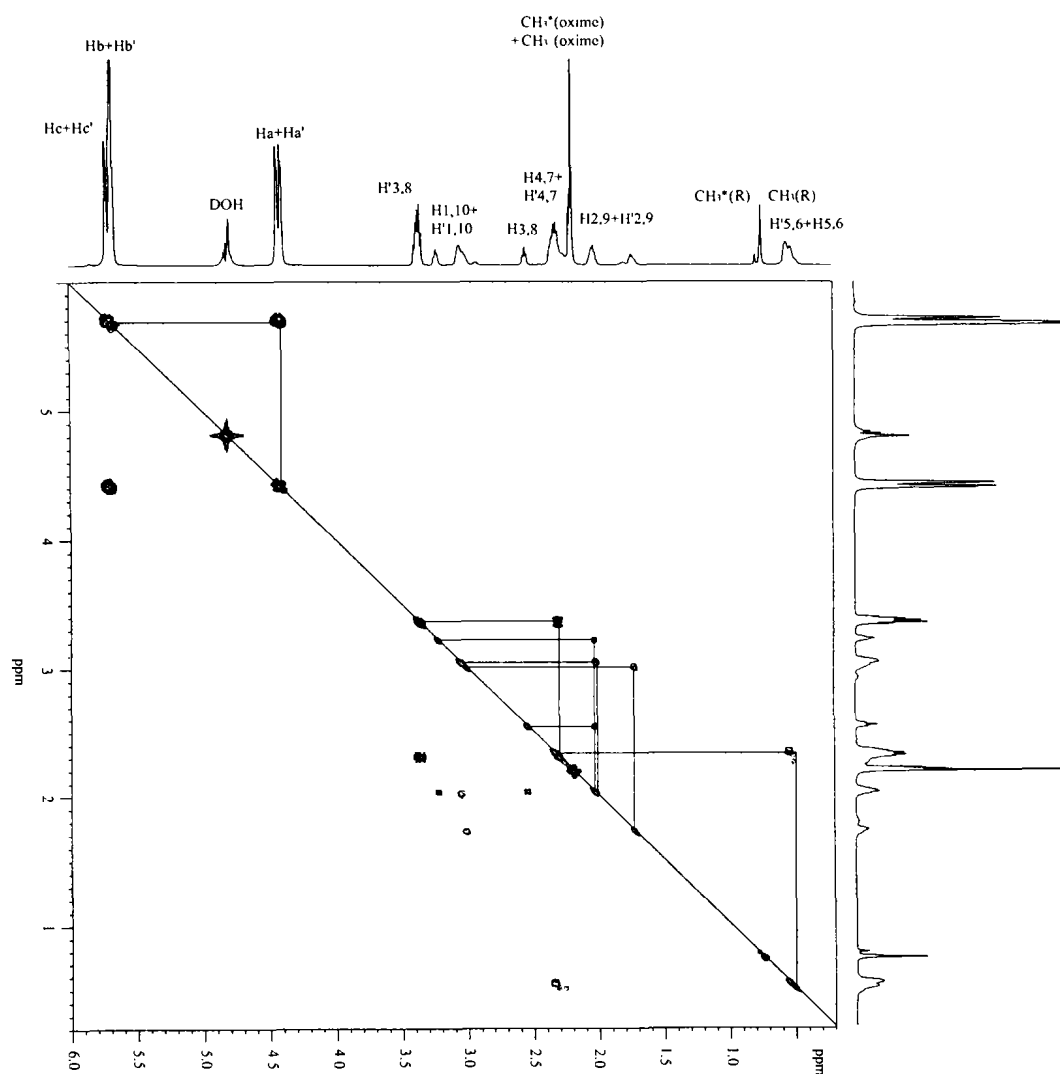


图1 金属轮烷, 类轮烷及其组成部分的一维氢核磁图谱

Fig. 1 ^1H NMR spectra of (a) Cucurbituril 1; CB[6] (b) Spermine tetrahydrochloride 2; (c) Pseudorotaxane 3; (d) Aqua(methyl) cobaloxime; (e) Rotaxane 4

表 1 500M ^1H NMR 谱中甲基钴胍的轴向甲基峰面积的比值 $\text{CH}_3:\text{CH}_3'$ Table 1 Ratio of Peak Area of Methyl in Aqua(Methyl) Cobaloxime($\text{CH}_3:\text{CH}_3'$) from 500M ^1H NMR Spectra

rotaxane-like : hydrated alkyl cobaloxime (the ratio of mole concentration)	the ratio of peak area of ^1H NMR spectra for $\text{CH}_3:\text{CH}_3'$				
	278K	283K	293K	303K	313K
1: 2	0.25	0.24	0.23	0.22	0.21
4: 1	6.5	5.7	5.0	4.2	3.5

图 2 类轮烷与水合甲基钴胍在 D_2O 中的二维 H-H COSY 图谱Fig. 2 H-H 2D COSY of Pseudorotaxane and Aqua(methyl)cobaloxime in D_2O

The assigned * peaks are the signals of uncoordinated aqua(methyl) cobaloxime.

The assigned ' peaks are the signals of pseudorotaxane. The assigned peaks without

* and ' are the signals of metallo-rotaxane.

为进一步分离提纯金属轮烷提供了有用的信息。

类似地, 我们对于其它含有不同水合烷基钴胍作为 stopper 的金属轮烷也进行了 ^1H NMR 研究, 发现其烷基 $\alpha\text{-H}$ 的化学位移向高场移动 0.05 ~ 0.15

ppm ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\Delta\delta = 0.05\text{ppm}$; $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 0.14ppm; $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 0.15ppm; $i\text{-C}_4\text{H}_9$, 0.12ppm; PhCH_2 , 0.15ppm), 其它烷基 $\alpha\text{-H}$ 的化学位移变化较大的原因可能是随着碳链的增长, 烷基给电子能力随之增强^[18], 因

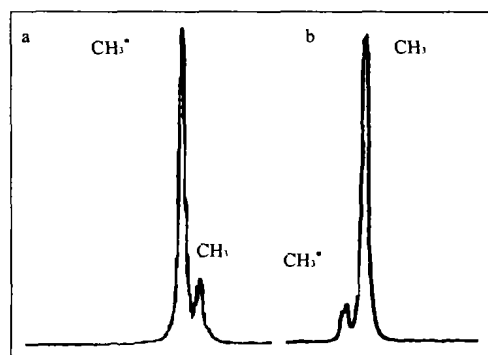


图3 278K 时在不同浓度配比下反应体系中甲基钴胍的轴向甲基信号对比图 a: 1: 2, b: 4: 1

Fig. 3 Signals of the axial methyl in (methyl)cobaloxime of reaction system with different concentration proportion at 278K a: 1: 2; b: 4: 1

CH_3^* and CH_3 represent the methyl in uncoordinated aqua(methyl) cobaloxime and coordinated (methyl) cobaloxime respectively.

而使屏蔽作用加强, 导致向高场移动更加明显。

另外, 我们也研究了该金属轮烷的电喷雾质谱。仍以烷基为甲基为例, 从图4中我们可以看出有以下几个物种存在: $m/e = 904$ 是完整的金属轮烷的峰; $m/e = 752$ 是金属轮烷失去一个 stopper 之后的峰; $m/e = 600.5$ 是类轮烷3的峰。由此可见类轮烷 $\text{CB}[6]/\text{sp}$ 在溶液中是稳定的, 而金属轮烷在电喷雾质谱条件下可能失去其一部分 stopper。这些物种都带两个正电荷。除此之外, 其它峰都来自于钴配合物。

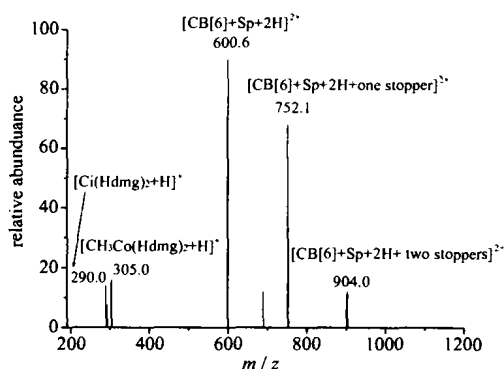


图4 金属轮烷在水中的 ESI-MS 谱

Fig. 4 ESI-MS Spectrum of metallo-rotaxane in aqua-solution

综上所述, 我们发现了在水溶液中通过自组装而形成的一种新型金属轮烷, 它最显著的特点是以金属有机化合物作为 stopper。它们很可能具有光、电、磁等方面的性质, 对于此种新型金属轮烷的性质还在进一步研究中。

参 考 文 献

- [1] CHEN Hui-Lan(陈慧兰) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, *17*(1), 1.
- [2] Balzani V., Gomez-Lopez M., Stoddart J. F. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 405.
- [3] Sauvage J. P. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 611.
- [4] Ogino H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1303.
- [5] Macartney D. H., Waddling C. A. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5912.
- [6] Mock W. L., Shih N.-Y. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 4440.
- [7] Whang D., Jeon Y. M., Heo J. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11333.
- [8] Whang D., Kim K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 451.
- [9] Lee E., Heo J., Kim K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*(15), 2699.
- [10] Whang D., Park K. M., Heo J. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4899.
- [11] Roh S. G., Park K. M., Park G. J. et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*(5), 638.
- [12] Mock W. L., Pierpont J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1509.
- [13] Jun S. I., Lee J. W., Sakamoto S. et al *Tetrahedron Letters*, **2000**, *41*, 471.
- [14] Bresciani-Pahor N., Forcolin M., Marzilli L. G. et al *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 631.
- [15] Kim J., Jung I.-S., Kim S.-Y. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 540.
- [16] Schrauzer G. N., Windgassen R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 3738.
- [17] CHEN Ying(陈 瑛), CHEN Hui-Lan(陈慧兰), Gu Yin(顾 寅) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, *15*(4), 513.
- [18] Branch G. E. K., Calvin M. *The Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall: New York, **1941**, p202.

Characterization and Coordination Equilibrium Study on the Self-Assembly System of a New Metallo-Rotaxane

HE Xu-Yang LI Jing GAO Yan CHEN Hui-Lan*

(Department of Chemistry and State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Rotaxane is a kind of interesting supramolecular assemblies that consists of a macrocyclic wheel, a threading molecular axle and two attached stoppers. Mostly, the stoppers are organic groups with big hindrance to prevent the components of a rotaxane from disassembly.

In this study, we report a new metallo-rotaxane(s) at which spermine tetrahydrochloride (Sp) threaded the cucurbituril, which is a highly symmetrical cage compound with an exceptional capacity to encapsulate alkylammonium ions, and different kinds of aqua(alkyl)cobaloximes ($\text{RCo}(\text{Hdmg})_2\text{H}_2\text{O}$) as the two stoppers. The rotaxanes were characterized by ^1H NMR and ESI-MS analyses. It is interesting to note that chemical shifts of Sp and cobaloxime are mostly moving to upfield after forming rotaxane. The assignment of Sp in rotaxane was based on the 2D COSY study. The ESI-MS spectrum for R = methyl showed that the peak $m/e = 904$ is the whole metallo-rotaxane with two positive charges.

Furthermore, we determined the equilibrium constants $K(T)$ and thermodynamic parameters in aqueous solution between the pseudorotaxane and aqua(methyl)cobaloxime by UV/Vis spectroscopy. The $K(T)$, at different temperatures are: 1.88×10^3 (278K); 1.68×10^3 (283K); 1.36×10^3 (288K); 1.16×10^3 (293K); 1.02×10^3 (298K); 8.78×10^2 (303K), respectively. And from the plot of $R\ln K$ against $1/T$, we can calculate the changes of the enthalpy ($\Delta H = -21.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and the entropy ($\Delta S = -14.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) for the coordinative reaction.

In short, we have shown a new self-assemble metallo-rotaxane in aqueous solution whose most remarkable character is using coordinative compounds as stoppers that includes metal-carbon bond. Such rotaxanes might have interesting optical, electrical or catalytic properties and further investigations are in progress.

Keywords: metallo-rotaxane cucurbituril alkylcobaloxime self-assembly coordination equilibrium