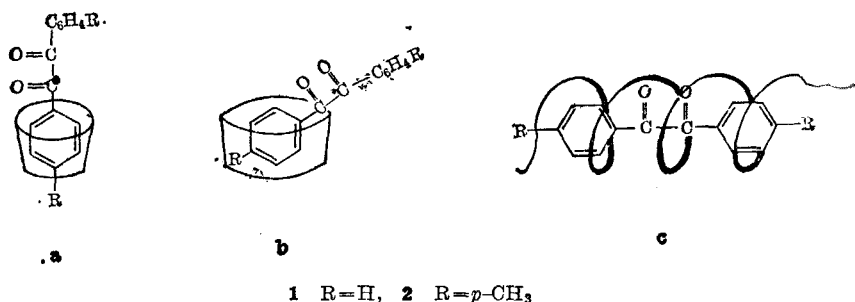
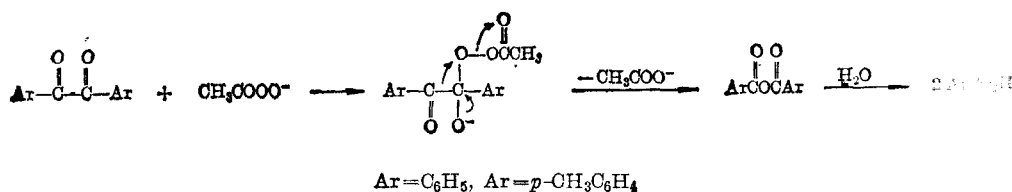


环糊精和糖淀粉衍生物与 1, 2-二酮的选择结合及其氧化断裂反应的调节作用

惠永正* 盖永华 程贤恩

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

环糊精(CD)与糖淀粉都有相同的 α -1, 4 糖苷键, 近来以它们为宿主的研究日益广泛^[1]。它们的不同之处在于 CD 具有固定的内穴, 尺寸随构成的葡萄糖残基数而变^[2], 而糖淀粉则在包结过程中才发生构象变化, 从无规线团或由线团连结的疏松螺旋变为间断螺旋的大分子^[3], 因此所形成的络合物比较松散, 疏水受体整体能进入糖淀粉螺旋的内穴。



在碱性水溶液中过氧化物使 1, 2-二酮(**1** 和 **2**) 发生氧化断裂反应, 生成对应的苯甲酸。本文报道 CD 和水溶性糖淀粉衍生物对该反应的影响, 得到受体-宿主不同包结型式的一些结果。

环糊精系 Sigma 公司产品, 使用前未经纯化。羧甲基钠糖淀粉(CMA, 取代度 0.29, $[M]_n$ 5.20×10^4) 和甲基糖淀粉(MA, 取代度 0.87, $[M]_n$ 1.24×10^4) 参考文献方法制备^[4]。

氧化断裂反应简述如下: 在紫外比色皿中加入宿主的碳酸氢钠缓冲液(pH 10.56, 离子强度 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。于 35°C 恒温下, 先注入 $25 \mu\text{L}$ 过氧乙酸水溶液(18%), 再加入 $25 \mu\text{L}$ 受物的乙醇溶液引发反应。用紫外分光光度计检测受物的消失情况来测定断裂反应速率(265 nm , **1**; 275 nm , **2**)。由于催化剂过量, 故假一级反应速度常数 k_{obs} 可以通过吸收度随时间变化求出。

图 1 和图 2 分别表示 **1** 和 **2** 的 k_{obs} 与宿主浓度的关系。由于反应经过酸酐中间体, 受物的二酮部分和进攻试剂都集聚于芳环的附近^[1,2]。因此, 在多数情况下处于包结状态的受体, 使 C—C 键断裂减慢, 亦即显示出抑制的饱和型动力学。

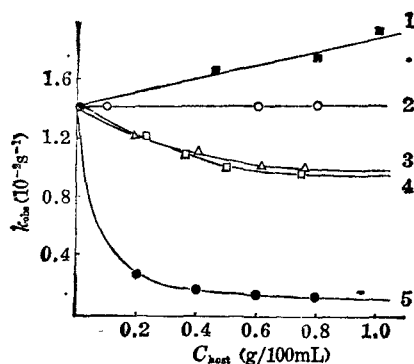


图1 1的氧化断裂反应(35°C)

碳酸氢钠缓冲液, pH10.56, $I=0.20 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,
受物浓度, $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

1— γ -CD, 2—MA, 3— α -CD, 4—CMA, 5— β -CD

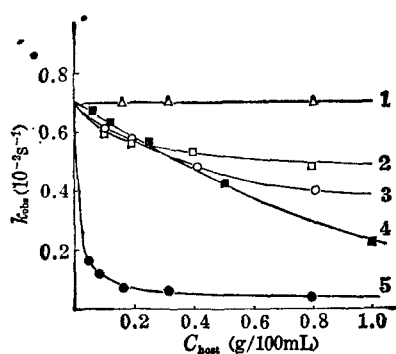


图2 2的氧化断裂反应(35°C)

受物浓度, $4.87 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

其他条件同图1.

1— α -CD, 2—CMA, 3—MA, 4— γ -CD, 5— β -CD

表1 宿主的抑制效应以及受物-宿主络合物的稳定性^{a)}

宿 主	1		2	
	k_c/k_{un}	$K_d (10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	k_c/k_{un}	$K_d (10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$
α -CD	0.53	6.1	b	—
β -CD	0.06	2.9	0.06	0.96
γ -CD	c)	—	0.36	44
CMA	0.16	1.9 102 ^{d)}	0.68	0.24 12.9 ^{d)}
MA	b)	—	0.42	3.49 44.6 ^{d)}

a) k_c 和 K_d 的标准误差 $\pm 10\%$;

b) 宿主对此反应无影响;

c) 宿主对底物的反应为一级动力学催化效应;

d) 为了在同一分子量上比较,同时考虑到6-螺旋糖淀粉最稳定^[9,16],故以糖淀粉6-螺旋的片段的摩尔浓度计算出 K_d .

速率常数 k_c 和解离平衡常数 K_d 可从动力学数据用常规的 Lineweaver-Burk 处理方法求出. k_c/k_{un} 和 K_d 等数据列于表1, k_{un} 系无宿主时的速率常数. 从这里可看出, 随所用的 OD 和受物的不同, k_c 和 K_d 有明显的差别. 受物进入 OD 内穴的方式可能有(a)和(b)两种. 加入 α -CD 使 1 的速率常数减小, 而对 2 没有影响, 表明只有方式(b)对反应性的调节有效. 因为按方式(a), 围绕反应中心的环境对于 1 和 2 是一样的. 若增加内穴尺寸, β -CD 同样可使 2 的反应减慢. 但对于 γ -CD, 这样的抑制作用就降低了, 这可归因于内穴尺寸太大使宿主和受物的匹配不佳.

很有兴趣的是, 对于 γ -CD 和 1 的体系, 宿主对反应有催化效应. 这个不寻常的结果可解释为大的内穴尺寸能容纳拥挤的羧酸酐中间体, 有利的熵贡献使反应得到加速.

另一方面, 当受物被糖淀粉衍生物包结时, 不但芳香环部分, 而且很可能包括二羧基部分的整个分子都进入螺旋内穴. 这时, 受物分子不是如同在 OD 中那样采取折叠构象, 而是取向伸展的构象如方式(c)所示. 这种包结方式已经被包结后的长链受物的物理和化学过程受到抑制的实验结果所证实, 如激发态 Stilbene 的反-顺异构化^[5], 受物的绕曲^[18], 酯水解的邻基参与作用^[14], ω -亲核试剂的分子内进攻^[15]. 但要指出, 包结络合物的稳定性取决于两个因素: 一是受物的疏水程度, 二是糖淀粉螺旋圈之间以及受物与葡萄糖羟基之间氢键的贡献. 可以看到, 2 中的甲基增加了受物的疏水性, 因而增加了络合物的稳定性. 虽然, CMA 是一聚电

解质,但在一定的离子强度下,可以如同 MA 一样看作中性大分子.研究所用的 CMA 取代度远低于 MA, 因此其络合物的稳定性也随之增加.就 **2** 的 K_a 值而言, MA 是 CMA 的 3.5 倍.我们在实验中没有发现 MA-**1** 体系可形成包结络合物,这可能是由受物疏水性对氢键和宿主取代度太高这两个不利的因素造成的.

通常,6-螺旋糖淀粉是最稳定的,但以非共价键为驱动力的螺旋包结络合物可能以不同形式处于动态平衡之中,即螺旋包结络合物相对于 OD 而言是较为松散的.因此,虽然糖淀粉衍生物也能抑制二酮的氧化断裂反应,但效率却低于 OD.

参 考 文 献

- [1] 惠永正,顾建华,化学学报,1981, 39, 309.
- [2] Hui, Y.; Chen, X.; Jiang, X., *Scientia Sinica (Eng. Edn.)* Ser. B, **1982**, 25, 698.
- [3] Hui, Y.; Wang, S.; Jiang, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 347.
- [4] Hui, Y.; Winkle, J. R.; Whitten, D. G., *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 23.
- [5] Hui, Y.; Wang, S.; Shen, Y.; Jiang, X., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1347.
- [6] Chenevert, R.; Voyer, N., *Tetrahedron Lett.* **1985**, 25, 5007.
- [7] Chenevert, R.; Ampleman, G., *Chem. Lett.* **1985**, 1489.
- [8] Suddaby, B. R.; Dominey, R. N.; Hui, Y.; Whitten, D. G., *Can. J. Chem.*, **1985**, 63, 1315.
- [9] Bender, M. L.; Komiyama, M., "*Cyclodextrin Chemistry*", Springer-Verlag, Berlin, **1978**.
- [10] 血浆代用品研究协作组,化学学报,1978, 36, 49.
- [11] Hay, G. W.; Lewis, B. A.; Smith, F., "*Methods in Carbohydrate Chemistry*" ed. by Whistler, R. L., Academic Press, London, **1964**.
- [12] Sawaki, Y.; Foote, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6292.
- [13] Jiang, X.; Hui, Y.; Fan, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3839.
- [14] Chen, X.; Hui, Y.; Gu, J.; Jiang, X., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1, 71.
- [15] Jiang, X.; Fan, W.; Hui, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7202.
- [16] Griffiths, D. W.; Bender, M. L., "*Advance in Catalysis*", Vol. 23, ed. by Fley, D. D.; Pines, H., Academic Press, B., Academic, New York, **1973**, p. 209.

Reactivity of Oxidative Cleavage of 1, 2-Diketones Mediated by Selective Binding of Cyclodextrins and Derivatives of Amylose

Hui Yong-Zheng* Gai Yong-Hua Chen Xian-En

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

The effects of cyclodextrins and water soluble derivatives of amylose on the oxidative cleavage reaction of 1, 2-diketones have been studied. We have got some insights of different inclusion patterns of substrate in terms of host. In the case of CD, it was found that the stability of inclusion complex depends on the fitness of CD. However, when amylose was used as host, the stability of formed helical inclusion complex are determined by both of the degree of substitution of amylose derivative and hydrophobicity of the substrate.